Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 5.

1. März 1901.

4. Jahrgang.

Bestimmung des organischen Kohlenstoffs im Wasser.

Von

J. König in Münster i. W.

Die Bestimmung der organischen Stoffe in einem Wasser ist für die Beurtheilung desselben in gesundheitlicher Hinsicht eine ebenso wichtige Aufgabe, als sie bei den vorhandenen geringen Mengen sehr schwierig und was die Art der organischen Stoffe anbelangt, kaum lösbar ist. Für gewöhnlich suchen wir **dadurch** einen Anhaltspunkt für die in einem Wasser vorhandene Menge organischer Stoffe zu erlangen, dass wir das Wasser in alkalischer bezw. saurer Lösung mit $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung — eingestellt gegen Oxalsäure — erwärmen und die Menge des zur Oxydation erforderlichen Kaliumpermanganats oder des diesem entsprechenden Sauerstoffs ermitteln. Aber nicht nur die einzelnen in einem Wasser möglicherweise vorkommenden organischen Kohlenstoffverbindungen erfordern verschiedene Mengen Sauerstoff zur Oxydation, sondern auch verschiedene unorganische Verbindungen, wie z. B. Ferro-, Nitrit- und Schwefelverbindungen, die nicht selten in einem Wasser vorkommen, nehmen den Sauerstoff des Kaliumpermanganats zur Oxydation in Anspruch. So erfordern organische Verbindungen von der Zusammensetzung der Huminsäure $C_{60}H_{54}O_{27}$ (nach Detmer), Dextrine $C_6H_{10}O_5$ (allgemeine einfachste Formel), Oxalsäure $C_2H_2O_4$, ferner Ferrokarbonat $FeCO_3$, Kaliumnitrit KNO_2 und Kaliumsulfhydrat KHS zur vollständigen Oxydation verschiedene Mengen Sauerstoff nach folgenden Gleichungen:

Es erfordern somit zur Oxydation:

Substanz	Das Molekulargewicht (rund)	Sauerstoff, Molekulargewicht	Substanz	Sauerstoff
Huminsäure	1206	1440	100 mg	19,4 mg
Dextrin	162	144	100 „	88,8 „
Oxalsäure	90	16	100 „	17,7 „

Substanz	Das Molekular- gewicht (rund)	Sauerstoff, Molekulargewicht	Substanz	Sauerstoff
Ferrokarbonat	116	16	100 „	13,8 „
Kaliumnitrit	85	16	100 „	18,8 „
Kaliumsulfhydrat	72	64	100 „	88,8 „

Man sieht hieraus, welche verschiedene Mengen Sauerstoff organische Kohlenstoffverbindungen von obiger Konstitution, mit denen — oder ihnen ähnlichen bzw. nahekommenen Stoffen — man in einem Wasser rechnen kann, zur Oxydation verlangen. Man erhält daher, wie auch allgemein als selbstverständlich anerkannt wird, durch Feststellung des zur Oxydation verbrauchten Kaliumpermanganats oder Sauerstoffs keinen Anhaltspunkt über die Natur der in einem Wasser vorhandenen organischen Stoffe. Noch trügerischer wird die Zahl, wenn neben den organischen Stoffen, wie nicht selten, leicht oxydirbare, unorganische Verbindungen, wie Ferrosalze, Nitrite und besonders wenn Schwefelverbindungen in einem Wasser vorhanden sind.

Nichtsdestoweniger ist für die Beurtheilung eines Trink- bzw. Gebrauchswassers die Ermittlung des zur Oxydation erforderlichen Sauerstoffs von grossem Werth, weil sie uns wenigstens einen vergleichswisen Anhalt über die grössere oder geringere Menge leicht oxydirbarer Stoffe giebt und diese Grösse für die Beurtheilung genügt bzw. gleichzeitig neben dem sonstigen Befunde mitherangezogen werden kann.

Das Verfahren lässt aber fast ganz im Stiche, wenn es sich um Bestimmung der organischen Stoffe in einem Schmutzwasser handelt. Da die Oxydation mit Kaliumpermanganat nur in Wasser mit mässigen Mengen organischer Stoffe vorgenommen werden kann, so müssen die an organischen Stoffen reichen — selbst filtrirten — Schmutzwässer für die Titration mit Kaliumpermanganat meistens so stark verdünnt werden (1 : 10 bis 1 : 100), dass sich bei Umrechnung der für diese Verdünnung erhaltenen, an sich ungenauen Werthe zu stark vervielfachen, abgesehen davon, dass bei der Verdünnung mit destillirtem Wasser einerseits eine theilweise Oxydation durch den im Wasser gelösten Sauerstoff, andererseits eine Zumischung von etwas organischer Substanz, wovon ein destillirtes Wasser fast nie frei ist, statthaben kann. Die fauligen Schmutzwässer enthalten ferner häufig erhebliche Mengen Schwefelverbindungen und diese verwischen dann aus obigen Gründen das Bild von dem Gehalt an organischen Kohlenstoffverbindungen erst recht. Dass der Glühverlust des Trockenrückstandes uns keinen richtigen Maassstab für den Gehalt an organischen Stoffen geben kann, ist ebenfalls allgemein anerkannt, da derselbe auch Krystallwasser etc. miteinschliesst.

Ich habe mich daher bemüht, ein Verfahren für die quantitative Bestimmung des organischen Kohlenstoffs als solchen ausfindig zu machen, welches ich vorbehaltlich noch weiterer Verbesserungen mittheilen will, weil es sichere Ergebnisse liefert, andererseits aber auch einfach genug ist, um allgemein angewendet werden zu können. Dem Verfahren liegt der Gedanke

zu Grunde, den sämtlichen Kohlenstoff der organischen Verbindungen nach Entfernung der fertig gebildeten Kohlensäure durch oxydirende Mittel in Kohlensäure überzuführen, diese durch Natronkalk (bezw. Kalilauge) zu binden und gewichtsanalytisch zu bestimmen. Dieses Verfahren ist an sich nicht neu; schon P. Degener¹⁾ hat ein solches für die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in Abwässern aus Zuckerfabriken angewendet, indem er 100 bis 1000 ccm derselben eindampfte, den Rückstand in einem Kolben durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zunächst von fertig gebildeter Kohlensäure befreite, dann 5 g Chromsäure (bezw. 10 g saures chromsaures Kalium) zusetzte und die hiermit durch Kochen gebildete Kohlensäure bestimmte. In ähnlicher Weise wird auch schon seit alter Zeit der Humus im Boden bestimmt.

Die von P. Degener gewählte Art der Bestimmung des organischen Kohlenstoffs kann aber, besonders bei fauligen Schmutzwässern, keine genauen Ergebnisse liefern, weil bei diesen und den meisten Wässern ein mehr oder weniger grosser Theil der organischen Kohlenstoffverbindungen flüchtig ist und durch Eindunsten verloren geht.

Ich habe daher ermittelt, ob nicht das natürliche Wasser für den Zweck verwendet werden könne. Unter Uebergang der vielen erfolglosen Einzelversuche glaube ich durch folgende Arbeitsweise ein allgemein anwendbares Verfahren empfehlen zu können:

1. 500 ccm des Wassers (oder 250 ccm bei den an organischen Stoffen sehr reichen Wässern) werden, wenn es trübe ist — und das ist bei den städtischen und industriellen Abwässern mit viel organischen Stoffen wohl stets der Fall — durch einen grossen Gooch'schen (Porcellan- oder Metall-) Tiegel (von etwa 100 ccm Inhalt) mit Asbestfilter unter Anwendung der Saugpumpe schnell²⁾ filtrirt und der abgesaugte Rückstand im Tiegel mit etwas destillirtem Wasser nachgewaschen.

2. Das Filtrat giebt man in einen Rundkolben (k), setzt 10 ccm verdünnter Schwefelsäure zu und verbindet, wie es Fig. 4 (S. 196) veranschaulicht, mit dem Kühler, aber ohne die Verbindung mit dem übrigen Theil des Apparates herzustellen. Das Wasser wird also — mit offenem Kühlerrohr — zuerst eine halbe Stunde unter fortwährendem Kühlen gekocht, bis alle fertig gebildete Kohlensäure ausgetrieben ist. Darauf lässt man erkalten, setzt 3 g Kaliumpermanganat — in den meisten Fällen genügen auch 2 g —, 10 ccm einer 20%-igen Merkurisulfatlösung³⁾ sowie noch weitere 40 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und ver-

¹⁾ Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie d. deutschen Reiches 1882, 59.

²⁾ Bei schwer filtrirenden Flüssigkeiten kann man die Filtration unter Umständen durch Fällen mit einer Lösung von Eisen- oder Aluminiumalaun und Dinatriumphosphat ohne Beeinträchtigung der Ergebnisse unterstützen.

³⁾ Diesen Zusatz habe ich deshalb angewendet, weil bekanntlich auch bei den Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl die Quecksilbersalze die vollkommene Verbrennung wesentlich unterstützen.

bindet wiederum mit dem Kühler. Jetzt aber stellt man die Verbindung des Kühlers mit den Röhren her, wie es die Fig. 4 anzeigt.

Die Peligot'sche Röhre *a* ist bis zum unteren Ende der grossen Kugel mit etwa 20 ccm konc. Schwefelsäure gefüllt, die Röhre *b* enthält Chlorcalcium, *c* und *d* Natronkalk und *e* zur Hälfte Natronkalk, zur Hälfte Chlorcalcium. Der Kolben *k* (Fig. 4) ist mit einem doppelt durchbohrten Gummipfropfen geschlossen, durch dessen eine Oeffnung ein Glasrohr zum Kühler führt, während durch die andere Oeffnung ein Glastrichterrohr *t*, welches oben ein mit Natronkalk gefülltes Glasrohr *m* trägt, bis nahezu auf den Boden des Kolbens reicht; das Glasrohr soll die von links zutretende Luft von Kohlensäure befreien; der

Fig. 4.

Apparat zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs im Wasser.

Kühler dient zur Verdichtung der Wasserdämpfe, die Röhren *a* und *b* sollen die letzten Reste Wasserdampf beseitigen, während die Röhre *e* den Zutritt von Wasser und Kohlensäure von rechts her abhält. Die Röhren *c* und *d* dienen zur Bindung der durch die Oxydation gebildeten Kohlensäure; sie werden daher vor und nach dem Versuch gewogen. Der Natronkalk in dem Rohre *c* bindet die Kohlensäure, wenn die Entwicklung nicht gar zu rasch vor sich geht, sehr vollkommen, so dass das zweite Natronkalkrohr *d* meistens kaum eine Gewichtsvermehrung zeigt. Auch kann man die Röhre *c* und *d* für mehrere Versuche — bis sechs und mehr je nach den entwickelten Mengen Kohlensäure — benutzen; erst wenn das Rohr *d* einige Milligramm Gewichtszunahme zeigt, muss der Natronkalk in dem Rohre *c* erneuert werden.

Man kann auch konzentrierte Kalilauge im Liebig'schen Kaliapparat zur Bindung der Kohlensäure verwenden, indess hat Kalilauge den Uebelstand, dass sie beim Stossen der Flüssigkeit, was häufig bei der Oxydation der Schwebestoffe in dem kleinen Kölbchen stattfindet, leicht verspritzen kann.

Nach Verbindung des Apparates erwärmt man den Kolben k mit kleiner Flamme, so dass nur langsam und gleichmässig Gasblasen sich entwickeln, in derselben Weise, wie bei einer Elementaranalyse; den Gang der Gasentwicklung beobachtet man in der mit wenig konzentrierter Schwefelsäure beschickten Röhre a.

Wenn nach einigem Kochen der Flüssigkeit die Gasentwicklung aufhört, und die Flüssigkeit in Röhre a zurückzusteigen beginnt, stellt man für einen Augenblick die Flamme unter dem Kolben k weg, verbindet mit einem Aspirator, öffnet den Hahn am Trichterrohr t und leitet so lange — etwa $\frac{1}{2}$ Stunde — einen schwachen Luftstrom durch, bis alle Kohlensäure aus dem Apparat entfernt und durch die Natronkalkröhre c und d zur Bindung gelangt ist. Während des Durchleitens der Luft kann der Inhalt in Kolben k durch eine kleine Flamme bei gutem Kühlen in schwachem Sieden erhalten werden, um die Entfernung der Kohlensäure aus dem Kolben und Kühler etc. zu unterstützen. Der Inhalt der Röhre m, b und e braucht nur zeitweise nach wiederholter Benutzung erneuert zu werden. Die konzentrierte Schwefelsäure im Rohre a dagegen erneuert man zweckmässig nach je zwei bis drei Bestimmungen.

Die mit Glashähnen versehenen Röhre c und d werden nach Beendigung des Versuches weggenommen, geschlossen etwa eine halbe Stunde bei Seite gestellt, dann kurze Zeit geöffnet, wieder geschlossen und gewogen.

Falls man auch die fertig gebildete Kohlensäure auf diese Weise bestimmen will, so verbindet man den Kolben k durch das Kühlrohr von Anfang an mit den Absorptionsröhren, wägt Röhre c und d vor und nach dem Auskochen des Wassers mit alleinigem Zusatz von Schwefelsäure und verfährt für die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs dann weiter, wie bereits angegeben ist.

Sollten in einem Wasser flüchtige, organische Kohlenstoffverbindungen vorhanden sein, die sich in ähnlicher Weise wie Kohlensäure nicht wieder mit den Wasserdämpfen verdichten sollten, so würde man zu wenig organischen Kohlenstoff finden. Man müsste in einem solchen Falle — der allerdings äusserst selten sein dürfte — die fertig gebildete Kohlensäure und den organischen Kohlenstoff nach sofortigem Zusatz von Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und Merkurisulfat zusammen, in einer zweiten gleichgrossen Menge Wasser, die fertig gebildete Kohlensäure für sich allein durch Zusatz von Kalkwasser + Chlorcalcium etc. bestimmen, letztere Menge von ersterer Gesamt-Kohlensäure abziehen, um aus dem Rest der Kohlensäure durch Multiplikation mit 0,2728 den organischen Kohlenstoff zu berechnen.

3. Behufs Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in den Schwebestoffen der angewendeten 500 ccm Wasser giebt man den Rückstand

im Gooch'schen Tiegel sammt Asbestfilter¹⁾ in ein etwa 250 ccm grosses Kölbchen k, setzt 10 ccm 20 %ige Merkurisulfatlösung, 5 g Chromsäure — oder 10 ccm einer 50 %igen Chromsäurelösung — zu, verbindet das kleine Kölbchen mit dem Kühler (vergl. Fig. 4) und durch den letzteren mit den genannten Absorptionsröhren. Darauf lässt man unter starker Durchleitung von Kühlwasser durch das Trichterrohr m langsam 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure zufließen, erwärmt mit einer ganz kleinen Flamme allmählich, so dass nur Gasblase für Gasblase entwickelt wird, zuletzt stärker, bis keine Gasblasen mehr durch die Peligot'sche Röhre aufsteigen. Die Flüssigkeiten in Kolben k und Röhre a fangen dann an zu stossen²⁾. Man verbindet von da an mit dem Aspirator und leitet wie vorhin einen langsamen Luftstrom durch, bis man sicher ist, die gebildete Kohlensäure aus dem Kolben entfernt zu haben. Auch hier wird die Flüssigkeit im Kolben k während des Durchleitens von Luft in schwachem Sieden erhalten.

Sollte der Rückstand im Gooch'schen Tiegel (bezw. die Schwebestoffe des Wassers) Calcium- oder Magnesiumkarbonat enthalten, so würde man denselben nach Einfüllen in den kleinen Kolben k vor dem Zusatz von Chromsäure vorher wie bei Nr. 2 mit verdünnter Schwefelsäure kochen müssen.

Die Anwendung von Kaliumpermanganat an Stelle von Chromsäure zur Oxydation des organischen Kohlenstoffes in den abfiltrirten Schwebestoffen empfiehlt sich nicht, weil damit die Oxydation bezw. Entwicklung von Kohlensäure durchweg so stürmisch verläuft, dass dieselbe in den Absorptionsröhren c und d nicht vollständig gebunden wird.

Zum Belege dafür, dass auf die vorstehend beschriebene Weise alle, wenigstens diejenigen organischen Kohlenstoffverbindungen oxydirt werden, mit welchen man in Schmutzwässern möglicherweise zu rechnen hat, theile ich folgende Versuche mit:

1. Oxydation von **gelösten** organischen Kohlenstoffverbindungen. Als solche verwendete ich Oxalsäure, Rohrzucker und Stärke (in Wasser gequollen), die in 500 ccm Wasser gelöst bezw. vertheilt und mit obigem Oxydationsgemisch No. 2 behandelt wurden. Die Ergebnisse waren folgende:

Angewendete Substanz	Angewendete Menge	Diese lieferten Kohlensäure (CO ₂)	Kohlenstoff	
			gefunden	berechnet
1. Oxalsäure . . 1. Vers.	0,2000 g	0,1326 g	18,10 %	19,05 %
desgl. . . . 2. Vers.	0,2000 „	0,1409 „	19,23 „	19,05 „
desgl. . . . 3. Vers.	0,2000 „	0,1368 „	18,67 „	19,05 „
desgl. . . . 4. Vers.	0,2000 „	0,1375 „	18,76 „	19,05 „

¹⁾ Das ganze Filter lässt sich nach Auflockerung der gut abgesaugten Bodenmasse mittels eines Platinspatels leicht verlustlos ausheben; nöthigenfalls wischt man den Tiegel mit etwas geglühtem weichen Asbest aus.

²⁾ Ein Mittel, dieses unangenehme Stossen zu vermeiden, habe ich bis jetzt nicht finden können.

³⁾ Das Schweineschmalz enthielt 1,76 % Wasser.

Angewendete Substanz	Angewendete Menge	Diese lieferten Kohlensäure (CO ₂)	Kohlenstoff ¹⁾	
			gefunden	durch Elementaranalyse gefunden
3. Rohfasern von				
a) Grasheu	0,1720 g	0,2635 g	41,88 %	41,47 %
b) Kleeheu	0,2159 „	0,3318 „	41,95 „	42,43 „
c) Erbsenstroh . . .	0,1761 „	0,2785 „	43,17 „	43,65 „

Hieraus geht wohl zur Genüge hervor, dass selbst schwer verbrennliche Stoffe, wie Fett und getrocknetes Kasein, mit dem Chromsäure-Oxydations-Gemisch in vorstehender Ausführung Nr. 3 so vollkommen oxydirt werden, dass man auch für die möglicherweise in Schmutzwässern vorkommenden organischen Schwebestoffe eine vollständige Oxydation nach diesem Verfahren annehmen darf.

Schwerer verbrennliche Stoffe als Stärke dürften gelöst in einem Schmutzwasser wohl nicht vorkommen; da diese aber vollständig nach dem Verfahren (unter Nr. 2) oxydirt wird und selbst durch Kalilauge gelöstes Kasein bezw. verseiftes Fett zum grössten Theil auf diese Weise verbrannt werden, so darf man wohl schliessen, dass das Verfahren auch für die Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs selbst dann zuverlässige Ergebnisse liefern wird, wenn ein Schmutzwasser geringere Mengen lösliche Proteinstoffe, Seifen oder fein vertheiltes Fett enthalten sollte, zumal diese dann in theilweiser Zersetzung im Wasser vorhanden sein werden.

Ich habe das Verfahren dann bei mehreren Schmutzwässern angewendet, die auch nach dem üblichen Verfahren durch Titration mit $\frac{1}{100}$ N.-Kaliumpermanganat-Lösung bezw. durch Glühen auf gelöste bezw. ungelöste organische Stoffe untersucht waren, und habe für 1 l gefunden:

Schmutzwasser	Fertig gebildete Kohlensäure mg	Organischer Kohlenstoff in Lösung (Neues Verfahren) mg	Zur Oxydation erforderlicher Sauerstoff mg	Schwebestoffe	
				organischer Kohlenstoff (Neues Verfahren) mg	Glühverlust mg
1. a) Städtisches (wenig verunreinigt) . . .	202,0	27,7	29,6	—	—
b) Entsprechendes Rie-seldrainwasser dazu .	163,4	9,5	9,0	—	—
2. Städtisches Abwasser .	—	30,7	46,0	59,6	140,0
3. Holzcellulose-Fabrik .	—	9,8	26,0	129,3	325,0
4. Strohpapier-Fabrik . .	204,0	268,0	211,2	139,9	346,0
5. Von der Weizenkorn-Reinigung	—	24,0	48,8	96,4	211,8

¹⁾ Der Kohlenstoff-Gehalt versteht sich für die wasser-, asche- und stickstoffhaltige Rohfaser.

Ohne Zweifel wird nach vorstehendem Verfahren ein genauer und vergleichbarer Ausdruck für den Gehalt eines Wassers an organischem Kohlenstoff in gelöster wie in Schwebeform erhalten und wenn weiter die Menge des zur Oxydation erforderlichen Sauerstoffs genau ermittelt werden könnte, so würde man aus dem Verhältniss beider Elemente zu einander nach den anfänglichen Ausführungen einen gewissen Rückschluss auf die Natur der organischen Stoffe machen können. Die Bestimmung des zur Oxydation erforderlichen Sauerstoffs ist aber aus besagten Gründen noch ungenau und muss wohl einstweilen auf diese Kennzeichnung der organischen Stoffe verzichtet werden.

Das vorgeschlagene Verfahren hat aber noch den weiteren Vortheil, dass man grosse Mengen des zu untersuchenden Wassers anwenden kann, wodurch die Ergebnisse sowohl an Sicherheit wie Tragweite gewinnen.

Ist der „Nährstoff Heyden“ bakterienhaltig?

Von

Dr. W. Hesse in Dresden.

Im 11. Heft des vorigen Jahrganges dieser Zeitschrift¹⁾ brachten die Herren Ehrmann und Kornauth eine Mittheilung aus der bakteriologischen Abtheilung der k. k. landwirthschaftlich chemischen Versuchsstation in Wien, „Ueber neuere Nährpräparate“.

In dieser Abhandlung findet sich unter anderem die Angabe, dass in 0,0015 g einer Probe „Nährstoff Heyden“, die einer bis dahin ungeöffnet gebliebenen Originalbüchse entnommen wurden, je nach dem in Anwendung gekommenen Nähr-Agar Agar 52800 bis unzählige Keime enthalten waren.

So unglaublich diese Angabe von vornherein erscheinen musste, da der „Nährstoff Heyden“ keimfrei hergestellt wird und ihm höchstens nachträglich einzelne Luftkeime zutreten können, habe ich mir doch die Mühe genommen, den Inhalt von fünf zufällig in meinem Laboratorium vorrätigen Büchsen, darunter eine in Gebrauch befindliche, auf ihren Keimgehalt zu prüfen. Ich verfuhr hierbei so, dass ich jeder Büchse 0,01 g Nährstoff, also etwa siebenmal soviel, als in den Versuchen der Herren Ehrmann und Kornauth in Anwendung gekommen war, mit steriler Platinöse entnahm, jede Probe für sich in etwas sterilem, lauwarmem (40° C.) Wasser schüttelte, bis die Lösung bez. Emulgirung erfolgt war, dann Nähr-Agar Agar zusetzte und Platten (Petri-Schalen) ausgoss. Zur Kontrolle bestreute ich mittelst feinmaschigen sterilen Platinnetzes noch die Oberfläche von fünf sterilen Nähr-Agar Agarplatten mit je 0,01 g der fünf Nährstoffsorten.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1900, 3, 736.