Das Zinkperhydrolyd läßt sich also mit Hilfe von gesäuerter Jodkaliumlösung innerhalb einer Reaktionsdauer von 10–15 Minuten bestimmen.

Die Berechnung der Resultate entspricht den Gleichungen:

Das angewandte Präparat war demnach 48,55%ig.

Schließlich mag noch angefügt werden, daß Natriumsuperoxydpräparate wegen der stürmischen Sauerstoffentwicklung beim Zusammenbringen mit Wasser durch Jodlauge nicht bestimmbar sind.

Indifferent gegen letztere verhalten sich die Persulfate, analog deren Verhalten gegenüber Permanganat.

Ueber Reinigung von Wasser mittels Eisenhydroxyd und ein einfaches und billiges Verfahren zur Herstellung einer hierzu geeigneten Lösung von kolloidalem Eisenhydroxyd ohne Dialyse.

Von Apotheker H. Schweikert · Bonn.

(Eingegangen den 19. XI. 1906.)

Einem einfachen und billigen Verfahren zur Reinigung von Wasser kommt unzweifelhaft für die Wasserversorgung besonders von Städten und Ortschaften eine große Bedeutung zu.

Ich glaube nun, daß bis jetzt kaum ein anderes Mittel zu diesem Zwecke bekannt ist, welches mit Einfachheit, verhältnismäßiger Billigkeit und völliger Gefährlosigkeit günstigere Wirkung verbindet als das Eisenhydroxyd.

Schon längst hat man zur Reinigung von Wässern die Erzeugung von Niederschlägen in denselben durch Zusatz von Chemikalien angewandt, um durch diese Niederschläge die in dem Wasser vorhandenen Schwebstoffe niederzureißen und so das Wasser zu klären. Aber diese Reinigung und Klärung war meistens nur eine mechanische, um an und für sich brauchbare Wässer lediglich von den mehr oder minder

zufällig vorhandenen festen Partikelchen (Lehm, Ton, Fett etc.) zu befreien¹⁾.

Zu diesem Zwecke benutzt man die verschiedensten Stoffe. So führt Koenig²⁾ nicht weniger als 75 derartige Verfahren an, darunter nicht weniger als 30, welche sich der Eisenverbindungen entweder für sich allein oder in Kombination mit anderen Stoffen bedienen.

Der Wirkung dieser chemischen Fällungsmittel steht Koenig im allgemeinen ziemlich skeptisch gegenüber. Er sagt darüber: „Durch die meisten derselben wird ein fauliges Abwasser zwar mehr oder weniger geruchlos, aber auf die gelösten Stoffe sind alle Fällungsmittel mehr oder weniger ohne Einfluß; unter Umständen werden sogar, besonders bei Anwendung von überschüssigem Kalk, die Schwebestoffe zum Teil in Lösung übergeführt“³⁾.

Wohl weist Koenig aber darauf hin⁴⁾, daß die Bildung der Niederschläge von Eisenoxydoxydulhydrat oder von Eisenoxydhydrat in dem zu reinigenden Wasser die Ausfällung der gelösten organischen Stoffe begünstigt.

Die zur Reinigung von Trinkwasser brauchbaren und angewandten Methoden werden von diesem Autor⁵⁾ in 3 Abteilungen gebracht. In der ersten finden sich solche, welche bloß eine chemische Wirkung äußern, ohne die Bestandteile des Wassers als solche wesentlich zu verändern. Hierzu gehört in erster Linie das Eisenchlorid mit oder ohne Anwendung von Kalk oder Natriumbikarbonat; diese Methode interessiert uns hier um deswillen besonders, weil der dabei entstehende Niederschlag von Eisenhydroxyd mit dem Niederschlag durch die von mir empfohlene Eisenhydroxydlösung übereinstimmt.

Nach Kirchner⁶⁾ wurde vom Preußischen Kriegsministerium bereits im Jahre 1878 ein Zusatz von 0,45–0,675 g Eisenchlorid und 0,20–0,30 g Natriumbikarbonat für 1 Liter Wasser vorgeschlagen. Plagge⁷⁾ findet dieses Verfahren als außerordentlich wirksam und zur Zeit seiner Einführung von den Truppen nur nicht genügend gewürdigt. Der sich bildende voluminöse Niederschlag von Eisenoxydhydrat reißt nach Plagge nicht nur die gröberen Trübungen des Wassers, sondern

1) Hans Reisert, Köln a. Rh., Abt. III, Wasserreinigungsanlagen.

2) Koenig, Die Verunreinigung der Gewässer etc., 2. Aufl. 1899. Band I, S. 353 ff.

3) Koenig, Die Verunreinigung der Gewässer etc., Band I, S. 360.

4) Ebenda, S. 361.

5) Ebenda, S. 191 ff.

6) Kirchner, Grundriß d. Milit. Gesundheitspflege 1891, S. 152.

7) Plagge in Veröffentl. a. d. Geb. d. Milit.-Sanitätsw., herausgegeben von der Mediz. Abt. d. Königl. Kriegsministeriums, Heft 9.

auch nahezu sämtliche Bakterien mit zu Boden, und die obenstehende klare Flüssigkeit ist fast vollkommen keimfrei.

Koenig¹⁾ aber kommt zum Schluß seiner Erörterungen über die Reinigung des Trinkwassers durch Chemikalien zu folgendem Urteil: „Im übrigen gilt, wenn schon die Anwendung von Chemikalien zur Reinigung von Schmutzwasser als ein Notbehelf angesehen werden muß, dieses besonders für Reinigung von Trinkwasser. Die Wirkung ist eine unsichere, und sind die Verfahren in der praktischen Ausführung um deswillen schwierige, weil die Menge der Zusätze jedesmal genau dem zu reinigenden Wasser angepaßt werden muß. Setzt man zu wenig Chemikalien zu, so bleibt die reinigende oder sterilisierende Wirkung mehr oder weniger ganz aus, setzt man aber etwas zuviel zu, so wird das Wasser leicht ungenießbar“.

Auch die eben erwähnte von Plagge als so außerordentlich wirksam befundene Methode mit Eisenchlorid und Natriumbikarbonat leidet an diesem letzten von Koenig gerügten Mangel. Die beiden Lösungen müssen genau abgewogen werden, weil sonst die Gefahr entsteht, daß entweder das Wasser eisenhaltig wird, wenn man zu viel Eisenchlorid zusetzt, oder durch überschüssiges Natriumbikarbonat alkalisch wird und laugenartigen Geschmack annimmt. Ferner wird durch das zugefügte Natriumbikarbonat eine entsprechende größere Menge Chlornatrium gebildet, welche im Wasser gelöst bleibt und dieses stark chlorhaltig macht. Drittens aber entwickelt sich durch das zugefügte Natriumbikarbonat bei der Zersetzung des Eisenchlorids eine entsprechende Menge von Kohlensäure, welche sich in feinen Bläschen an den gebildeten Eisenhydroxyd-Niederschlag ansetzt und bewirkt, daß sich derselbe nur schwierig zu Boden setzt, denselben vielmehr in der Schwebe erhält oder wohl gar an die Oberfläche des Wassers hebt, und nur durch längeres kräftiges Umrühren kann dieser Uebelstand in etwa beseitigt werden.

Alle diese, wie auch die anderen von Koenig gerügten Mängel bei Anwendung von Chemikalien treten jedoch bei Anwendung der kolloidalen Eisenhydroxydlösung garnicht oder doch nur in ganz verschwindendem Maße auf.

Die kolloidale Eisenhydroxydlösung hat die hervorragende Eigenschaft sowohl durch sehr geringe Mengen kaustischer oder kohlenaurer Alkalien und alkalischer Erden, wie auch durch sehr geringe Mengen von Mineralsäuren und durch die meisten Neutralsalze koaguliert und vollständig gefällt zu werden. Da aber die zur Wasserversorgung benutzten Wässer nie ganz frei von solchen Salzen sind, so wird das

1) Koenig, Die Verunreinigung der Gewässer etc., Band I, S. 194.

Eisenhydroxyd aus seiner Lösung dadurch vollständig ausgeschieden, und liegt eine Gefahr der Verunreinigung des Wassers durch Eisen hierbei nicht vor, wenn man nicht unvernünftig viel von der Eisenhydroxydlösung zusetzt. Selbst wenn man das Mehrfache der im allgemeinen zur Reinigung des Wassers ausreichenden Menge (1:1000) zusetzt, wird in der Regel alles Eisenhydroxyd gefällt, und das Wasser ist nach dem Absetzen oder Abfiltrieren vollkommen frei von Eisenoxyd.

Andererseits aber geht das Eisenhydroxyd mit den meisten im Wasser vorkommenden gelösten organischen Substanzen, besonders auch mit Eiweiß- und anderen Protein-Substanzen, Huminstoffen usw. unlösliche Verbindungen ein, so daß sie, wenn sie im Wasser vorhanden sind, mit niedergeschlagen werden, das Wasser also dadurch davon befreit wird.

Ein weiterer Vorzug der kolloidalen Eisenhydroxydlösung aber ist, daß das Wasser, wenn es etwa Sulfate, z. B. Gips in größerer Menge enthält, mehr oder weniger durch dieselbe davon befreit wird, indem sie sich zum Teil mit den Sulfaten umsetzt und mit niederfallendes basisch-schwefelsaures Eisenoxyd bildet.

Da aber weiter die kolloidale Eisenhydroxydlösung nur einen sehr geringen Gehalt an Chlor hat, nämlich bei einem Gehalte von 3,5% Eisen nur höchstens 0,6–0,7% Chlor, und der niederfallende Niederschlag von Eisenhydroxyd außerdem noch ziemlich stark chlorhaltig ist, so ist auch die Vermehrung der Chlorverbindungen im Wasser verschwindend klein.

Diese hervorragenden Eigenschaften der kolloidalen Eisenhydroxydlösung zur Reinigung von Wasser sind schon früher mehrfach erkannt worden¹⁾.

Auch aus den von mir angestellten und von Herrn Dr. Gronover²⁾ bestätigten chemischen Untersuchungen von Elbwasser, welches ich dem freundlichen Entgegenkommen des Magistrats der Stadt Magdeburg in größerer Menge verdankte, ergibt sich, daß der Gehalt an sogen. organischer Substanz nach Zusatz von Eisenhydroxydlösung im Verhältnis von 1:1000 auf weniger als die Hälfte herabging, bei einem Zusatz von 2:1000 und 3:1000 aber auf ca. den vierten Teil, und daß dabei der Chlorgehalt nur um 1 Teil auf 100 000 Teile Wasser zunahm. Die Tabelle S. 16 gibt über das Resultat der chemischen Untersuchung näheren Aufschluß.

¹⁾ Hager, Handbuch der pharm. Praxis, Ergänzungsband, 1883, S. 103, sowie Biltz u. Kröhnke, Berichte d. Chem. Ges. 1904, Heft 7, S. 1751, III.

²⁾ z. Z. Direktor d. Städt. Untersuchungsamtes in Mühlhausen i. E.

Gleich günstig war das Ergebnis der bakteriologischen Untersuchungen des Elbwassers im hygienischen Institut der Königlichen Universität zu Bonn¹⁾.

In 1 ccm Wasser sind gefunden worden:	Rohwasser	Mit Eisenhydroxyd geklärtes Wasser im Verhältnis von			
		0,5:1000	1:1000	2:1000	3:1000
Bakterienkeime	1470	750	364	178	72

Auch hier ist die Zahl der Keime in dem 1:1000 geklärten Wasser auf ca. $\frac{1}{4}$; bei dem 2:1000 geklärten auf ca. $\frac{1}{8}$, und bei dem 3:1000 geklärten sogar auf $\frac{1}{20}$ herabgemindert worden.

In 100000 Teilen Elbwasser sind gefunden worden:	I. Rohwasser		II. Mit Eisenhydroxyd geklärt im Verhältnis von			
	Schweikert	Gronover	1:1000		2:1000	3:1000
			Schweikert	Gronover	Schweikert	Schweikert
Abdampfrückstand	52,0	51,4	49,7	54,7	50,7	51,8
Glühverlust	8,5	9,8	10,0	10,7	6,2	8,1
Organische Substanz ²⁾ . .	14,0	11,0	6,0	4,8	4,25	3,75
Chlor	17,4	17,2	18,4	18,25	18,8	19,9
Schwefelsäure	5,7	4,9	5,6	4,6	5,5	5,6
Salpetersäure	?	0,24	?	0,24	?	?
Ammoniak	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt	fehlt
Salpetrige Säure	"	"	"	"	"	"
Eisen ³⁾	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur

Weiter hat Herr Dr. Hugo Fischer⁴⁾ mit dem Elbwasser und der ihm von mir übergebenen Eisenhydroxydlösung bakteriologische Untersuchungen angestellt. Er berichtet u. a.: „In den nicht (mit Eisenhydroxydlösung) behandelten Kulturen waren stets eine Menge Keime, pro Tropfen mehrere Hunderte im Durchschnitt, nachweislich;

¹⁾ Ausgeführt durch Herrn Privatdozent Dr. Selter.

²⁾ Die Bestimmung der organischen Substanz erfolgte mit Kaliumpermanganat, und zwar von Dr. Gronover in alkalischer Lösung, während ich selbst nach Kubel in saurer Lösung bestimmte. Dadurch dürfte sich die Differenz in beiden Bestimmungen erklären. Der starke Coloridgehalt des Wassers wird, wie wohl anzunehmen ist, in saurer Lösung das Resultat ungünstig beeinflusst haben, und werden auch dementsprechend die bei dem im Verhältnis 2:1000 und 3:1000 geklärten Wasser gefundenen Zahlen für organische Substanz herabzusetzen sein.

³⁾ Unwägbar, nur im Abdampfrückstand nachweisbar.

⁴⁾ Derzeit Privatdozent der Botanik u. d. Bakteriologie an der Königl. Universität Bonn und an der Landw. Akademie Bonn-Poppelsdorf.

im Filtrat war die Keimzahl mindestens auf etwa den fünften Teil herabgesetzt, manche Schälchen erwiesen sich als völlig steril; in einem Versuch z. B. ging in drei Schälchen zusammen nur ein einziger Keim auf“.

Als ganz besonders wichtig für die hygienische Seite der Frage erscheint eine Abhandlung von O. Müller¹⁾: „Ueber den Nachweis von Typhusbazillen im Trinkwasser durch Fällung mit Eisenoxychloridlösung“, aus welcher hervorgeht, daß eine Eisenoxychloridlösung (bezw. Eisenhydroxydlösung) eine sehr hohe Fällungskraft für Typhusbazillen besitzt. Müller hat 3 Liter reines Wasser künstlich mit einer bestimmten Anzahl Typhuskeime infiziert, dann mit 5 ccm Eisenlösung gefällt und im Niederschlage fast die gesamte Menge der Typhusbazillen wiedergefunden, während das abfiltrierte Wasser davon frei gefunden wurde.

Nach alledem dürfte die ausgezeichnete Wirksamkeit der kolloidalen Eisenhydroxydlösung für die Reinigung von Wasser außer allem Zweifel stehen.

Ich möchte noch mit einigen Worten auf die Reinigung des Wassers durch Sandfiltration, welche ja bisher die im großen am meisten angewandte Reinigungsmethode ist, eingehen.

Die Wirkung der Sandfiltration besteht nach C. Piefke²⁾: erstens in der mechanischen, d. h. in der Zurückhaltung der Schwebstoffe; zweitens in der sogen. physiologischen, d. h. in der möglichst vollständigen Zurückhaltung der Mikroorganismen aller Art; von einer frischen Sandschicht werden diese nur unvollkommen zurückgehalten, vollkommen erst dann, wenn sich die sogen. „Schleimschicht“ auf den Filtern gebildet hat; aber selbst diese Schmutzdecke, welche bei Filtration unreiner Wässer auf der Oberfläche des Filters entsteht, kann nicht verhindern, daß der unter ihr befindliche sterile Sand längere Zeit für Mikroorganismen durchlässig bleibt; drittens in der chemischen Wirkung, d. h. in der Umsetzung und Oxydation der gelösten, besonders der organischen Stoffe. Diese Wirkung ist aber nach Koenig's Angaben nur gering.

Aus den Ausführungen Koenig's geht überhaupt hervor, daß die Sandfiltration nach allen drei angegebenen Richtungen hin unvollkommen wirkt. Dazu kommt, daß nach der Reinigung der Sandfilter das filtrierte Wasser so lange wieder einen höheren Keimgehalt besitzt, bis sich die Schleimschicht von neuem gebildet hat³⁾. Die Gewinnung eines keimfreien oder keimarmen Filtrats hängt also ganz

¹⁾ Zeitschr. f. Hygiene u. Infekt.-Krankh., Band 51 (1905), S. 1 ff.

²⁾ Koenig, Die Verunreinigung der Gewässer etc., Band I, S. 133.

³⁾ Ebenda, S. 135.

von der Dicke und Filtrierfähigkeit der vorhandenen Schleimschicht ab; wenn die Schleimschicht aber eine gewisse Stärke erreicht hat, so läßt sie kein Wasser mehr durch; sie muß dann entfernt, bezw. der Sand gereinigt werden.

C. Piefke¹⁾ hat auch Versuche darüber angestellt, welche von den drei Hautdecken, aus welchen sich die Schleimschicht bildet, nämlich Algen, Lehm und Eisenoxyd, die Bakterien — er wählte den *Bacillus violaceus* — am meisten zurückhalten; er fand die Lehmdecke am besten wirkend, von 63165 Keimen im Rohwasser blieben im Filtrat nur 19 in 1 ccm. Aber auch die Eisenoxyddecke wirkte fast ebenso günstig; es blieben im Filtrat nur 25 in 1 ccm, während bei der Algendecke immerhin 45 blieben.

Nach den Versuchen von C. Fränkel und C. Piefke²⁾ sind die Sandfilter keine keimdicht wirkenden Apparate; weder die gewöhnlichen Wasserbakterien noch auch Typhusbazillen und Cholera-bakterien werden von denselben mit Sicherheit zurückgehalten. Die Menge der in das Filtrat übergehenden Mikroorganismen ist abhängig von der Anzahl der im unfiltrierten Wasser vorhandenen Keime und von der Schnelligkeit der Filtration. Anfang und Ende einer jeden Gebrauchsperiode des Filters sind besonders gefährliche Zeiten; im ersteren Falle haben die Filter noch nicht ihre volle Leistungsfähigkeit erlangt, im letzteren Falle begünstigt die Pressung der oberen Filterschichten, vielleicht auch das selbständige Durchwachsen der Bakterien ein Abwärtssteigen der Mikroorganismen.

Es geht hieraus klar hervor, daß bei den Sandfiltern die „Schleimschicht“ — nach den eben erwähnten Versuchen von C. Piefke — durch eine Eisenhydroxydschicht erfolgreich ersetzt werden kann.

Da aber weiter die Filtration um so wirksamer ist, je langsamer sie vor sich geht, so sind andererseits ausgedehntere Filteranlagen notwendig, um die nötige Menge Wasser zu liefern.

Ich habe nun, allerdings nur im kleinen und mit Papierfiltern, Versuche über die Filtrationsgeschwindigkeit angestellt und zwar:

1. bei Rohwasser;
2. bei mit Eisenhydroxyd geklärtem Wasser, und hierbei je nachdem
 - a) der Eisenhydroxyd-Niederschlag mit auf das Filter gebracht wird, also gewissermaßen die „Schleimschicht“ ersetzt;
 - b) das Eisenhydroxyd sich abgesetzt hat und nur das geklärte Wasser auf das Filter gelangt.

¹⁾ Koenig, Die Verunreinigung der Gewässer etc., Band I, S. 136 bezw. Zeitschr. f. Hygiene u. Infekt.-Krankh., Band 16 (1894), S. 181.

²⁾ Zeitschr. f. Hygiene etc. 1890, Bd. 8, 1.

Angewandt wurde, um ein möglichst leichtes Ablaufen des Filtrates zu erzielen, und die ganze Filterfläche wirken zu lassen, ein sorgtätig sternförmig gefaltetes Filter von gut durchlassendem doppelt-starkem Filtrierpapier von Schleicher & Schüll No. 598. Der Flächeninhalt des Filters, welches während des Versuches immer möglichst voll gehalten wurde, betrug 500 qcm. Die Ergebnisse dieser Versuche ergeben sich aus der nachstehenden Tabelle:

Es filtrierten:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	12	15	Liter
1. Rohwasser in:	2	4	6½	10½	15½	23	33	45½	66½	—	—	Minuten
Das Filtrat war:	trübe	trübe	trübe	fast klar	fast klar	klar	klar	klar	klar	—	—	—
2. Mit Eisenhydroxyd geklärtes Wasser												
a) Niederschlag aufs Filter gebracht, in:	2½	5	8¼	—	16	21¼	—	32	38¼	59	—	Minuten
Das Filtrat war:	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	—	—
b) Geklärtes Wasser ohne Niederschlag aufs Filter gebracht, in:	—	—	3¼	—	—	6¼	—	—	10½	14½	18¼	Minuten

Hiernach wurde klares Wasser bei rohem Wasser erst nach 15½ Minuten erzielt, nachdem 5 Liter trübe abgelaufen waren. Die Filtrationsgeschwindigkeit nahm dann rasch ab, sodaß in den folgenden 51 Minuten nur 4 Liter klares Wasser erhalten wurden.

Bei dem mit dem Eisenoxydhydrat-Niederschlag auf das Filter gebrachten geklärten Wasser lief das Filtrat sofort klar ab, auch war die Verlangsamung der Filtration in den späteren Stadien des Versuches eine weit geringere wie bei dem rohen Wasser.

Das durch Absetzenlassen von dem Eisenhydroxyd-Niederschlag befreite Wasser zeigte, wie vorauszusehen, neben einer doppelt bis dreifach so großen Anfangsgeschwindigkeit später nur eine sehr unbedeutende Verlangsamung¹⁾. Das Filtrat war selbstverständlich auch hier von Anbeginn vollkommen klar.

Auch über die Filtrationsgeschwindigkeit bei Beschickung des Filters mit einer größeren Menge des Eisenhydroxyd-Niederschlages,

¹⁾ Die wohl auf die Quellung der Papierfasern zurückzuführen ist.

also gewissermaßen einer künstlichen „Schleimschicht“, habe ich Versuche angestellt, die zugleich auf die Bestimmung der organischen Substanz in den Filtraten mittelst Permanganat nach Kubel ausgedehnt wurden.

Zu diesem Zwecke wurden 200 ccm rohes Elbwasser mit 3 ccm Eisenhydroxydlösung gemischt, unter öfterem Umrühren eine halbe Stunde lang stehen gelassen, und sodann das Gemisch nach gutem Umrühren auf das Filter gebracht und dieses bis zum Rande gefüllt. Das Filtrat war vollkommen klar und farblos und frei von Eisenoxyd. Nachdem das Wasser abgelaufen war, hatte sich der Niederschlag anscheinend ziemlich gleichmäßig auf dem Filter abgelagert, nach unten naturgemäß etwas stärker. Es wurde nun rohes Elbwasser nachgefüllt und das Filter beständig bis zum Rande des aufgelagerten Eisenhydroxyd-Niederschlags vollgehalten. Das Filtrat war sofort vollkommen blank und klar. Es gebrauchte zum Durchlaufen

das erste Liter 20 Minuten,
das zweite Liter 45 Minuten,
weitere 0,8 Liter 75 Minuten.

Wir sehen also auch hier bei Filtration von rohem Wasser eine ganz bedeutende Abnahme der Filtrationsgeschwindigkeit. Es filtrierten in 140 Minuten nur 2,8 Liter klares Wasser, während ohne den Eisenhydroxyd-Niederschlag auf das Filter gebrachtes geklärtes Wasser in $18\frac{3}{4}$ Minuten 15 Liter reines, klares Wasser lieferte.

Die Bestimmung der organischen Substanz ergab folgende Resultate:

Die zuerst mit dem Eisenhydroxyd-Niederschlag auf das Filter gebrachten 200 ccm Wasser ergaben ein Filtrat, welches auf 100000 Teile 3,4 Teile organische Substanz enthielt.

Im ersten Liter des nachfolgenden Filtrates von dem mit rohem Elbwasser gespeisten Filter wurden gefunden

auf 100000 Teile 3,9 Teile organische Substanz,
im zweiten Liter des nachfolgenden Filtrates 5,0 Teile,
in den 0,8 Liter des dritten Filtrats 6,1 Teile,

im Gesamtgemisch der Filtrate (3 Liter) 5,1 Teile organische Substanz auf 100000 Teile oder annähernd dieselbe Menge, welche oben¹⁾ in dem im Verhältnis 1:1000 geklärten Elbwasser gefunden worden ist.

Die reinigende Wirkung, auf den Gehalt an organischer Substanz bezogen, ist hiernach ungefähr gleich groß, gleichviel ob man die gesamte Menge des zu reinigenden Wassers mit der entsprechenden Menge Eisenhydroxydlösung mischt und dann nach dem Absetzen ab-

¹⁾ Vergl. die Tabelle Seite 16.

filtriert, oder ob man die der gesamten Menge des zu reinigenden Wassers entsprechende Menge der Eisenhydroxydlösung zuerst einer wesentlich kleineren Menge des rohen Wassers zufügt — bei obigem Versuch war es nur $\frac{1}{15}$ der Gesamtmenge —, dann den Niederschlag auf das Filter bringt, und die übrige der angewandten Menge Eisenhydroxydlösung entsprechende Menge Rohwasser nachfüllt.

Die bei letzterem Verfahren eintretende Verringerung der Filtrationsgeschwindigkeit ist aber so bedeutend, daß dem ersteren Verfahren unbedingt der Vorzug zu geben ist, besonders da das Absetzen in der Regel schon nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde ziemlich vollständig eintritt.

Ein bedeutender Vorteil dürfte dabei für den Großbetrieb dadurch erwachsen, daß die Filter weit einfacher konstruiert werden können, wenn sie nur den Zweck erfüllen, die geringen Reste des übrigens ziemlich grobflockigen Niederschlages von Eisenhydroxyd zurückzuhalten, welche etwa noch mit auf das Filter gelangen. Infolge der bedeutend größeren Filtrationsgeschwindigkeit kann die Ausdehnung der Filteranlagen eine weit beschränktere sein, um dabei doch dasselbe Quantum reinen Wassers zu liefern. Besonders aber würde bei der Reinigung des Wassers mittelst Eisenhydroxyd der oben (S. 18) erwähnte, von Fränkel und Piefke festgestellte, große Uebelstand vermieden werden, daß Anfang und Ende jeder Gebrauchsperiode der Sandfilter besonders gefährliche Zeiten sind, und daß das Ablaufenlassen des Filtrates und damit eine nicht unbedeutende Wasservergeudung nach jeder sich ziemlich oft wiederholenden Reinigung der Filter solange nötig wird, bis sich die „Schleimschicht“ wieder in genügender Dicke gebildet hat. Auch würden die Filter eine stetige sehr lange Wirkungs-dauer erhalten.

Der Anwendung des Verfahrens im Großbetriebe stand bisher die Umständlichkeit und Langwierigkeit der Herstellung der kolloidalen Eisenhydroxydlösung, welche nur durch Dialyse zu erzielen war, hindernd im Wege.

Man hat deshalb auch wohl mehrfach die einfacher und leichter herzustellende Eisenoxychloridflüssigkeit (den Liquor Ferri oxychlorati des Deutschen Arzneibuches) zu dem Zwecke empfohlen, welcher ja auch eine nicht geringe Menge kolloidalen Eisenhydroxyds enthält. Dieser aber erweist sich doch weit weniger dazu geeignet, wie die kolloidale Eisenhydroxydlösung (der Liquor Ferri oxydati dialysatus).

Zunächst enthält der Liq. Ferri oxychlorati einen bedeutend höheren Chlorgehalt; infolgedessen ist er weniger leicht vollständig koagulierbar, und es erwächst die Gefahr, daß durch einen übermäßigen Zusatz das Wasser eisenhaltig wird, und daß die gefällten organischen Eisenoxydverbindungen durch einen Ueberschuß des Fällungsmittels

wieder in Lösung gehen. Ferner führt Oxychloridflüssigkeit infolge ihres wesentlich höheren Chlorgehaltes dem Wasser mehr Chlorverbindungen zu, als die kolloidale Eisenhydroxydlösung.

Es ist deshalb mein Bestreben gewesen, ein einfaches und billiges Verfahren ausfindig zu machen, um eine alle Eigenschaften des kolloidalen Eisenhydroxyds zeigende Lösung herzustellen, ohne die umständliche und langwierige Dialyse.

Dies ist mir nun nach jahrelangen Versuchen und Untersuchungen, wie ich glaube, in zufriedenstellender Weise endlich gelungen. Das diesbezügliche Verfahren habe ich zum Patent angemeldet. Das Kaiserl. Patentamt hat dann auch die Erteilung des Patentes am 31. Mai 1906 unter No. 173773 beschlossen, mit der Maßgabe, daß das Patent vom 8. Juli 1904 an läuft.

Ueber die Herstellungsart der Eisenhydroxydlösung enthält die nachfolgend abgedruckte Patentschrift das Nähere.

Beschreibung.

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung einer Lösung von Eisenhydroxyd, welche die Eigenschaften der kolloidalen Eisenhydroxydlösung besitzt und sich wegen ihrer billigen und einfachen Herstellungsweise zur Reinigung von Wasser im Großbetriebe eignet.

Die Darstellung dieser Lösung geschieht wie folgt:

Zu einer mäßig verdünnten Eisenchloridlösung, welche frei von Schwefelsäure ist, wird in kleineren Portionen eine Lösung von Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat, die gleichfalls möglichst frei von Schwefelsäure sein muß, in der Weise hinzugefügt, daß man den entstehenden Niederschlag sich immer erst wieder auflösen läßt, bevor man eine neue Menge der Natriumkarbonatlösung hinzufügt. Dieses wird so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt, auf Zusatz von Rhodansalzen nicht mehr oder doch nur ganz schwach blutrot gefärbt wird, aber noch eine im durchfallenden Lichte klare Lösung darstellt.

Ist dieses erreicht, so fügt man vorsichtig noch soviel von einer stark verdünnten Lösung von Natriumkarbonat oder von Natriumbikarbonat hinzu, daß sich das Eisenhydroxyd abscheidet, die Flüssigkeit nach dem Absetzen oder Abfiltrieren farblos erscheint, aber noch schwach sauer bleibt oder neutral nicht aber alkalisch wird.

Den entstandenen Niederschlag sammelt man nach dem Absetzen, läßt ihn vollkommen abtropfen und wäscht ihn durch Aufgießen von kleineren Mengen Wasser so lange aus, bis sich entweder das abtropfende Wasser stärker gelb zu färben anfängt, oder aber nur noch schwache Chlorreaktion zeigt.

Sodann befreit man den Niederschlag durch völliges Abtropfen und Absaugen auf einer Wasser gut aufsaugenden Unterlage¹⁾ soweit von Feuchtigkeit, daß er in seiner Masse Risse bildet und sich leicht von der Unterlage abheben läßt, und löst ihn dann durch Anrühren mit Wasser auf.

Wenn bei der Fällung des Eisenhydroxyds die Flüssigkeit noch schwach sauer blieb, und beim Auswaschen sich das abtropfende Wasser gegen Ende gelb zu färben anfang, so wird sich der Niederschlag jetzt leicht und klar im Wasser auflösen, und die Lösung wird nur im auffallenden, nicht aber im durchfallenden Lichte wenig trübe erscheinen. War hingegen die Flüssigkeit nach der Fällung neutral, so tritt keine klare Lösung ein.

Im letzteren Falle, wenn keine klare Lösung eintritt, fügt man noch soviel Eisenchlorid hinzu, daß das Verhältnis des Eisengehaltes (als Metall berechnet) zum Chlorgehalte in der Lösung nicht mehr beträgt als auf je 3,5 Teile Eisen 0,6—0,7 Teile Chlor, oder soviel Eisenchlorid, daß beim Erwärmen soeben klare Lösung erzielt wird, die Lösung jedoch nicht mit Rhodansalzen reagiert.

Die hierzu nötige Menge Eisenchlorid kann man zweckmäßig auch in einer aliquoten Menge des Niederschlages durch einen vorsichtig angestellten Probeversuch feststellen.

Die erhaltene Lösung soll eine vollkommen klare dunkelbraunrote Flüssigkeit von schwach saurer Reaktion darstellen, welche auf das spez. Gew. 1,050—1,051 gebracht in 100 Teilen annähernd 3,5 Teile Eisen enthält. Mit Wasser zwanzigfach verdünnt und zum Sieden erhitzt, soll sie sich nicht trüben, und sich weder mit Rhodansalzen blutrot färben, noch aus Kaliumjodid Jod frei machen. Sie wird sowohl durch Alkalien wie auch durch Säuren und durch viele Neutralsalze koaguliert, zeigt also alle chemischen Eigenschaften der kolloidalen Eisenhydroxydlösung, bezw. des Liquor Ferri oxydati dialysati. Durch ihr Verhalten gegen Rhodansalze und Jodkalium unterscheidet sich die nach dem vorliegenden Verfahren darzustellende Eisenlösung scharf von einer Eisenoxychloridlösung, wie sie nach der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches und nach Hager, pharmazeutisches-technisches Manuale 7. Aufl., 1903, S. 422 durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in wenig Salzsäure erhalten wird.

Die Vergleichung einer nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten Lösung von Eisenhydroxyd mit einem aus der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt bezogenen nach der Vorschrift des Ergänzungsbuches zum Deutschen Arzneibuche²⁾ durch Dialyse

¹⁾ Oder durch Zentrifugieren.

²⁾ Herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein.

aus Liquor Ferri oxychlorati hergestellten Liquor Ferri oxydati dialysati ergab ein völlig übereinstimmendes Verhalten beider Präparate gegen Reagentien.

Präparat	Spezifisches Gewicht bei 17° C.	Eisengehalt in 100 Teilen	Chlorgehalt in 100 Teilen	Silbernitrat	Rhodanamon mit Aether	Kaliumjodid mit Stärkelösung	Kaliumferrocyanid	20fache Verdünnung, zum Sieden erhitzt
Liq. Ferri oxydati dialysati (Merck)	1,04996	3,680	0,3918	keine Trübung	blieb farblos	keine dunkle Färbung	keine Bildung von Berliner Blau	blieb klar und unverändert
Eisenhydroxydlösung (Schweikert)	1,04953	3,548	0,4730	keine Trübung	blieb farblos	keine dunkle Färbung	keine Bildung von Berliner Blau	blieb klar und unverändert

Die Kosten der Herstellung der Eisenhydroxydlösung nach dem vorliegenden Verfahren, die für die Verwendung derselben im Großbetriebe naturgemäß wesentlich ausschlaggebend sind, sind so gering, daß sie kein Hindernis für seine Einführung bilden dürften. Zudem bedarf es keiner besonderen komplizierten Apparate und Einrichtungen für die Gewinnung der betreffenden Flüssigkeit, welche auf den Wasserwerken selbst leicht vorgenommen werden kann.

Nach vorläufigen Ermittlungen und Berechnungen stellt sich der Preis der Rohmaterialien, welche zur Herstellung von 1000 Liter einer Eisenhydroxydlösung mit 3,5 % Eisengehalt und einem spez. Gewicht von 1,050 nötig sind, etwa wie folgt:

38 kg Eisenspäne (% kg = 4,— M)	1,52 M
290 „ Salzsäure (33% ig) arsenfrei (% kg = 4,75 M)	13,78 „
34 „ Braunstein (85% ig) (% kg = 15,— M)	5,10 „
116 „ kalzierte Soda (90% ig) (% kg = 13,50 M)	11,30 „
Summa 31,70 M	

Da mit 1000 Liter Eisenhydroxydlösung im allgemeinen 1000 cbm Wasser gereinigt werden können, so würden sich demnach die Kosten der Rohmaterialien für die Reinigung von ein Kubikmeter Wasser auf 3,2 Pfennige stellen.

Bei der Darstellung der Eisenhydroxydlösung entstehen aber noch Nebenprodukte, nämlich Wasserstoffgas, Manganchlorür, Chlornatrium und Kohlensäure, ferner fällt bei der Reinigung des Wassers

Eisenhydroxyd ab. Inwieweit sich diese anderweit vorteilhaft nutzbar machen lassen, ist eine besondere Frage, die ich hier nur streifen will.

Beim Auflösen des Eisens in Salzsäure erhält man aus der obigen Menge von 36,75 kg Eisen 1,3 kg Wasserstoffgas oder annähernd 15 cbm, die vielleicht als Beimischung zum Leuchtgas zur Erhöhung seiner Heizkraft verwendet werden könnten. Auch das bei der Chloridierung des Eisenchlorürs zu Eisenchlorid entstehende Manganchlorür ist jedenfalls von gewissem Werte. Fraglicher erscheint, ob sich das bei der Klärung des Wassers niederfallende und mit Schmutzstoffen aus dem Wasser beladene noch chlorhaltige Eisenhydroxyd, welches sich bei größeren Wasserwerken in bedeutenden Mengen ansammeln würde, nutzbar verwerten ließe. Aber es will mir nicht unmöglich erscheinen, daß dasselbe sich wieder verarbeiten ließe, vielleicht auch nach Reinigung von den Schmutzteilen wieder im Kreislauf des Prozesses in Eisenchlorid umgewandelt werden könnte.

Gelänge die Einführung solcher Nebenprozesse, so wären dadurch die Kosten des Verfahrens auf ein Minimum zurückgeführt.

Aber auch im anderen Falle erscheint bei dem geringen Preise der Rohmaterialien, der Einfachheit der Herstellung und Anwendung der Eisenhydroxydlösung und ihrer unzweifelhaft großen Brauchbarkeit für die Wasserreinigung eine Prüfung des Verfahrens im Großbetriebe mit Rücksicht auf die oben (S. 21 Abs. 2) erwähnten großen Vorteile sicher gerechtfertigt, zumal wo es sich um Leben und Gesundheit vieler Menschen handelt.

Mitteilung aus dem chemischen Untersuchungsamte
der Stadt Aachen.

Eine neue Quecksilberlösung als Reagens auf Aldehyde, insbesondere Formaldehyd.

Von E. Feder.

(Eingegangen den 25. XI. 1906.)

Eine allgemeine Reaktion auf Aldehyde ergibt sich bekanntlich aus dem Verhalten derselben zu Neßler's Reagens; sie geben mit letzterem einen zunächst rotbraunen Niederschlag, der sich alsbald grau färbt. Weiter sind auch die Sachs'sche und die Knapp'sche Quecksilberlösung, die beide als Reagens auf Traubenzucker im Urin empfohlen sind, zur Untersuchung auf Aldehyde zu verwerten. Die Sachs'sche