

Das Gesetz der Eisenabscheidung aus Grundwässern / von L. Darapsky.

Contributors

Darapsky, L.
London School of Hygiene and Tropical Medicine

Publication/Creation

Leipzig : F. Leineweber, 1906.

Persistent URL

<https://wellcomecollection.org/works/dxs8exa3>

Provider

London School of Hygiene and Tropical Medicine

License and attribution

This material has been provided by This material has been provided by London School of Hygiene & Tropical Medicine Library & Archives Service. The original may be consulted at London School of Hygiene & Tropical Medicine Library & Archives Service. where the originals may be consulted. Conditions of use: it is possible this item is protected by copyright and/or related rights. You are free to use this item in any way that is permitted by the copyright and related rights legislation that applies to your use. For other uses you need to obtain permission from the rights-holder(s).



Wellcome Collection
183 Euston Road
London NW1 2BE UK
T +44 (0)20 7611 8722
E library@wellcomecollection.org
<https://wellcomecollection.org>

Don. 5030

PRESENTED BY
PROF. Q. W. F. NUTTALL

(D)

Deseniss & Jacobi Aktiengesellschaft, Hamburg.

2

SE

P. 13350

Das

Sm. 800

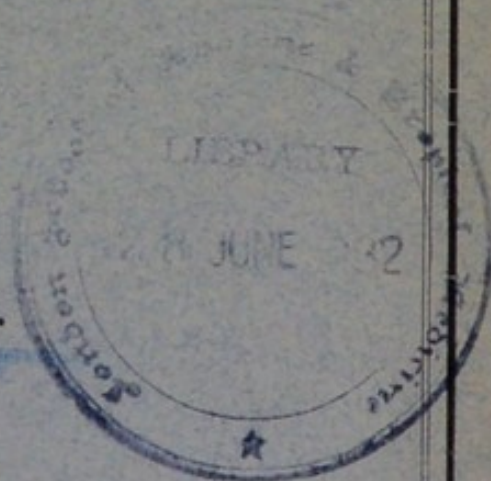
Wittl. 4462

Gesetz der Eisenabscheidung

aus Grundwässern.

Von

L. Darapsky.



Leipzig,
Verlag von F. Leineweber.
1906.

Sonderabdruck
aus der hygienischen und gesundheitstechnischen Zeitschrift
„Gesundheit“.

Herausgegeben von

J. Brix,

Professor an der Kgl. Technischen Hochschule in Berlin
Charlottenburg, Goethestr. 69.

Deseniss & Jacobi Aktiengesellschaft, **Hamburg.**

Das
Gesetz der Eisenabscheidung
aus Grundwässern.

Von
L. Darapsky.



Leipzig,
Verlag von F. Leineweber.
1906.

Sonderabdruck

aus der hygienischen und gesundheitstechnischen Zeitschrift

„Gesundheit“. Jahrg. 1906. Nr. 13—14.

A. Physikalisches.

1. Anknüpfung.

Es ist in einer früheren Abhandlung¹⁾ gezeigt worden, dass zur Abscheidung des Eisens aus Grundwässern, die solches in beträchtlicher Menge führen und beim Stehen an der Luft grösstenteils absetzen, ein Überschuss an Luft bezw. Sauerstoff erforderlich ist, der aber nur in Wirksamkeit tritt, wenn er dem Wasser innig beigemischt zugleich mit diesem ein katalytisch das Eisen zurückhaltendes Filter passiert. Das dort abgeleitete Gesetz besagt, dass die für gleiche Eisenmengen aufzuwendende Filtrationszeit sich umgekehrt wie die relative Luftmenge verhält. Bei der Schwierigkeit indessen natürliche Wässer frisch zu verarbeiten, bei der Verschiedenheit, welche sie oft auch bei gleichem Eisengehalt in ihrem Verhalten zeigen und der Ungewissheit, die hieraus für die Vorausberechnung bestimmter Filtereinrichtungen nach der von Deseniss & Jacobi eingeführten Methode sich ergibt, erschien es erwünscht, die früheren Befunde durch den Vergleich mit künstlichen Lösungen zu stützen, bei denen jede beliebige Konzentration eingehalten werden konnte.

Die Versuchsanordnung war im Wesentlichen die gleiche, wie früher beschrieben²⁾. Nur beschränkt sich die Mehrzahl der diesmal mitzuteilenden Versuche auf das volumetrisch gleiche Verhältnis von Wasser und Luft, das immer vorauszusetzen ist, wo nichts anderes

¹⁾ Enteisung von Grundwasser (Gesundheit 1904) Sonderabzug S. 89.

²⁾ a. a. O. S. 32.

angegeben wird. Die Dimensionen der 3 benutzten Filterzylinder sind die folgenden:

Filterdurchmesser	80	111	152 mm
Filterquerschnitt	0,00503	0,00963	0,01815 qm
nutzbare Gesamthöhe	605	605	765 mm
voller Filterinhalt	3,0	5,8	13,3 l
Filterhöhe für 1 l Inhalt	198,9	103,3	55,4 mm

Der Inhalt war durch höheres oder geringeres Anfüllen mit Sand gegeben, dessen Korngrösse je nachdem auf $\frac{1}{2}$, 1 und 2 mm eingestellt worden war. Da aber solche Körner selbst bei sorgfältigstem Absieben nie vollkommen rund ausfallen konnten, sind für einzelne Versuche Glasperlen zu Hülfe genommen, die allen Ansprüchen eines durchaus gleichförmigen und an sich unangreifbaren Filtermaterials entsprachen.

Die Herstellung der zu behandelnden Lösung geschah zumeist mit Eisenoxydulcarbonat, aus ferrum hydrog. reductum durch Zuleiten von Kohlensäure. Das Wasser selbst war das nach derselben Kontaktmethode von Eisen im Grossen befreite aus dem Fabrikbrunnen von Deseniss & Jacobi, auf dessen Rohwasser sich die meisten früheren Versuche beziehen. Das Reinwasser blieb dauernd klar bei einem Gehalt von 0,1—0,2 mgr/l und zeigte oft noch weniger. Sein Verhalten kommt darum noch keineswegs dem von reinem destilliertem Wasser gleich oder auch nur nahe, wie des weiteren ausführlich zu begründen sein wird. Aber wer vermöchte absolut reines Wasser in den erforderlichen Mengen aufzubringen, wo selbst die geringste Unreinheit wahrscheinlich ebenso verhängnisvoll wirkt, wie bei der elektrischen Leitfähigkeit!

2. Das Grundgesetz.

Die fortlaufende Bezeichnung der Versuchsreihen mit grossen Buchstaben erlaubt gelegentlich auf die mit römischen Zahlen ausgezeichneten Tabellen der früheren Abhandlung zurückzugreifen.

Es bedeutet darin:

Q die minutliche Wassermenge in Litern, der so-

- weit nicht anders bemerkt ein gleich grosses Luftvolumen entspricht,
 σ der Eisengehalt in mgr Eisen pro Liter,
 R der nach dem Filtrieren gelöst verbleibende Eisenrest,
 φ das Verhältnis des Filterraumes zur Wassermenge bzw. wie oft der Filterinhalt sich innerhalb einer Minute erneuert (Kontaktzeit),
 A eine Konstante, welche eine direkte Beziehung zwischen σ und R vermittelt und sich in folgender Weise ableitet.

Nach dem Grundgesetz der chemischen Kinetik¹⁾ ist nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Moment proportional der noch unzersetzten (also gelösten Eisen-)menge oder der Konzentration der Lösung. Allgemein gilt sonach

$$\frac{dm}{d\varphi} = k (\sigma - m)$$

worin $m = \sigma - R$ und k eine Konstante (Geschwindigkeitskoeffizient), also

$$\frac{dm}{\sigma - m} = k d\varphi$$

$$\int \frac{dm}{\sigma - m} = k\varphi$$

ergibt integriert — $\ln (\sigma - m) = k\varphi + c$

Für $m = 0$

$$\varphi = 0 \text{ wird } - \ln \sigma = c$$

Hieraus ergibt sich $\ln \sigma - \ln (\sigma - m) = k\varphi$

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma - m} = k\varphi$$

$$\frac{\sigma}{R} = e^{k\varphi}$$

$$R = \sigma e^{-k\varphi}$$

Setzt man $e^{-k} = A$, so besteht das einfache Verhältnis

$$R = \sigma A^\varphi$$

Die Bedeutung von k wird klar, wenn man $m = R$ nimmt oder $\frac{\sigma}{2} = m = R$

¹⁾ Vergl. W. Nernst, Theoretische Chemie. Vierte Aufl. S. 534.
 W. Ostwald, Grundriss d. allg. Chemie. Zweite Aufl. S. 2.

$$\ln \sigma : \frac{\sigma}{2} = \ln 2 = k\varphi$$

$$k = \frac{\ln 2}{\varphi} = \frac{0.69315}{\varphi}$$

d. h. k ist gleich rund $7/10$ der inversen Zeit, deren es bedarf, um σ auf $\frac{\sigma}{2}$ zu bringen, also die Hälfte des gelösten Eisensalzes abzuscheiden.

Greifbarer ausgedrückt gibt A den Teil des ursprünglichen Eisengehaltes, welcher nach Verlauf der Zeiteinheit des Filterkontaktes noch in Lösung verbleibt, derart, dass in jedem folgenden Zeitabschnitt derselbe Teil des jeweiligen Eisenrestes gelöst bleibt. Ob und inwieweit sich A konstant erweist, kann nur die Erfahrung lehren, die in den nachstehenden Tabellen niedergelegt ist.

Tabelle A.

Lösung von Eisenoxydulcarbonat.

$\frac{1}{2}$ mm Korn, Filter 80 mm Durchm. 1,5 Ltr. Inhalt.					
Nr.	Q	φ	σ	R	A
1	0,45	3,3	6,0	1,3	0,617
2	"	"	11,9	5,3	0,782
3	"	"	20,8	9,1	0,778
4	0,75	2	5,0	2,1	0,633
5	"	"	11,6	7,4	0,798
6	"	"	13,1	8,0	0,782
7	"	"	20,2	13,9	0,832
8	1,50	1	6,3	4,1	0,650
9	"	"	12,5	9,0	0,720
10	"	"	19,9	14,4	0,724
Filter 80 mm Durchm. 3 Ltr. Inhalt.					
11	0,45	6,6	4,5	0,7	0,532
12	"	"	9,3	1,6	0,766
13	"	"	1,91	8,3	0,876
14	0,75	4	4,9	1,1	0,688
15	"	"	9,6	3,9	0,799
16	"	"	20,8	12,2	0,875
17	1,50	2	4,5	2,3	0,714
18	"	"	7,8	4,2	0,734
19	"	"	20,9	15,5	0,860

Tabelle B.

Lösung von Eisenoxydulcarbonat

¹ / ₂ mm Korn, Filter 152 mm Durchm., 3 Ltr. Inhalt.					
Nr.	Q	φ	σ	R	A
1	0,75	1	4,9	1,1	0,688
2	"	"	9,0	2,7	0,740
3	"	"	20,9	9,9	0,829
4	1,50	2	3,8	1,7	0,669
5	"	"	6,4	3,8	0,771
6	"	"	14,0	9,3	0,812
Filter 152 mm Durchm., 6 Ltr. Inhalt.					
7	0,17	25,3	11,0	0,13	0,871
8	0,43	14	1,9	0,04	0,757
9	"	"	8,0	0,08	0,720
10	"	"	25,0	4,8	0,891
11	0,75	8	2,5	0,08	0,650
12	"	"	4,9	0,10	0,610
13	"	"	9,3	0,68	0,721
14	1,20	5	11,1	3,8	0,808
15	1,50	4	4,1	0,40	0,558
16	"	"	20,0	8,8	0,795
17	"	"	24,6	9,8	0,794
Filter 152 mm Durchm., 12 Ltr. Inhalt.					
18	0,86	13,6	21,7	0,34	
19	1,50	8	23,8	3,1	

Danach ist A weit entfernt von einem unveränderlichen Wert; es zeigt sich indessen, dass es mit σ selbst wächst. Die kleinen gegenteiligen Schwankungen dürften zufälliger Art sein. Unverkennbar ist daneben die Tatsache, dass die Eisenabscheidung ausschliesslich von der Kontaktzeit φ abhängt, nicht von der Filtergrösse. Man vergl. zu diesem Zweck Tab. A 4—7 mit 17—19 und Tab. B 4—6. Dass das Herabbringen eines Eisenwassers auf beliebige Reinheit aber nur Sache des Filterkontaktes ist, bedarf an sich keines weiteren Beweises. Es bleibt nur die Modalität des Vorganges zu ergründen.

Nach einer weitverbreiteten Annahme soll der Eisengehalt der Grundwässer wesentlich in Form von Carbonat vorliegen. Es erschien von Interesse daneben

das Verhalten eines Eisensalzes kennen zu lernen, das wie das schwefelsaure Eisenoxydulammonium wegen seiner geringen Neigung zur Oxydation in Lösung unter dem Namen Mohr'sches Salz dem Analytiker wohlbekannt ist. Leicht rein zu erhalten lässt es sich auch leicht in scharf bestimmter Dosis zumessen.

Tabelle C.

Lösung von Mohr'schem Salz.

$\frac{1}{2}$ mm Korn, Filter 111 mm Durchm., 3 Ltr. Inhalt.					
Nr.	Q	φ	σ	R	A
1	0,92	3,25	3,62	0,17	0,353
2	"	"	10,00	0,80	0,459
3	"	"	20,41	1,78	0,472
4	1,50	2	5,06	0,69	0,370
5	"	"	10,35	1,58	0,391
6	"	"	20,41	7,00	0,585
Filter 152 mm Durchm., 6 Ltr. Inhalt.					
7	0,40	15	10	0,04	0,692
8	"	"	20	0,21	0,756
9	0,75	8	5	0,04	0,547
10	"	"	10	0,11	0,569
11	"	"	20	1,28	0,709
12	1,50	4	5	0,30	0,441
13	"	"	10	0,44	0,458
14	"	"	20	5,6	0,727

Aus der in sich gut übereinstimmenden Reihe No. 7—14 ergibt sich im Mittel für

$$\begin{aligned} \sigma = 5 & \quad A = 0,494 \\ \sigma = 10 & \quad \text{"} = 0,573 \\ \sigma = 20 & \quad \text{"} = 0,731. \end{aligned}$$

Der Vergleich mit Tab. A und B zeigt, dass das schwefelsaure Eisenoxydulammonium unter den gleichen Umständen weit leichter sich zersetzt als das Carbonat. Besagt doch $A = 0,494$ für $\sigma = 5$ dass eine Filterkontaktzeit von 1 Minute genügt, um den Eisenrest auf rund den 0,5 Teil von 5 mgr zu reduzieren oder auf 2,5 mgr, 2 Minuten auf $2,5 \cdot 0,5 = 1,25$, 3 Minuten auf $1,25 : 0,5 = 0,63$ usw. während für das Carbonat rund

$$\begin{aligned} \text{in 1 Minute} & \quad 5 \cdot 0,6 = 3,0 \text{ mgr} \\ \text{" 2} & \quad \text{"} \quad 3 \cdot 0,6 = 1,8 \text{ " } \\ \text{" 3} & \quad \text{"} \quad 1,8 \cdot 0,6 = 1,1 \text{ " zu setzen} \end{aligned}$$

wäre. Aus Alkohol krystallisierter Eisenvitriol steht auffallender Weise in dieser Hinsicht dem Carbonat nahe, wie Tab. D lehrt.

Tabelle D.

Lösung von Eisenvitriol.

$\frac{1}{2}$ mm Korn, Filter 152 mm Durchm., 6 Ltr. Inhalt.

Nr.	Q	φ	σ	R	A
1	0,75	8	5,4	0,11	0,613
2	"	"	10,4	0,34	0,650
3	"	"	21,3	2,5	0,764
4	1,50	4	4,8	0,85	0,650
5	"	"	10,3	1,38	0,603
6	"	"	19,3	6,0	0,747

Um indessen eine breitere Unterlage für weitere Entwicklungen zu gewinnen, sollen zunächst Versuche mit 1 mm Korn folgen.

Tabelle E.

Lösung von Eisenoxydulcarbonat.

1 mm Korn, Filter 152 mm Durchm., 3 Ltr. Inhalt.

Nr.	Q	φ	σ	R	A
1	0,46	6,5	4,27	0,30	0,667
2	"	"	9,37	0,61	0,661
3	0,92	3,25	4,90	0,78	0,515
4	"	"	10,71	3,21	0,687
5	"	"	13,4	3,14	0,641
6	1,50	2	4,7	0,83	0,421
7	"	"	10,2	6,38	0,792
8	"	"	14,0	5,90	0,645
9	3,00	1	5,21	3,23	0,620
10	"	"	11,3	7,71	0,682
11	"	"	14,71	10,53	0,722

Filter 152 mm Durchm., 6 Ltr. Inhalt.

12	0,46	13	10,0	0,28	0,760
13	0,92	6,5	4,76	0,38	0,678
14	"	"	9,09	0,48	0,636
15	"	"	15,7	2,37	0,748
16	1,50	4	4,55	0,55	0,590
17	"	"	8,57	1,03	0,589
18	"	"	16,13	5,66	0,769

Ein Vergleich mit Tab. A zeigt geringe Verschiedenheiten für A bei Verwendung von $\frac{1}{2}$ und 1 mm Korn; im Durchschnitt entspricht

$$\begin{array}{lll} \sigma = 5 & A_{\frac{1}{2}} = 0,633 & A_1 = 0,582 \\ \text{„} = 10 & \text{„} = 0,778 & \text{„} = 0,703 \end{array}$$

Anders gestaltet sich der Fall für schwefelsaures Eisendulammonium.

Tabelle F.

Lösung von Mohr'schem Salz.

1 mm Korn, Filter 111 mm Durchm., 3 Ltr. Inhalt.

Nr.	Q	φ	σ	R	A
1	0,50	6	4,63	1,08	0,784
2	„	„	10	0,61	0,628
3	„	„	20	0,88	0,594
4	0,92	3,25	5,03	0,88	0,585
5	„	„	10,34	0,87	0,467
6	„	„	19,23	3,18	0,576
7	1,50	2	5,21	1,86	0,598
8	„	„	10,00	2,75	0,523
9	„	„	20,83	7,88	0,614

Filter 152 mm Durchm., 6 Ltr. Inhalt.

10	0,46	13	9,80	0,21	0,744
11	„	„	20,00	0,34	0,731
12	0,92	6,53	5,56	0,36	0,656
13	„	„	9,70	0,62	0,656
14	„	„	19,23	3,63	0,773
15	1,50	4	5,37	1,34	0,711
16	„	„	10,71	3,12	0,734
17	„	„	20,00	10,02	0,841

Hiernach wächst A bei 1 mm Korn für höhere Eisengehalte weit langsamer als bei $\frac{1}{2}$ mm Korn. Die sonstigen Unstimmigkeiten dürften auf die im Ganzen kleinen Restwerte zurückzuführen sein, bei denen die unvermeidlichen Beobachtungsfehler umso schwerer in's Gewicht fallen.

Um wenigstens ein durchaus gleichförmiges, einwandfreies Filtrationsmaterial festzuhalten, wurden die weiteren Versuche mit Glasperlen angestellt.

Tabelle G.

Lösung von Eisenoxydulcarbonat.

1 mm Glasperlen, Filter 111 mm Dchm., 0,75 Ltr. Inhalt.

Nr.	Q	φ	σ	R	A
1	0,92	0,81	1,21	0,34	0,209
2	"	"	1,23	0,53	0,301
3	1,50	0,5	1,15	0,86	0,557
4	"	"	2,17	1,73	0,643
5	"	"	5,38	3,93	0,533
Filter 111 mm Durchm., 1,5 Ltr. Inhalt.					
6	0,92	1,63	0,55	0,16	0,469
7	"	"	1,07	0,45	0,587
8	1,50	1,00	2,78	1,98	0,711
9	"	"	5,36	5,22	0,975

Tabelle H.

Lösung von Eisenoxydulcarbonat.

2 mm Glasperlen, Filter 152 mm Dchm. 4,7 Ltr. Inhalt.

Nr.	Q	φ	σ	R	A
1	0,46	10,2	1,67	0,61	0,904
2	"	"	4,63	2,33	0,933
3	"	"	8,11	3,06	0,907
4	0,92	5,1	5,90	3,56	0,941
5	"	"	10,00	8,20	0,962
6	"	"	20,00	16,99	0,969
7	1,50	3,1	5,06	3,82	0,913
8	"	"	10,00	8,57	0,951
9	"	"	20,00	18,08	0,966

Tabelle J.

Lösung von Mohr'schem Salz.

2 mm Glasperlen, Filter 152 mm Dchm., 4,7 Ltr. Inhalt

Nr.	Q	φ	σ	R	A
1	0,46	10,2	5,46	2,34	0,920
2	"	"	10,33	3,69	0,910
3	"	"	19,23	8,16	0,923
4	0,92	5,1	5,56	3,49	0,913
5	"	"	10,00	7,21	0,938
6	"	"	220,00	14,71	0,943
7	1,50	3,1	5,05	4,26	0,948
8	"	"	9,37	8,59	0,987
9	"	"	19,23	15,69	0,963

Es zeigt sich sonach, dass bereits bei 2 mm Korngrösse die Kontaktwirkung soweit abgeschwächt ist, dass ähnliche oder gar grössere Korndurchmesser praktisch unausführbar grosse Filter erfordern müssten. Tab. H und J lassen gleichzeitig erkennen, dass die Geschwindigkeit dann von merkbarem Einfluss auf A ist, was ohne Weiteres aus dem vollkommenen Durchdringen von Luft und Wasser bei langsamer Filtration verständlich wird. Graphisch lässt sich das Verhältnis von A zum ursprünglichen Eisengehalt einerseits und zur Filterfeine andererseits durch das nachstehende Diagramm 1 veranschaulichen, das zugleich erkennen lässt, wie der Einfluss der Konzentration mit der Kornfeine zunimmt.

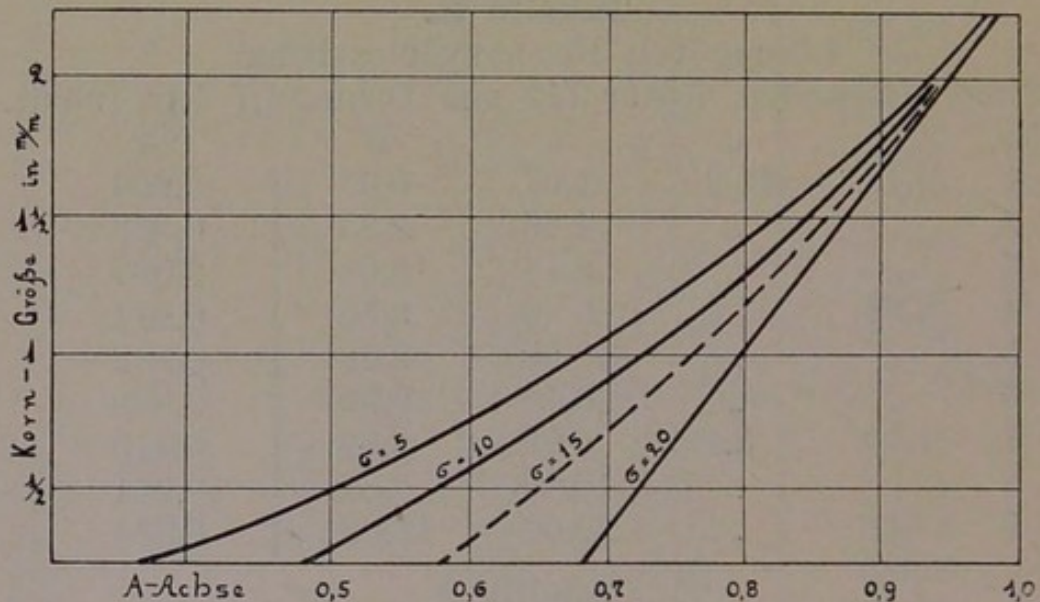


Diagramm 1.

Das Diagramm gibt natürlich nur Mittelwerte. Weshalb sich einzelne Beobachtungen so auffallend von diesen entfernen, kann erst weiter unten auf Grund gewisser chemischer Eigenschaften des Wassers näher beleuchtet werden. Hier ist vorerst noch der Einfluss der Luftmenge klarzustellen, mit welcher nach Früherem¹⁾, abgesehen von Korngrösse und Kontaktzeit die Eisenabscheidung zunimmt. Die dort gegebene Kontaktzeit K, welche erforderlich ist um 1 mgr/l Eisen nieder-

¹⁾ Enteisung von Grundwasser S. 42.

zuschlagen, ist natürlich von der diesmal gewählten Kontaktzeit φ d. i. der Minutenzahl, welche das Wasser im Filter verweilt, durchaus verschieden; ebenso wie der dort betrachtete Parameter $P^1)$ d. i. die zur Umwandlung von 1 mgr/l Eisen erforderliche Zeit in Minuten von A, d. i. dem Prozentsatz des in jeder Minute noch unverwandelt gebliebenen Eisenrestes.

Die Wirkung wechselnder Luftmengen erhellt aus Tab. K, worin mit μ das Verhältnis des Luftvolumens unter atmosphärischer Spannung zum entsprechenden Wasservolumen zu verstehen ist (also verschieden von dem früheren Q/L).

Tabelle K.

Lösung von Eisenoxydulcarbonat.

1 mm Glasperlen, Filter 111 mm Dchm., 2,5 Ltr. Inhalt.

Nr.	Q	L ₀	μ	φ	σ	R	A
1	0,46	0,54	1,2	5,4	3,27	1,67	0,875
2	"	1,20	2,6	"	3,48	1,42	0,852
3	"	1,70	3,7	"	3,14	1,20	0,832
4	"	3,33	7,2	"	3,25	0,90	0,785
5	0,80	0,67	0,8	3,1	4,80	2,92	0,894
6	"	1,20	1,5	"	3,88	2,34	0,820
7	"	"	"	"	4,16	2,24	0,815
8	"	1,87	2,3	"	4,63	2,23	0,813
9	"	2,40	3,0	"	4,17	2,29	0,820
10	"	4,00	5,0	"	3,80	2,01	0,791
11	0,86	0,86	1,0	2,9	13,6	8,82	0,869
12	"	2,15	2,5	"	13,6	8,11	0,847
13	"	3,00	3,5	"	12,8	6,56	0,782
14	1,50	1,50	1,0	1,7	9,9	9,53	0,867
15	"	3,00	2,0	"	12,8	9,32	0,748
16	"	4,27	2,8	"	10,0	7,14	0,738
17	"	1,50	1,0	"	17,8	14,7	0,813
18	"	3,00	2,0	"	26,8	14,0	0,789

Dass ein Mehr an Luft den Eisenrest herabdrückt, ist in allen Fällen unverkennbar. Die Beobachtungszahlen reichen indessen nicht aus, um diesen Gewinn gesetzmässig festzulegen. Da aber die so erzielbare

¹⁾ Enteisung von Grundwasser S. 50 u. 58.

Verbesserung in jedem Fall ausser Verhältnis zu dem Mehraufwand an Arbeit steht, unterblieb der experimentelle Austrag dieses Punktes als für die Praxis der Enteisung belanglos. Es lässt sich leicht verstehen, dass ein grösserer Luftüberschuss in der Tat den Vorgang nicht wesentlich umgestalten, sondern lediglich die kleinsten Wasserpartikeln überhaupt der Oxydation besser zugänglich machen kann: ein Zweck, der weit ausgiebiger und einfacher durch entsprechende Kornfeine oder Filtergeräumigkeit erreicht wird.

Es entsteht nun die Frage, ob und wie weit natürliche Eisenwässer den für künstliche Lösungen gültigen Gesetzen entsprechen. Zum Nachweis wird es genügen, aus den umfänglichen älteren Tabellen einiges herauszugreifen; und zwar für 3 Wässer mit verschieden hohem Eisengehalt, das eine Mal mit $\frac{1}{2}$ mm Sand, das andere Mal mit 1 mm. Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass sämtliche Versuche zur Erprobung und Begründung des vorliegenden Verfahrens von Deseniss & Jacobi A.-G. in dem Versuchslaboratorium dieser Firma durchgeführt worden sind.

Tabelle L.

Mit gleicher Luft- und Wassermenge ($\mu = 1$).

$\frac{1}{2}$ mm Sand, Filter 80 mm Durchm., 3 Ltr. Inhalt.

Nr.	Q	L ₀	φ	σ	R	A
Tab. VIII. Hofbrunnen.						
6	1,00	1,07	3	4,67	2,60	0,823
14	0,75	0,75	4	4,44	1,52	0,764
31	0,60	0,52	5	4,91	1,23	0,758
39	0,45	0,52	6,7	5,30	1,21	0,802

Tab. X. Veddel.

2	1,00	1,43	3	19,9	9,04	0,769
4	0,80	0,86	3,75	19,6	7,89	0,764
9	0,60	0,73	5	22,1	4,34	0,722
14	0,45	0,52	6,7	19,5	3,93	0,787

Tab. XI. Billwärder a. B.

1	0,80	0,90	3,75	8,10	0,15	0,638
7	0,45	0,65	6,7	"	0,08	0,502

Tabelle M.

Mit gleicher Luft- und Wassermenge ($\mu = 1$)

1 mm Sand, Filter 80 mm Durchm., 3 Ltr. Inhalt.						
Nr.	Q	L ₀	φ	σ	R	A
Tab. XII. Hofbrunnen.						
8	1,00	0,94	3	3,40	1,86	0,818
14	0,75	0,75	4	4,25	1,85	0,812
17	0,45	0,55	6,7	3,69	0,66	0,767
Tab. XIV. Veddel.						
1	1,00	1,11	3	20,9	11,03	0,815
5	0,45	0,54	6,7	18,7	5,77	0,838
Tab. 15. Billwärder a. B.						
2	1,50	1,47	2	8,82	5,36	0,780
4	1,00	1,11	3	9,61	3,66	0,726
8	0,60	0,66	4,6	7,70	0,40	0,631

Tabelle N.

Wechselnde Luft- und Wassermengen.

$\frac{1}{2}$ mm Sand, Filter 80 mm Durchm., 3 Ltr. Inhalt.						
Nr.	Q	L ₀	φ	σ	R	A
Tab. VIII. Hofbrunnen.						
9	1,00	2,00	2,00	3	4,67 2,20	0,779
18	0,75	1,67	2	4	4,44 1,51	0,765
20	"	3,00	4	4	4,40 1,04	0,698
22	"	4,30	6	4	4,44 0,47	0,571
34	0,60	1,31	2	5	4,84 0,75	0,689
43	0,45	2,50	5 $\frac{1}{2}$	6,7	4,95 0,26	0,644
Tab. XIV. Veddel.						
7	0,80	1,64	2	3,75	19,0 5,72	0,726
11	0,60	1,27	2	5	22,0 4,32	0,722
19	0,30	0,57	2	10	20,5 0,48	0,687
Tab. XI. Billwärder a. B.						
3	0,80	1,59	2	3,75	8,10 0,21	0,377
5	0,60	1,35	2	5	7,89 0,15	0,453

Tabelle O.

Wechselnde Luft- und Wassermengen.

1 mm Sand, Filter 80 mm Durchm., 3 Ltr. Inhalt.						
Nr.	Q	L ₀	μ	φ	σ	A
Tab. XII. Hofbrunnen.						
18	0,45	0,94	2	6,7	3,69 0,50	0,742
20	"	2,00	4	"	4,19 0,30	0,675

Nr.	Q	L ₀	μ	φ	σ	R	A
Tab. XIV. Veddel.							
4	0,60	1,11	2	5	17,0	4,15	0,754
8	0,45	1,53	4	6,7	20,3	3,81	0,779
Tab. XV. Billwärder a. B.							
10	0,60	1,40	2	5	7,70	0,80	0,636
14	0,45	1,93	4	6,7	„	0,28	0,609

Der Charakter der drei Wässer tritt in ihren Konstanten mit aller wünschenswerten Deutlichkeit entgegen. Es drückt sich darin dieselbe Erscheinung aus, welches bereits die Parametervergleichung¹⁾ erkennen liess, aber in schärferem Umriss; dass nämlich die Eisenabspaltung bei dem am Gehalt niedrigsten Hofbrunnen am schwersten gelingt, am leichtesten für das etwas konzentriertere Wasser von Billwärder, während doch den Versuchen mit künstlichen durch Glasperlen filtrierten Lösungen zufolge dem höheren Gehalt der grössere Eisenrest entsprechen sollte. Es tritt also hier ein spezifischer Charakter des Wassers in Wirksamkeit und dieser ist es auch, welcher die verhältnismässig hohen Konstanten sowohl für Carbonat und Sulfat als die Schwankungen im Einzelnen bedingt, die sonach der wechselnden Zusammensetzung des aus demselben Hofbrunnen durch Enteisenung gewonnenen Wassers zu Gute zu halten sind.

Zum Beleg, wie auch über die Grenzen des Versuchs hinaus das Grundgesetz seine Gültigkeit behält, folgt in Tab. P die Berechnung für eine Wasserlieferung von 12—28 Minutenliter. J bedeutet den jedesmaligen Filterinhalt in Litern.

Tabelle P

nach Tab. XXVIII Hofbrunnen

¹/₂ mm Sand, Filter 330 mm Durchm.

Nr.	J	Q	L ₀	φ	σ	R	A
3	42,6	20,0	27,0	2,1	2,62	1,88	0,845
6	85	12,3	14,0	6,9	2,60	0,48	0,783
9	„	28,0	30,0	3,0	2,62	1,17	0,765
12	127	20,8	27,8	6,1	2,63	0,91	0,840
17	„	28,0	25,2	4,5	2,63	1,06	0,818

¹⁾ Enteisenung von Grundwasser S. 58.

3. Geltungsbereich der Regel.

Der Wert der Grundgleichung $R = \sigma A^{\varphi}$ liegt darin, dass sie gestattet, bei der bekannten Anordnung für einen gegebenen Eisengehalt den Grad der Reinheit des Filtrats zu berechnen und umgekehrt den Umfang des Apparates für eine verlangte Enteisenziffer im voraus zu bestimmen. Voraussetzung dazu ist die Kenntnis der Werte A , die nur die Erfahrung zu liefern vermag. Lassen sich dafür auch bei einem unbekannten Wasser nicht ohne weiteres genaue Zahlen einsetzen, so ist der Kreis, um den es sich handeln kann, doch mit Vorstehendem im Grossen abgesteckt. Für umfängliche Anlagen würde ein Vorversuch leicht die Begrenzung im Einzelnen liefern.

Über den Umfang der direkten Erfahrung hinaus lässt sich im allgemeinen nichts aussagen. Auch der Grund, weshalb höhere Eisengehalte grössere Konstanten bedingen, ist nicht unmittelbar einzusehen. Dass es sich alsdann um grössere Komplexe chemischer Art handelt und überhaupt pluri-statt unimolekulare Wirkungen sich geltend machen, mag im Hintergrunde stehen. Der ganze Prozess ist jedenfalls viel komplizierter, als dass eine einfache Hydrolyse seine Einheiten aufzudecken vermöchte. Die allgemeine Formulation ist ohnehin in dieser Hinsicht noch unvollkommen. Denn wenn zu niedrigeren Gehalten kleinere Konstanten gehören, so muss in dem Masse als im Filter der Prozess fortschreitet, auch die Konstante stetig zurückgehen. Es verlohnt sich indessen nicht, dem durch eine schärfere analytische Entwicklung Rechnung zu tragen, so lange die gegebene für die Betriebskontrolle ausreicht. Da aber auch Wässer von gleicher Herkunft und Beschaffenheit ihren Eisengehalt oft wechseln, ist es von Interesse, den einmal gefundenen Wert diesen Schwankungen anzupassen. Das geschieht mit hinreichender Genauigkeit in der Weise, dass man A selbst in Beziehung zum Eisengehalt σ setzt. Wenn

$$\sigma = 2^n$$

$$\log \sigma = n \log 2$$

so führen die vorliegenden Erfahrungen auf eine Entwicklung, wie die nachstehende

$$A = \frac{b + n}{b + n + 1} = \frac{b \log 2 + \log \sigma}{(b + 1) \log 2 + \log \sigma}.$$

Hierin ist b eine neue Konstante, die nur um wenige Einheiten sich von 0 entfernt.

Für $b = 0$ wird

$$A = \frac{\log \sigma}{\log 2 + \log \sigma}$$

$$(2\sigma)^A = \sigma$$

$$\sigma^{1-A} = 2^A.$$

In Diagramm 2 sind die logarithmischen Kurven eingetragen, welche sich bei wechselndem σ für A ergeben. Die Ordinaten sind als mgr/l Eisen oder Anfangsgehalt σ zu lesen; die Abszissen liefern dann A in Bruchteilen von σ für die Kontaktzeit von einer Minute. Negative Werte sind für A natürlich ausgeschlossen, nicht aber

für b ; dagegen versagt die Entwicklung bei negativem b schon unterhalb 5 oder 6 für σ , und schneidet im allgemeinen da ab, wo die Kurve sich dem Koordinaten-eckpunkt am meisten nähert. Für alle b sind die Unterschiede des A oberhalb $\sigma = 20$ gering; für besonders grosse b (wie etwa $b = 10$) nimmt A (0,92 bis 0,93) nur unmerklich zu.

Die Übereinstimmung der mit Hülfe von $b = 0$ errechneten und der unmittelbar gefundenen Eisenreste zu veranschaulichen sei beispielsweise für Tab. A und B versucht. So oft eine auffallende Abweichung sich einstellt, führt der Mangel an Kontinuität mit Notwendigkeit zu der Annahme,

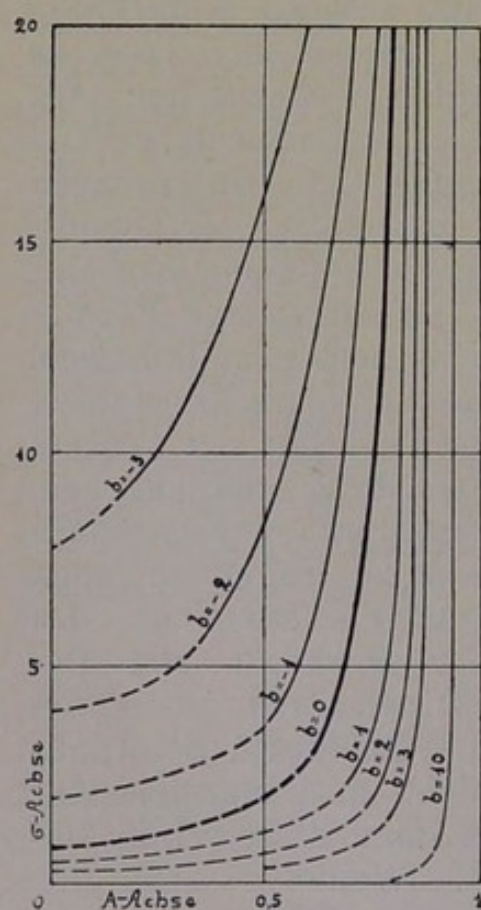


Diagramm 2.

dass bei der Beobachtung Ungenauigkeiten mit unterlaufen seien.

Tabelle Q.

Tab. A. $\frac{1}{2}$ mm Korn, 1,5 Ltr. Filterinhalt					
Nr.	σ	gefunden		berechnet	
		R	A	R	A
1	6,0	1,3	0,617	2,02	0,72
2	11,9	5,3	0,782	5,02	0,78
3	20,8	9,1	0,778	10,36	0,81
4	5,0	2,1	0,633	2,45	0,70
5	11,6	7,4	0,798	7,06	0,78
6	13,1	8,0	0,782	7,97	0,78
7	20,2	13,9	0,832	13,23	0,81
8	6,3	4,1	0,650	4,66	0,72
9	12,5	9,0	0,720	9,75	0,78
10	19,9	14,4	0,724	16,12	0,81
3 Ltr. Filterinhalt					
11	4,5	0,7	0,532	0,33	0,68
12	9,3	1,6	0,766	1,12	0,76
13	19,1	8,3	0,876	4,09	0,81
14	4,9	1,1	0,688	1,18	0,70
15	9,6	3,9	0,799	3,38	0,76
16	20,8	12,2	0,875	8,96	0,81
17	4,5	2,3	0,714	2,08	0,68
18	7,8	4,2	0,734	4,50	0,75
19	20,9	15,5	0,860	13,71	0,81
Tab. B. $\frac{1}{2}$ mm Korn, 3 Ltr. Filterinhalt					
1	4,9	1,1	0,688	1,17	0,70
2	9,0	2,7	0,740	2,51	0,76
3	20,9	9,9	0,829	9,00	0,81
4	3,8	1,7	0,669	1,61	0,65
5	6,4	3,8	0,771	3,50	0,73
6	14,0	9,3	0,812	8,52	0,79

Aus Tab. H—J wurde bereits gefolgert, dass bei 2 mm Korn die Konstanz von A für verschiedene Filtergrößen nicht mehr scharf zutrifft. Da Filtergröße in diesem Sinne gleichbedeutend ist mit Kontaktzeit, so muss eine Zusammenstellung der Mittelwerte für A, wie sie sich aus den Versuchen mit 111 und 152 mm Filtern bezogen auf die Durchtrittsgeschwindigkeit des Wassers allein (ohne Luft) ergibt, lehren, wie

sich dieses Verhältnis für andere Korngrößen stellt. In Tab. R sind die für $\sigma = 5, 10, 20$ festgestellten A für $\frac{1}{2}$ und 1 mm Sand und wachsende Geschwindigkeiten v in m/sec. angeordnet.

Tabelle R.

Nr.	v	$\frac{1}{2}$ mm Korn.		
		$\sigma = 5$	$\gamma = 10$	$\gamma = 20$
1	0,43	A = 0,67	0,69	0,76
2	0,81	0,55	0,57	0,71
3	1,61	0,35	0,46	0,47
4	1,62	0,44	0,46	0,73
5	3,62	0,37	0,39	0,59
1 mm Korn				
1	0,75	A =	0,74	0,73
2	0,87		0,63	0,59
3	0,99	0,66	0,66	0,77
4	1,62	0,71	0,73	0,84
5	3,62	0,60	0,52	0,61

Danach ist der Unterschied bei $\frac{1}{2}$ mm Korn sehr ausgeprägt, bei 1 mm kaum noch merklich, wenigstens nicht für die praktisch in Anwendung kommenden Geschwindigkeiten.

4. Geschwindigkeit und Druck.

Die Filtrationsgeschwindigkeit v des Wassers, wie sie sich aus dem Quotient des Filterquerschnittes in die sekundlich hindurchtretende Wassermenge ergibt, stellt ausschliesslich einen Rechnungsfaktor dar. Die wirkliche Bewegung in den Filterkiesporen ist eine ganz andere. Wie die Geometrie eines Kugelhaufens lehrt¹⁾ bleibt vom Inhalt eines solchen Raumes nur etwas mehr als $\frac{1}{4}$, in der Fläche $\frac{1}{10}$ für den Durchtritt übrig. Durch die Beimengung von Luft wird die Schnelligkeit des Wasserstromes noch weiter gesteigert in der Art, dass dem geringen Überdruck am oberen Filter entsprechend die Luft in komprimiertem Zustand eintritt und ohne Überdruck unten austritt, das Wasser aber im Verhältnis zu der Volumvergrößerung der be-

¹⁾ Enteisung von Grundwasser S. 73.

gleitenden Luft immer rascher vordringt. Die Vorstellung, dass dabei die Luft das Wasser durchdringen oder ihm vorausseilen könnte¹⁾ hat sich als entbehrlich herausgestellt. Es wäre auch keine Kraftquelle abzusehen um ein Element durch das andere durchzupressen. Der Vorgang vollzieht sich vielmehr ganz analog dem bei Pressluftpumpen beobachteten, nur mit Rücksicht auf die Widerstände der Porenerfüllung vertikal in umgekehrter Richtung. Es ist sonach auf Grund der an anderer Stelle gegebenen Entwicklung²⁾ leicht die wahre Geschwindigkeit des Gemisches, seinen Druck und seine Verteilung an jeder Stelle des Filters zu berechnen. Da aber die technische Seite des Problems hier nicht weiter verfolgt werden soll, mag diese Andeutung genügen und die Geschwindigkeit v im früheren schematischen Sinn beibehalten werden.

Es steht jedenfalls in der Hand des Erbauers diese Durchtrittsgeschwindigkeit durch einen geeigneten Querschnitt des Filterkörpers in passenden Grenzen zu halten. Massgebend ist nicht sowohl die Wirkung auf die Enteisung, welche ausschliesslich auf der Kontaktzeit beruht, als der aufzuwendende Druck und damit die Ökonomie des Verfahrens. Von Versuchszahlen ist das grundsätzlich Wichtige hierüber bereits früher mitgeteilt. Über Anordnungen im Grossen sei hier nachgetragen, dass beispielsweise an einem Filter von 1,50 m Höhe und ebensoviel Breite mit 1 mm Kies beobachtet wurde

bei einer stündlichen Leistung von $17\frac{1}{2}$ cbm nach 2400 cbm Gesamtdurchlass ein Druckansteigen von 0,1 auf 0,22 Atm.

bei einer stündlichen Leistung von rund 22 cbm nach 1500 cbm Gesamtdurchlass ein Druckansteigen von 0,17 auf 0,94 Atm.

bei einer stündlichen Leistung von 21 cbm nach 1330 cbm Gesamtdurchlass ein Druckansteigen von 0,085 auf 0,68 Atm.

Die Enteisung stellte sich

¹⁾ Enteisung von Grundwasser S. 37.

²⁾ L. Darapsky & F. Schubert, Die Wirkungsweise der Pressluftpumpen in Zeitschr. des V. d. Ing. 1906.

im ersten Falle auf:	Rohwasser	Reinwasser
	$\sigma = 2,0-1,7$	0,05—0,1
im zweiten	„ = 2,74	0,19
dritten	„ = 2,05	0,13
und die Konstante A auf	0,609.	

Bei einem ostfriesischen Wasser von 10,4 mgr/l Eisen ergab sich A zu 0,91 und bei einem anderen aus Nordholland im Dauerbetrieb bei 23 mgr/l zu 0,95.

Naturgemäss muss bei jeder Anlage der Druck in dem Masse langsamer oder rascher anwachsen, als sich Eisenschlamm in den Poren ansetzt; es kann sich also nur um einen Anfangsdruck und einen nach Bedarf zu regelnden maximalen handeln. Sobald der letztere erreicht ist, hat man für die automatisch sich vollziehende Spülung zu sorgen, dann kann das Spiel von neuem beginnen. In Fällen hingegen, in denen es vorgeschrieben ist einen bestimmten Druck einzuhalten, muss der Zufluss danach eingerichtet werden bzw. er regelt sich in absteigendem Masse von selbst und wird abubrechen sein bei einem vorher festgesetzten Minimum, um zur Reinigung der Filtermasse überzugehen.

Dass die am Filterende zugleich mit dem Wasser austretende Luft jenes auf eine gewisse Höhe zu heben vermag und so einen Teil der auf das Hineinschaffen der Luft verwandten Arbeit wieder erstattet, ist in der Theorie der Presswirkung begründet und als ein unter Umständen durchaus nicht zu verachtender Vorteil zu betrachten.

5. Feststellung der Oxydationskonstanten.

Es kann hier nicht der Ort sein, die Ausgestaltung des im Vorstehenden auf seinen einfachsten Ausdruck gebrachten Prinzips der Eisenabscheidung im direkten Strom je nach Mengen- und räumlichen Verhältnissen im Einzelnen zu verfolgen. Der Hinweis auf den Umstand, dass dieselbe Pumpe genügt, um aus Brunnen mit saugbarem sowohl als tiefem Wasserstand das Wasser durch ein nahe oder entfernt aufzustellendes Filter hindurch gereinigt nach dem Verbrauchsort zu schaffen, lässt auf den ersten Blick erkennen, dass im Gegensatz zu der Rieselmethode bestimmte Höhenabstufungen,

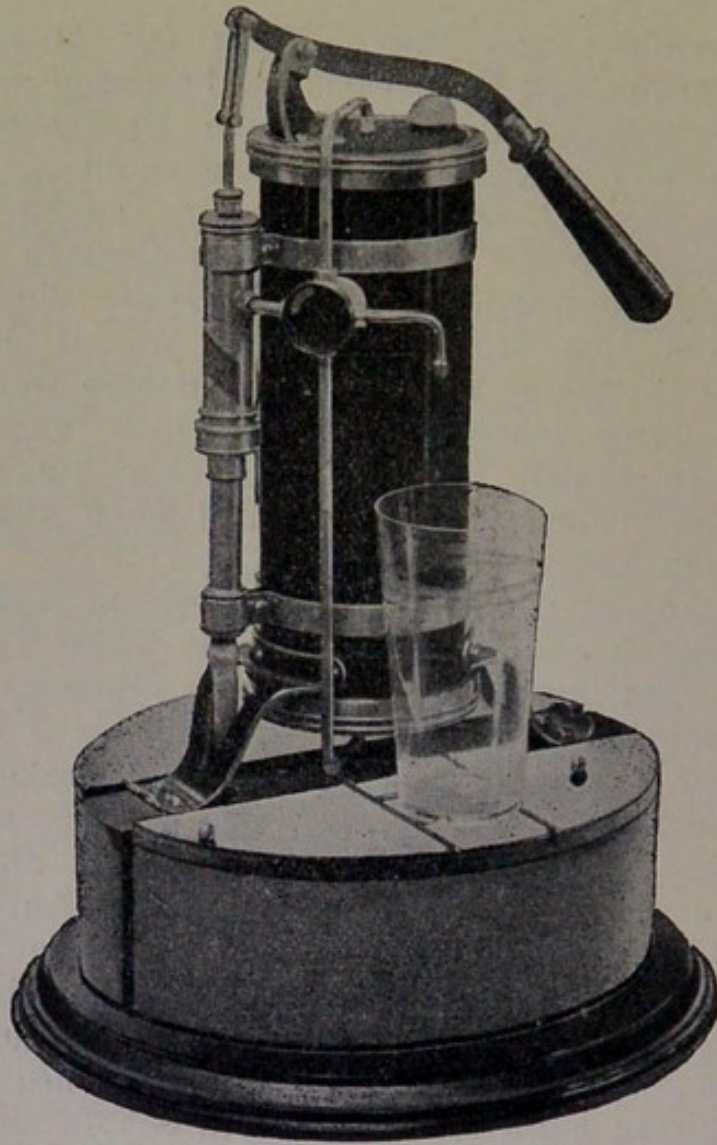
weitläufige Filterräume und besondere Hausbauten in Wegfall kommen. Wie jeder geordnete Maschinenbetrieb ist diese Art der Reinigung jeden Augenblick in Dienst zu setzen und ebenso gleichzeitig mit der Pumpe abzustellen. Er bedarf keiner Vorbereitung und keiner anderen Aufsicht als sie einem Maschinenwärter an sich obliegt.

Die Grösse und Durchbildung der Anlage wird nach Bedürfnis und Geschmack zu bemessen sein. Die Grundlage eines zufriedenstellenden Ergebnisses aber bildet immer die Kenntnis der Konstanten A, die aus gewissen Eigenschaften des Wassers annähernd gefolgert, aber vorerst nur durch den direkten Versuch genau bestimmt werden kann. Mit Hülfe einer Handpumpe lässt sich hierfür ein guter Anhalt gewinnen, besser mit Rücksicht auf das gleichmässige Durchtrittsquantum durch tagelang fortgesetzten maschinellen Betrieb. In beiden Fällen stehen aber die gewählte Filter- und Pumpengrösse einer ausgiebigen Abänderung der bestimmenden Faktoren im Wege.

Hier kommt ein Handapparat sehr zu statten, wie ihn Deseniss & Jacobi bauen, der auf jedem Tisch sich aufstellen und ganz wie ein Laboratoriumsgerät persönlich bedienen lässt. Die beistehende Figur gibt eine Vorstellung davon. Sie zeigt ein zylindrisches Filter aus Messingblech von 100 mm Weite und 250 mm nutzbarer Höhe. An der Seite befindet sich die kleine Pumpe, deren Wasserzylinder 13 mm, Luftzylinder 20 mm Bohrung aufweist, derart, dass bei vollem Hub von 30 mm in 3—5 Minuten sich bequem ein Trinkglas voll ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ Liter) Reinwasser gewinnen lässt. Zu diesem Zweck taucht der Saugeschlauch des Pumpenstiefels in eine halbrunde emaillierte Schale am Boden, während die andere gleichgeformte daneben das Reinwasser aufnehmen kann. Ein Vierwegehahn am oberen Drittel des Filters vervollständigt die Ausrüstung, so dass auch die Reinigung von Eisenabsatz sich ohne Weiteres vornehmen lässt.

Der Vorteil dieser Anordnung besteht nun darin, dass der Praktikant mit aller Sicherheit ein scharf messbares Wasserquantum durchsetzen und auf seine

Reinheit prüfen kann. Zugleich ist er aber auch in der Lage das Filter beliebig hoch oder mit verschiedenem Korn zu füllen und für seine Schlussfolgerungen so die breitest mögliche Unterlage zu gewinnen. Er wird dann leicht erkennen, dass anscheinend sehr luftempfindliche



Wässer eine erhebliche Kontaktzeit erfordern und andere beim Stehen nur widerwillig sich aufhellende Proben mit geringem Aufwand sich reinigen lassen. Die auf diese Weise erhaltene Zahl bietet dann eine ausreichende Unterlage zu Berechnung im Grossen.

B. Chemismus.

6. Der Charakter des Wassers.

Der Grund des ungleichen Verhaltens verschiedener Wässer, wie für die 3: Hofbrunnen, Veddel, Billwärder oben aufgezeigt, oder der schwankenden Ergebnisse bei der Enteisung im direkten Strom, wie solche bei den Versuchen mit künstlichen Lösungen unter Verwendung desselben Wassers hervortreten, kann nur in der chemischen Zusammensetzung gesucht werden. Elektrische Wirkungen dürfen ausser Betracht bleiben, ebenso wie Gasreaktionen oder das Auftreten ungewöhnlicher Stoffe. Denn solche Wässer verdanken alle ähnlichen Bildungs-herden ihren Ursprung; die meisten stammen aus mässigen Tiefen. Von den z. T. juvenilen sogenannten Stahlsäuerlingen wird noch besonders die Rede sein. Nun gehen die bekannten Salze freilich in sehr ungleichen Verhältnissen im Einzelnen in den Trocken-rückstand ein. Es liegt nahe hiervon d. h. von den Elektrolyten den zeitlichen Hergang der Enteisung abhängig zu machen. Schmidt & Bunte¹⁾ glaubten diesen Nachweis aus Stehproben führen zu können, deren Befund indessen keine Verwertung in der Praxis zulies. Versuche im gleichen Sinn mit einer Enteisungsanlage im direkten Strom²⁾ zeigten mir, dass nur bei einem so reichlichen Zusatz fremder Salze, wie er in der Natur nicht vorkommt, eine direkte Beeinflussung erkennbar wird. Gleichwohl liess ich damals die Frage offen, wie weit hierbei die Konzentration mitwirkt. Jedenfalls ist die Art der Säure für die Ausscheidung des Eisens ohne Belang (wie auch oben für Sulfate und Carbonate nachgewiesen), wie ohnehin die Jonisation der Salze in solcher Verdünnung weit vorgeschritten gedacht werden muss.

Erst die nähere Bekanntschaft mit natürlichen Wässern, welche ihr Eisen überhaupt nicht oder erst

¹⁾ Über die Vorgänge bei der Enteisung des Wassers (Journ. f. Gasb. u. Wasserv. XLVI. 1903 No. 25).

²⁾ Enteisung von Grundwasser S. 59.

nach langen Monaten in Berührung mit Luft abscheiden, brachte die bessere Einsicht, dass die Metallsalze sich hierbei so gut wie inert zu verhalten pflegen und der Anstoss zur Zersetzung von ganz anderer Seite kommen muss. Am meisten Widerstand erfährt die Oxydation der Eisenoxydulsalze in reinem Wasser, um so mehr je reiner es ist.

Ein schwach mineralisiertes Wasser aus ca. 15 m Tiefe kam mir gelegentlich einer Tiefbohrung auf dem Jagdgut Ricksförde in der Lüneburger Heide zur Hand. Leicht bräunlich gefärbt reagierte es neutral und blieb an der Luft unverändert, trotzdem es 6,25 mgr/l Eisen als Oxydul enthielt. Beim Kochen, ebenso beim Versetzen mit Calciumcarbonat dagegen fiel alles Eisen aus bis auf 0,33 mgr/l; das Filtrat gab mit gelbem Blutaugensalz deutliche, mit rotem eine schwache Blaufärbung. Jede Behandlung mit Luftüberschuss versagte; dagegen war nach 4 Monaten alles Eisen bis auf 0,30 mgr/l von selbst ausgeschieden.

Der Ursprung dieses Wassers ist ausgedehntes Bruchland, das mit einer etwa 30 m dicken Sandschicht meilenweit ausgefüllt nur an wenigen Stellen kleine Torfbänke trägt. Das oberflächlich bis zu 3 m gefundene Wasser, das von dem tieferen durch kaum merkliche Letteneinlagen getrennt wird, trübt sich leicht an der Luft und gibt in wenigen Stunden seine $1\frac{1}{2}$ mgr/l Eisen ab.

Ein noch eben gelblich gefärbtes Wasser von schleimigem Aussehen aus Finsterwalde gab frisch 9,0 mgr/l, von denen in wenigen Tagen alles bis auf 2,5 ausfiel, aber noch nach Wochen 1,75 in Lösung sich hielt.

Ein anderes Wasser von Diepholz, gleichfalls aus geringer Tiefe stammend, zeigte sich rotbraun und fast undurchsichtig, ging auch unverändert durch das beste schwedische Filtrierpapier. Der Eisengehalt von 25,0 mgr/l liess sich durch Kochen auf 2,8 ermässigen; nach dem Verfahren im direkten Strom mit einem reichlichen Luftüberschuss behandelt hielt das Filtrat bei Verwendung von Quarzsand noch 18,8 mgr/l, bei Verwendung von Marmorkörnern von 1 mm noch 14,0 mgr/l.

Nach 8 tägigem Abstehen in geschlossener Flasche hielt die über dem voluminösen Niederschlag stehende hellgelbe Lösung noch immer 1,50 und ging erst nach 4 Wochen auf 0,44 zurück.

Eine andere Probe aus demselben Brunnen verhielt sich dagegen ganz anders. Nicht ganz so dunkel aber nicht weniger opaleszent, mit 23,1 mgr/l Eisen, liess sich dieses unschwer abfiltrieren bis auf 1,36. Das auf verschiedene Flaschen verteilte Wasser setzte in der einen einen leichten schwarzen Niederschlag, in der anderen einen voluminösen braunen unter guter Klärung, in einer dritten kaum etwas ab. In einer und derselben Flasche wurde in dem klar überstehenden Wasser an zwei aufeinanderfolgenden Tagen der Eisengehalt bestimmt zu

I	4,1	II	2,6	III	Spur
	6,7		1,4		

sodass also abwechselnd auch wiederum Eisen in Lösung gegangen war. Seine Menge bleibt infolgedessen durchaus schwankend, so sehr dass nach monatelangem Aufbewahren auch in dem Ricksförder Wasser aus den 0,30 mgr gelegentlich wiederum 2,22 geworden waren. Die Aufnahmefähigkeit bzw. das Zurückhaltungsvermögen für Eisenoxydul ergibt sich auch aus der nachfolgenden Versuchsreihe, in welcher je 20 mgr/l Eisen in Gestalt von Eisenammoniumsulfat beigegeben und die überstehende Lösung nach bestimmten Zeiträumen auf ihren Eisengehalt geprüft wurde. Dieselbe enthielt noch in Lösung

	nach 3	20	24	68 Stunden
Diepholz	15,1	16,7	11,9	15,2
Ricksförde	5,1	7,2	7,2	3,5
Abgestandenes Wasser				
aus dem Hofbrunnen	1,8	1,4		
Gekochtes von ebenda	2,7	0,8		
Enteisentes von ebenda	2,9	0,3		
Destilliertes Wasser	11,1	8,3	8,0	10,4

Die mineralische Zusammensetzung kann nicht der Grund zu diesem Wechsel sein. Bestimmt wurde dieselbe für die Hauptteile wie folgt:

	Ricks- förde gr	Finster- walde gr	Diep- holz gr
Gesamtrückstand per l (bei 180°)	0,190	0,510	0,410
Glührückstand	0,144	0,495	0,350
Chlornatrium	0,035	0,158	0,070
gebundene Kohlensäure	0,062	—	0,066
Schwefelsäure	fehlt	0,197	0,070
Kieselsäure	„	0,015	0,020
Magnesia	„	0,022	0,011
Kalk	0,039	0,075	0,082
Eisenoxyd u. Tonerde	0,016	0,024	0,074
Sauerstoffverbrauch	0,0072	0,0063	0,0146

Der Unterschied kann somit nicht in den im Ganzen recht mässigen elektrolytischen Beimengungen gesucht werden, sondern mit Rücksicht auf die Veränderlichkeit der Eisenlöslichkeit nur in den organischen Substanzen. Schon der hohe Sauerstoffverbrauch für Diepholz weist darauf hin. Einen Aufschluss über die eigentliche Natur dieser Verbindungen aber gewährt leider keine der anwendbaren Methoden.

Es liegt nahe mit Hilfe des Mikroskops einen bestimmten Anhalt über die Vorgänge bei der Spaltung und Wiederaufnahme von Eisensalzen zu gewinnen. In der Tat fehlt es nicht an Beobachtungen über die Tätigkeit der Organismen (Bakterien wie Fadenalgen und selbst Flagellaten) und ihre Eisenspeicherung in bestimmten Lebensperioden¹⁾. Aber Studien dieser Art geben nur ein detailliertes Bild für den jeweiligen Verbleib des Eisens, ohne die Frage nach dem eigentlichen Chemismus zu klären. Praktischer Gewinn für die Eisenabscheidung ist aus ihrer Verfolgung nicht zu erwarten. Deshalb ist hier ganz davon abgesehen worden, auf diese Seite des Problems weiter einzutreten.

Gewichtiger scheint der Einwand, dass viele organische Verbindungen des Eisens die gewohnten Reaktionen erschweren, also leicht über Menge und Ver-

¹⁾ Vergl. N. Gaidukow, Über die Eisenalge *Conferva* etc. (Ber. d. deutschen bot. Ges. 1905 XXIII. S. 250) O. Adler, Über Eisenbakterien etc. (Zeitschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Genussmittel 1904 S. 361.)

halten täuschen können. Um ein Mass für solche Abweichungen zu gewinnen, war es geboten eine Reihe von Kontrollbestimmungen vorzunehmen unter Eindampfen des Ganzen, Glühen und Abrauchen mit Schwefelsäure zur Zerstörung jener Begleiter. Der Unterschied mit der Titration durch Rhodanammonium nach Kochen unter Salpetersäurezusatz wies nur in einem Fall nahezu 1 mgr mehr auf, sonst höchstens ein bis drei Zehntel, derart, dass die direkt titrimetrisch gewonnenen Zahlen, wenn auch keineswegs genau, doch als Vergleichswerte ausreichen dürften.

7. Moor- und Huminsubstanzen.

Hergebrachter Weise werden die das Wasser färbenden sogenannten Huminsubstanzen als diejenigen bezeichnet, welche das Ausfallen des Eisens verhindern¹⁾. Deutlich braun waren in der Tat die drei vorgeführten Wässer mit ihrem inoxydabeln Eisenrest. Aber es kommen auch zahlreiche Fälle vor, in welchen durchaus blanke Wässer ihr Eisen hartnäckig festhalten, am typischsten die reinsten und stärksten Eisensäuerlinge, die noch so intensiv belüftet sich nicht sofort verändern, beim Stehenbleiben an offener Luft aber doch trüben. Umgekehrt liegen Beobachtungen an tiefdunklen Moorwässern vor, die ohne ihre Farbe zu ändern leicht ihr Eisen verlieren. Kaum ein oberflächliches Wasser gibt es in Norddeutschland, das nicht beim Eindampfen bald sich schwärzte und von der Trockne auf dem Wasserbad mit Säure aufgenommen mehr oder weniger gefärbte Lösungen liefert, ohne dass die Leichtigkeit sein Eisen herzugeben damit in irgend erkennbarem Zusammenhang stünde.

Weder Ursprung noch organische Beimengungen im Allgemeinen sind also entscheidend. Huminsäure ($= C_{20}H_{18}O_9$) glaubte man wohl durch Dialyse des Ackerbodens gewinnen und ihr eine chemische Proportion beilegen zu können, welche sie in die Gruppe der Kohlehydrate stellt. Es liegen ältere Bestimmungen über die Löslichkeit dieses Produktes sowohl allein als

¹⁾ Enteisung von Grundwasser S. 17.

in Verbindung mit Eisenoxyd und Ammoniak vor¹⁾. Aber die chemische Individualität ist damit noch nicht klargestellt. Eiweisskörper ebenso wie Zuckerarten verwandeln sich beim Kochen mit starken Säuren zum Teil in schwarzbraune Flocken von glänzendem Korn, die nach L. v. Udranszky²⁾ Protokatechusäure enthalten, die ihrerseits in Lösung durch Eisenchlorid grün, bei Gegenwart von Soda blau, endlich rot gefärbt wird. Mit diesen Huminbildungen sind die Melanine nahe verwandt, welche die für Horn, Haare und Haut charakteristischen Farbentöne liefern. Die Neigung zur Anlagerung von Schwefel, Stickstoff, Eisen ist zwar für die ganze Gruppe charakteristisch, aber in Einzelnen noch nicht gedeutet³⁾.

Überhaupt herrscht über die genetischen Beziehungen der Huminkörper zur lebendigen Substanz, wie sie besonders die Albumine vertreten, zur Zeit völliges Dunkel. Gewöhnlich denkt man an Fäulnisprozesse, also Bakterienwirkungen der verschiedensten Art bei mehr oder weniger gehindertem Luftzutritt. Im ganzen verlaufen dieselben analog der Reaktion mit siedenden Säuren oder Trypsin: neben Albumosen und Peptonen werden die Monoaminosäuren frei, die dann weiter in einfachere Säuren der Fettreihe zerfallen neben Leucin, Lysin, Glykokoll etc. Die Stufen auf dem Wege bis zum völligen Zerfall in Kohlensäure und Ammoniak wechseln ungemein, und wenn wir auch über den Abbau des Eiweissmoleküls durch die eindringenden Arbeiten E. Fischer's neuerlich wohl unterrichtet sind, so fehlt doch jede analytische Handhabe, um in so verdünnten Lösungen, wie es die meisten Gebrauchswässer sind, auch nur hoffen zu dürfen, eigentliche chemische Individualitäten erkenntlich zu machen. Nicht einmal für die aus sanitären Gründen so sorglich durchforschten Abwässer, die doch in der Regel aus bekannten Materialien sich aufbauen, gibt es Methoden, die mehr als die Elementarstoffe festzustellen erlaubten. Man wird, solange es sich nicht um Verbindungen handelt,

¹⁾ Ladenburg, Handwörterbuch d. Chemie II. S. 337.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie XI. S. 537.

³⁾ Vgl. O. Cohnheim, Chemie d. Eiweisskörper 2. Aufl. S. 35.

die wie Skatol und Indol durch den Geruch auffallen, ohne Kenntnis der einzelnen Umsetzungen vergebens sich bemühen, die Veränderungen, welche die tierische und pflanzliche Lebewelt in chemischer Hinsicht im Wasser bewirkt, einwurfsfrei zu entwickeln.

Fehlen kann das Eisen nicht, wo überhaupt Organisches sich bildet; es gehört zu den wichtigsten Nährstoffen. Man hat sogar die Frage aufgeworfen, ob dem Organismus aus der Oxydation des Eisenoxyduls nicht Betriebsenergie erwachse¹⁾. Die Nucleoproteide, so genannt weil sie in die Zusammensetzung des Zellkerns eingehen, „enthalten alle oder doch grossenteils Eisen; ja, mit Ausnahme des Eisens im Hämoglobin, ist dessen Hauptmasse im Körper in den Nucleoproteiden enthalten. Über seine Bindung ist nichts bekannt, nur das steht fest, dass es nicht als Jon sondern maskiert oder organisch gebunden vorhanden ist“²⁾. Die von Ascoli³⁾ aus Hefe dargestellte Plasminsäure verhält sich ebenso und zeichnet sich nebenbei durch ihren Reichtum an Phosphorsäure aus, die ja auch in Wasserrückständen selten fehlt. Solche Verbindungen kehren im Hämatogen, Ferratin, Carniferrin⁴⁾ wieder. Einigermassen aufgeklärt ist die Zugehörigkeit des Eisens im Sinne der Valenztheorie nur für das Hämatin, ein Pyrrolderivat, in welchem die Hämatoporphyrinmoleküle durch das dreiwertig gedachte Eisen verkettet sind. Dem Hämatoporphyrin steht aber das Phylloporphyrin im Blattgrün nahe, so dass das Eisen als einziges der sogenannten anorganischen Elemente den Aufbau des Lebens im ganzen Reiche der Natur zu stützen scheint.

Was wird nun aus ihm bei der beständigen Umbildung, welche die Pflanzenstoffe durch Wachstum, Teilung, Absterben erleiden? Denkbar sind im allgemeinen zwei Verhältnisse: das eine auf Grund seiner

¹⁾ Pfeffer, Pflanzenphysiologie I. S. 349.

²⁾ Cohnheim l. c. S. 222.

³⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie 1899 S. 426.

⁴⁾ Macallum (Journ. of, Physiol. XXII. S. 92) fand dass absolut reines Hämatoxilin in absolut reinem Wasser gelöst von organisch gebundenem Eisen nicht gefärbt wird, dass aber Eisenalbuminate und -peptonate wie anorganische Bildungen wirkten.

ausgesprochen basischen Eigenschaft weist auf salz- oder phenolartige Bindung hin, wobei das Eisen als Jon auswechselbar bleibt, das andere ungleich festere hat zum Vorbild die zahlreichen Cyaneisenkomplexe, in denen dem Eisen eine doppelte sehr ausgiebige Rolle als basischer Bestandteil einerseits, zugleich aber auch als Säurekern andererseits zukommt. Man kann beide Gruppen so unterscheiden, dass in der ersten das Eisen an Sauerstoff, in der zweiten direkt an Kohlenstoff (richtiger an die Cyangruppe) verlagert ist.

Die erste Art wird gekennzeichnet durch die dunkle Färbung, welche Eisenoxydlösungen in Gerbsäure hervorrufen. Ganz so verhalten sich mit Eisenchlorid Glykokoll und die Pyridone. Die meisten offizinellen Eisenpräparate gehören hierher, ebenso die Piria'sche Reaktion auf Tyrosin. Auch eine Reihe von Doppelsalzen mit Anilin, Chinolin, Piperidin sind bekannt. In organischen Laboratorien wird besonders die Eigenschaft des Eisens geschätzt, sogenannte Kondensationen zu erleichtern¹⁾ das sind Vereinigungen komplizierter Molekülgruppen unter Austritt von Wasser, Alkohol, Ammoniak etc. Immer wirkt das Eisen als Oxyd dabei ein. Näher untersucht ist sein Verhalten bei der Tintenfabrikation aus Gallussubstanz, wo die blaue Verbindung zunächst sogar eine teilweise Reduktion bedeutet. Das Nachdunkeln, welches man von einer guten Tinte erwartet, beruht nach Schluttig²⁾ auf dem Phenolcharakter des Tannins und der Gallussäure derart, dass „stickstofffreie phenolartige Körper mit Eisensalz auf Papier fixierbare kräftige Färbungen liefern, wenn sie entweder zwei freie Hydroxylgruppen oder eine freie Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe jedesmal in Orthostellung zu einander enthalten:“

An ein Ausfallen von Eisenhydrat ist in all diesen Fällen nicht zu denken. Dafür bleibt nur die zweite Art der Bindung des Eisens direkt an Kohlenstoff unter Hülfe von Stickstoff, nach dem Vorbild des Hämatins; also in Form von Amiden oder Cyaniden oder stick-

¹⁾ Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden 3. Aufl. S. 417.

²⁾ „Tinte“ in G. Lunge, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, 5. Aufl. III. S. 769.

stoffhaltigen Ringkernen. Aus den letzteren (Pyridin) bauen sich die Alkaloide auf, die für das vegetative Leben so überaus charakteristisch sind. So energisch das Eisen in seinen beiden Oxydationsstufen unter Aufgabe seiner gewohnten Eigenschaften mit dem Cyanrest zusammengeht, so gering ist seine Neigung in substituierte Ammoniumverbindungen einzutreten, ganz im Gegensatz zu dem ihm doch sonst in chemischer Hinsicht nahestehenden Kobalt. Es gibt leider bis jetzt kein Mittel, um dem Eisen, wenn einmal von der lebenden Zelle ausgegangen wird, durch die Zersetzungsstufen der von Albumin herzuleitenden Aminosäuren folgen zu können. Aber es ist eine Tatsache, die wohl zuerst von Proskauer¹⁾ hervorgekehrt wurde, dass mit der Eisenabscheidung aus Grundwässern jedesmal auch eine Verminderung des Ammoniakgehaltes eintritt. Ammoniak ist das Endprodukt der Zersetzung für den organischen Stickstoff. Wir müssen uns also damit begnügen, die letzte Masche dieses vielverschlungenen Netzes aufzuheben.

8. Der Ammoniakausweis.

Nachdem die Braunfärbung durch Huminsubstanzen als im Ganzen belanglos für Eisenlösung und -abscheidung sich erwiesen, gibt uns die Analyse im Ammoniak ein Mittel an die Hand, einer anderen Spur nachzugehen, die praktisch auf dieselbe Forderung hinausführt, wie soeben theoretisch entwickelt, nämlich dass das Eisen in seiner Oxydabilität allerdings durch organische Verbindungen bedeutend beeinflusst werde, aber nur durch solche, in denen es nach Massgabe des alten Gerhardt'schen Typus Ammoniak durch Ersatz von Wasserstoffatomen an einen Kohlenstoffkern sich anschliesst. Bestimmteres lässt sich für's erste nicht sagen. Wird durch Hydrolyse das Eisen in Hydratform abgespalten, so folgt ihm ein Teil des Aminostickstoffes, um sich gleichfalls rasch zu oxydieren. Das haben N. R. C. A. van der Pluym und J. P. van der Marel²⁾

¹⁾ Beiträge zur Kenntnis etc. von stark eisenhaltigen Tiefbrunnenwässern etc. (Zeitschr. f. Hyg. IX. 1890, S. 148.)

²⁾ Über einige Beobachtungen bei der chemischen Untersuchung von Tiefbrunnenwasser (Gesundheit 1904 S. 661.)

an holländischem Torfwasser überzeugend nachgewiesen, das oft reichlich Ammoniak führt. Nach dem Abscheiden des Eisens fanden sie bei diesem von dem anfangs mitgefallenen Ammoniak bald keine Spur mehr, dafür aber salpetrige und nach mehreren Tagen nur Salpetersäure. In künstlichen Eisenlösungen vollzieht sich indessen dieser Vorgang äusserst langsam, was die Vermutung nahe legt, dass es sich um eine besondere Wirkung der von dem Eisenhydrat stets ausgiebig mit niedergerissenen organischen (nicht nur der organisierten Bakterien etc., Substanz handelt. Die holländischen Forscher verweisen ausdrücklich auf das Vorhandensein von Aminen im Wasser, welche die Nessler'sche Reaktion auf Ammoniak behindern. Sie verwarnen gleichzeitig aus einem Befund an salpetriger Säure in mehrtägig aufbewahrtem Wasser dieser Art auf schädliche Verunreinigung zu schliessen. Dass die aus dem gleichen Grunde gefürchtete Salpetersäure oft recht harmlos sich verhält, wird auch von anderer Seite neuerlich eingeräumt.

Die Analyse eines Eisenschlamms als Beleg für die beträchtliche Menge mitgefallter organischer Substanz ist schon früher¹⁾ gegeben. Bei einer zweiten, die sich auf den Rückstand bezog, wie er sich gelegentlich der oben besprochenen Versuche mit 20 und mehr cbm stündlicher Beaufschlagung eines Filters ansammelte, stellte sich gleichfalls nahezu nur die Hälfte der bei 180° getrockneten Masse als reines Eisen heraus. Daneben war deutlich 0,08 Prozent Ammoniak nachweisbar. Bei Untersuchung eines ähnlichen Produktes führt dagegen v. Feilitzsch²⁾ keine organischen Bestandteile auf.

Lässt sich nun ein Zusammenhang ermitteln zwischen der als Ammoniak bestimmbaren Stickstoffmenge im Wasser und der Oxydierbarkeit des gleichgültig in welcher Form gelöst gedachten Eisens bezw. der Konstanten A? Die Aufgabe scheint lösbar, wenn auch vielleicht nicht in so allgemeiner Fassung.

¹⁾ Enteisung von Grundwasser S. 26.

²⁾ Eisenschlamm aus Enteisungsanlagen als Gasreinigungsmasse (Journ. f. Gasbel. 1905 S. 614).

Von Wanklyn, Chapman & Smith ¹⁾ rührt eine Methode her den Stickstoff von Eiweissstoffen durch Kochen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Gestalt von Ammoniak zu gewinnen. Die Ausbeute ist für reine Albumine unvollkommen. Bei Asparagin, Piperin, Piperidin, Hippursäure, Brucin und Alkaloiden entspricht sie dem Gesamtgehalt; Harnstoff und analog aufgebaute Körper geben wenig oder nichts ab. Dieses sogenannte Albuminoidammoniak zeigt sich vor und nach Oxydation des Eisens der Menge nach völlig ungeändert. Es können also nur solche Verbindungen zum Eisen in Beziehung gebracht werden, deren Stickstoff schon als Ammoniak vorgebildet ist, so dass er in alkalischer Lösung sich ohne Weiteres in dieser Form abspaltet. Emmerling ²⁾ hat freilich darauf aufmerksam gemacht, dass bei Gegenwart von Eiweissstoffen einigermaßen genaue Zahlen für dieses „freie“ Ammoniak nur durch Destillation zu gewinnen sind.

Vergleicht man nun die absoluten Mengen an freiem Ammoniak, wie sie verschiedene Wässer liefern, so muss auffallen, dass sehr geringe Ammoniakgehalte den Eisenausfall erschweren, mittlere ihn zu begünstigen scheinen und aussergewöhnlich hohe d. s. also solche von 1 Milligramm und mehr per Liter wiederum die Reaktion hindern. Der letztgenannte Fall kann eigentlich ausser Betracht bleiben, weil solche Wässer einen Grad von Verunreinigung voraussetzen, welcher sie von menschlichem Gebrauch ausschliessen sollte. Gleichwohl kommt es nur zu häufig vor, dass Wasserlöcher, sogenannte Sodbrunnen von wenigen Metern Tiefe, je nach Zufluss und Jahreszeit in ihren Stickstoffreaktionen so sehr schwanken, dass der Eisengehalt bald von selbst sich verliert, bald auch der intensivsten Belüftung hartnäckigen Widerstand leistet. Alle Brunnen, die wirklich ihren Namen verdienen, d. h. nicht vom Boden unmittelbar sondern durch ausgedehnte Zuflüsse gespeist werden, bieten schon dadurch eine gewisse Gewähr gleichmässiger Zusammen-

¹⁾ J. A. Wanklyn, Analyse des Wassers, deutsch von H. Borckert, S. 176.

²⁾ Berichte d. deutschen chem. Ges. 1902 S. 2291.

setzung. Der Eisengehalt kann dessen ungeachtet auch in hunderten von Metern Tiefe noch sehr beträchtlich sein; meistens freilich geht er in der Masse zurück als der artesische Druck wächst und damit auf weitgehenden Zusammenhang der angeschnittenen Vorräte hinweist.

Die drei als inoxydabel angeführten Beispiele von Grundwässern ergaben im Besonderen
freies Ammoniak

		Albuminoid-Ammoniak
Ricksförde	0,054 mgr/l	0,26 mgr/l
Finsterwalde	0,056 „	0,40 „
Diepholz	0,058 „	0,43 „

Eine tiefere Wasserschicht in Diepholz, deren Eisen unschwer zu entfernen war, wies dagegen 0,75 bzw. 0,19 Ammoniak auf. Natürlich braucht der Ammoniak-Rückgang nicht mit dem Eisenausfall parallel zu gehen. Wo Ammoniak reichlich aufritt, wird es auch in grösseren Mengen zum Eisen gehen. So gab ein Wasser aus der Elbmarsch mit 11 mgr/l Eisen 10,4 mgr/l Ammoniak, abgestanden 5,0 mgr. Ein tief dunkel gefärbtes „Moorwasser“ aus dem bayrischen Hochlande, das seinen geringen Eisengehalt willig ausschied, lieferte 0,128 freies und 0,234 Albuminoid-Ammoniak, der Hofbrunnen von Deseniss & Jacobi roh 0,67 bzw. 0,18 nach der Enteisenung im direkten Strom 0,45 bzw. 0,18. Leider wurde es versäumt, die gleiche Prüfung zur rechten Zeit auf Veddel- und Billwärderwasser auszudehnen. Jedenfalls darf man die Abweichungen in den Tabellen für künstliche Lösungen auf Schwankungen im Stickstoffgehalt des dabei verwandten Wassers zurückführen.

Die Belege für diese These wären leicht zu mehren: der innere Zusammenhang wird leider dadurch nicht klarer. Doch ist es immerhin interessant darauf zu verweisen, dass auch die Trägheit, mit welcher in destilliertem Wasser die Zersetzung darin gelöster Eisenoxydulsalze sich vollzieht, in die gleiche Richtung fällt. Ebenso gab ein böhmisches Mineralwasser von 8,3 mgr/l Eisen nur wenige Zehntel Milligramm bei sorgfältigster Behandlung ab, während ein anderes von 25 mgr kaum 1 Milligramm zurückhielt. Beide zeigten sich kohlen-

säuregesättigt vor und nach der Behandlung: das erstere hielt nur eine Spur Ammoniak, das letztere merklich viel. An der Luft zersetzt sich freilich das eine Wasser anscheinend ebenso leicht wie das andere unter Bildung eines gelben Schlammes. Nur braucht es dazu Stunden und Tage, wie dies rein vegetativen Prozessen eigentümlich ist. Die früher für hinderlich gehaltene Kohlensäure, von welcher im geschlossenen Filter bei der wenige Minuten andauernden Reaktion nur der dem jeweiligen Druck entsprechende überschüssige Teil entweicht, verhält sich dabei gänzlich neutral.

Um dem Problem der eigentlichen Beziehung zwischen Eisen und Ammoniak auf die Spur zu kommen, müsste man wiederum alle zufälligen Elemente, wie sie bei Grundwässern sich störend geltend machen, ausscheiden und auf reine, künstliche Lösungen zurückgehen. Es liegt darüber nur eine Reihe an sich insofern unzureichender Beobachtungen vor, als nur enteisentes Hofbrunnenwasser, kein absolut reines Lösemittel dabei verwandt wurde.

Ein Zusatz sehr geringer Nitratmengen genügt, um bei der Bereitung von Eisenoxydulcarbonat aus metallischem Eisen durch Zuleiten von CO_2 die Konzentration herabzusetzen. Statt 1675 mgr/l Eisen, die ich als Höchstgehalt bestimmen konnte (es scheint, dass auch die unter einander differierenden Angaben über dieses Maximum¹⁾ sich aus den organischen Beigaben des Lösemittels besser erklären lassen als der Einwirkung der Elektrolyte) gelang es alsdann nicht über 428 mgr/l, schliesslich nicht einmal über 9 mgr/l hinauszukommen. Von Salpetersäure war zuletzt keine Spur mehr zu finden. Der Vorgang der Behandlung mit gleichem Luftvolumen in geschlossenem Strom aber stellte sich wie in Tab. S angegeben: d. h. die Konstante A war im Vergleich mit Tab. A und B um fast 40 Prozent vermindert.

Unmittelbar nach einem Zusatz von salpetriger oder Salpetersäure bis zu 1 mgr/l war eine Wirkung nicht zu erkennen. Ebenso bleibt natürlich die Beigabe

¹⁾ Angeführt in: Enteisenung von Grundwasser. S. 10.

von Ammonsalzen erfolglos für die Beschleunigung der Eisenabscheidung.

Tabelle S.

Lösung von Eisenoxydulcarbonat.

$\frac{1}{2}$ mm Korn, Filter 111 mm Durchm., 3 Ltr. Inhalt.

Nr.	Q	φ	σ	R	A
1	0,92	3,25	5,56	0,27	0,394
2	"	"	12,50	1,10	0,473
3	"	"	23,81	5,95	0,653
4	1,50	2,0	5,75	0,85	0,385
5	"	"	11,03	2,55	0,481
6	"	"	25,00	9,94	0,630

Man kann nach dem Vorstehenden dem Gehalt der Grundwässer an freiem Ammoniak vorläufig eine symptomatische Bedeutung für die Schätzung der Oxydationskonstanten A nicht absprechen. Die Stehprobe ist von zu vielen Zufälligkeiten abhängig, um mehr als die Tatsache damit festzustellen ob das Eisen überhaupt in bestimmter Frist freiwillig sich absetzt, bzw. welcher Teil davon sich dauernd in Lösung erhält. Das Verfahren von Deseniss & Jacobi „im direkten Strom“ erlaubt auch hartnäckige Wässer durch richtige Abstufung von Kontaktzeit und Kornfeine zu bewältigen. Zur sicheren Einstellung von A, die der ganzen Anordnung zu Grunde liegen muss, ist aber natürlich in wichtigen Fällen der direkte Versuch nach Abschnitt 6 noch immer rein theoretischen Erwägungen über die chemischen Vorgänge vorzuziehen.

Inhalt.

A. Physikalisches	3
1. Anknüpfung	3
2. Das Grundgesetz	4
3. Geltungsbereich der Regel	17
4. Geschwindigkeit und Druck	20
5. Feststellung der Oxydationskonstanten	22
B. Chemismus	25
6. Der Charakter des Wassers	25
7. Moor- und Huminsubstanzen	29
8. Der Ammoniakausweis	33

Druck von W. Hoppe, Borsdorf-Leipzig.



Gesundheit. Hygien. und gesundheitstechn. Zeitschrift.

Halbmonatsschrift für alle Gebiete der öffentl. Gesundheitspflege insbesondere für Städtebau und -Reinigung, Wasserversorgung (Quellen, Grundwasser, Brunnen), Kanalisation, Kläranlagen, Volksbäder, Schlacht- und Markthallen, Lüftung, Heizung, Beleuchtung, Desinfektion etc. Unter Mitwirkung städtischer Gesundheits-Kommissionen und vieler Mitarbeiter, herausgegeben von Stadtbaurat J. Brix, o. ö. Professor an der Techn. Hochschule Berlin. 31. Jahrgang 1906. Monatl. 2 meist illustr. Hefte. Preis vierteljährl. 4 M. Probehefte kostenfrei.

Die sozialen Fragen klären sich mehr und mehr zu Fragen der Hygiene ab. Die Zeitschrift widmet sich denselben und behandelt diese in gediegenen Originalaufsätzen, Referaten und durch die Berichte über die Tätigkeit der Gesundheits-Kommissionen in den preuss. Städten.

Wasserversorgung.

Darapsky, Dr. L., Die Grundwasserfrage in Hamburg. Preis 1 M.

Darapsky, Dr. L., Tage oder Tiefenwasser? Preis 1 M., geb. 2 M.

Darapsky, Dr. L., Altes und Neues von der Wünschelrute. Mit einem Titelbild. 1903. 1 Mk. 50 Pfg., geb. 2 Mk. 50 Pfg.

Darapsky, Enteisung von Grundwasser. 104 S. mit 3 Diagr. und 5 Abb. 2 M., geb. 3 M.

Erlwein, Dr., Trinkwasserreinigung durch Ozon nach dem System von Siemens & Halske. Mit Abb. 1901. 1 M.

Erlwein, Dr., Die Ozonwasserwerke in Wiesbaden-Schierstein und Paderborn mit Abb. 1903. 2 M.

Erlwein, Dr., Trinkwasserreinigung durch Ozon und Ozonwasserwerke. 1904. Mit Abb. 2 M., geb. 3 M.

Kröhnke, Dr., Über die zerstörende Wirkung freier Kohlensäure im Wasser auf Eisen. Ein Beitrag zur Frage der Trinkwasser-Beurteilung. Mit Abb. Preis 50 Pf.

Lempelius, K., Das neue Wasserwerk der Stadt Worms. 40. 16 S. mit Plänen, Abbild. und Tabellen. 1 M. 50 Pf.

Römer, Dr., Über Trinkwasserversorgung mit besonderer Berücksichtigung der Wasserverh. Marburgs. Mit 4 Plänen. 1 M.

Wessely, von, Rud. Ritter. Wasserversorgung Prags nach dem Projekte der Böhmischen Sparkasse. 70 Pf.

Kanalisation.

Büsing, Prof., Über die Bestimmung der von städt. Kanälen aufzunehmenden Wassermengen. 1 M.

Forbát-Fischer, Die Kanalisation von Mailand. Mit Abb. 1 M.

Hopp, A., Haus-Kanalisations- und Haus-Wasserleitungsanlagen amerikanischen Systems. Mit 68 Abbild. 2 M., geb. 3 M.

Kanalisation, Abwasser-Reinigung u. Müllverbrennung. Projekt für die Stadt Königshütte. Bearbeitet durch die Allgem. Städtereinig.-Ges. 28 Blatt. Reichsformat m. 8 Taf. 3. M.

Kröhnke, Dr., Über Spülabortgruben. I. Teil 70 Pfg.

Reinhaltung der Flüsse.

- Bonne**, Dr. med., Neue Untersuchungen und Beobachtungen über die zunehmende Verunreinigung der Unterelbe. 1902. Gr. 8°. 100 S. 2. Aufl. 2 Mk., geb. 3 M.
- Bonne**, Dr., Die Notwendigkeit der Reinhaltung der deutschen Gewässer. 8°. 250 S. 1901. 4 Mk., geb. 5 Mk.
- Bonne**, Dr. med., Über die militärische Bedeutung der Reinhaltung unserer deutschen Gewässer. 70 Pf.
- Bonne**, Dr., Wichtigkeit der Reinhaltung der Flüsse, erläutert durch das Beispiel der Unterelbe bei Hamburg-Altona. 8°. 39 Seiten. Preis 1 M.
- Brix**, Baurat, Wie sind Schifffahrtskanäle vor misständiger Verunreinigung zu schützen? 1902. 40 Seiten. 1 Mk.
- Classen**, Ing. H., Neue Untersuchungen über die Grenzen und hydrometrischen Werte der Selbstreinigung fließender Gewässer. 26 Seiten u. 1 Tafel Tab. 1899. 1 Mk.
- Classen**, Ing. H., Gutachten über die drohende Verunreinigung des Rheinstromes. 26 Seiten. 1899. 1 Mk.

Städtereinigung.

- Brix**, Baurat J., Der Städtekehricht und seine unschädliche Beseitigung. 1. Heft 1902. 1 M.
- Degener**, Priv. Doc. Dr., Prinzipien der Städtereinigung. 1 M.
- Voss**, Stadtbau-Insp., Das Strassenreinigungs- und Müllabfuhrwesen in Elberfeld und Vorschläge für eine Neuordnung. Gr. 4°. 33 S. mit Karte, Tabellen und einer Übersicht über die Strassenreinigung in den wichtigsten Städten. 3 M. 50 Pf.

Abwässer-Reinigung.

- Dankwerts**, Reg. u. Baurat Prof. Dr., Ausnutzung der Kanalisations-Abwässer. 1 M. 50 Pf.
- Degener**, Priv.-Doz., Dr., Das Kohlebrei-Verfahren. 29 S. 1899. 50 Pf. 2. Teil 1901. 50 Pf.
- Göhring**, Dr. C. F., Beiträge zur Reinigung von städtischen und Fabrikabwässern. 1904. 1 M.
- Koschmieder**, Ing. H., Die Verwendung elektrischer Energie zur Reinigung und Sterilisierung von Abwasser. 1903. 1 M.
- Koschmieder**, Ing. H., Die Verwertung des Schlammes von Kläranlagen für Abwässer. 1903. 1 M.
- Kröhnke**, Dr. O., Über durchlaufend betriebene Oxydations-Verfahren bei der Abwasserreinigung. Gr. Oktav. 54 S., m. 27 Abb. 2 M., geb. 3 M.
- Müllénbach**, Ing. H., Abwasserreinigungsfrage in Amerika. 1905. 1 M.
- Müllénbach**, Ing. H., Aus der Praxis der Abwasserreinigung. 1903. Mit Abbild. Preis 1 M.
- Schmidt**, Kgl. Wasserbau-Insp., Der heutige Stand der Abwasserklärungsfrage und die Reinerhaltung unserer Vorfluter. Mit Abb. Preis 2 M., gebunden 3 Mk.