

Vorgebnisse der 1886-87 angestellten aufk.
Untersuch. der Wirksamkeit d. Dr. Hulva'schen
Reinigungsverfahrens ...

40666-i



HHCRB HAAH

A
29920

616

Beil. f. Hoch. d. Ver. f. d.

H. 203.

E67

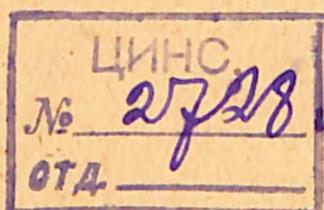
1926:32

Die Ergebnisse

der in der Campagne 1886—87 angestellten

1. Exempl.

amtlichen Untersuchung

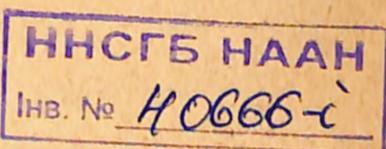


der Wirksamkeit des

Dr. Hulwa'schen Reinigungsverfahrens

in seiner Anwendung

auf der Zuckerfabrik Maizenroda i. Sml.



Berlin.

Druck und Verlag der „Post“, Kayßler & Co.

Bimmer-Straße Nr. 94.

1888

Bil. f. Stöhr. d. Ver. f. d.
Rübenzuckerind. d. Ptsch.
Reichs. Bd 38. 1888.

Im November 1886 erhielt die Commission zur Prüfung verschiedener Methoden der Reinigung von Abwässern aus Rohzuckerfabriken den Auftrag, auch das von dem Chemiker Dr. Hulwa in Breslau empfohlene chemische Reinigungsverfahren einer nachträglichen Prüfung zu unterziehen, nachdem eine solche aus den auf S. 5 der „Ergebnisse“ der Arbeiten der Commission in der Campagne 1884/85 Absatz 5 angegebenen Gründen nicht möglich gewesen war.

In der Campagne 1886/87 war nun das genannte Verfahren nach von Dr. Hulwa an den Königlichen Oberpräsidenten gelangten Mittheilungen auf der Zuckerfabrik Waizenroda i. Schl. zur Reinigung der dortigen Abwässer in Anwendung gelangt und begab sich deshalb die Commission am 13. December v. J. unter Führung des Königlichen Gewerberath Fries in Breslau und unter Theilnahme des Königlichen Regierungs-Assessor v. Rechenberg aus Breslau und des Königlichen Gewerberath Trilling aus Oppeln nach der genannten Fabrik, um ein Urtheil über die Wirksamkeit und Brauchbarkeit des Hulwa'schen Reinigungsverfahrens zu gewinnen. Die Commission mußte sich auf diese einzige Beobachtungsstation beschränken, da das zu prüfende Verfahren zwar in dieser Campagne noch auf 2 anderen Fabriken benutzt worden war, diese beiden Fabriken jedoch ihre Arbeit beendet hatten. Die örtliche Besichtigung ergab Folgendes:

Die Fabrik verarbeitet in 24 Stunden 1440 Centner Rüben im Diffusionsverfahren unter Ausschluß von Osmose sowie jeden anderen Melasse-Entzuckerungsverfahrens. Die Diffuseure werden mit Wasser abgedrückt, zur Filtration der Säfte wird Knochenkohle angewendet, und zwar kommen davon in 24 Stunden 4 Filter zu 40 Centner oder im Ganzen 160 Centner zur Verwendung, deren Wiederbelebung durch Gährung unter Zusatz von 1 Ballon Salzsäure in 24 Stunden erfolgt. Als Betriebswasser dient für sämtliche Stationen das Wasser des Peilebaches, nachdem derselbe oberhalb Waizenroda die Abflüsse einer anderen Zuckerfabrik aufgenommen hat. Der Gesamtverbrauch wird auf 800 cbm pro 24 Stunden angegeben und auf ein nahezu gleiches Quantum ist die Summe der Abflußwässer zu schätzen, deren Reinigung hier Aufgabe des Hulwa'schen Verfahrens ist. Diese Schmutzwässer fließen, nach ihrer Vereinigung zur Abscheidung der größeren Schlamm- und Rübentheile, in ein System von 4 Absatzbassins, deren jedes behufs Reinigung von den angesammelten Niederschlägen sich für sich ausschalten läßt, was in der Regel in Zwischenräumen von je 8 Tagen geschieht. Bei dem Austritt aus dem letzten Bassin gelangen die so geklärten Schmutzwässer in die Reinigungsstation.

Das Hulwa'sche Reinigungspräparat, eine teigförmige bolusrote Masse, wird in einem Bottich mit mechanischem Rührwerk in Wasser aufgelöst, in einem 2" Bottiche

ebenso Aetzkalk zu Kalkmilch. Erst nachdem diese letztere dem Schmutzwasser zugesetzt worden ist, erfolgt die Zuleitung des Präparates. In einem gemauerten Bassin wird durch ein Misch- und Schöpfwerk c. eine innige Mischung des Wassers mit den Reinigungsmitteln hervorgebracht und zur Ausscheidung der gebildeten Niederschläge dienen endlich 4 weitere Bassins d., von denen ebenfalls jedes für sich ausgeschaltet werden kann, sodaß jederzeit nur 3 derselben in Thätigkeit sind. Der Zufluß der beiden Reinigungsmittel wird von dem die Station bedienenden Arbeiter mit der Hand regulirt, und zwar am Tage der Besichtigung in dem Verhältniß, daß sich der Tagesverbrauch auf 8 Centner Kalk und $1\frac{1}{2}$ Centner Präparat stelle.

Auf die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des Präparates mußte die Commission auf dieser Prüfungsstation verzichten, da Dr. Hulwa die Aussölung einer Probe zum Zwecke der Untersuchung im Interesse der Geheimhaltung der Zusammensetzung des Präparates verweigern zu sollen glaubte. In diesem Präparat liegt nun allerdings die einzige Eigenthümlichkeit des Hulwa'schen Verfahrens gegenüber den übrigen von der Commission untersuchten chemischen Verfahren, da dasselbe in Waizenrodau nur in seinem ersten Theile gehandhabt wird, der sich auf Zusatz eines Reinigungsmittels neben Kalkmilch beschränkt.

Nach den Prospecten und Angaben des Dr. Hulwa sollte das auf diese Weise behandelte Wasser noch einer Saturation mit Kohlensäure unterzogen werden und nach einer Filtration durch Rinnenfilter noch einen Zusatz von schwefeliger Säure erhalten, um vor nachträglicher Zersetzung bewahrt zu werden — auch soll dieses complete Verfahren bereits in einigen schlesischen Fabriken versuchsweise und zeitweise vorgeführt worden sein. Der Commission wurde jedoch, wie erwähnt, die Gelegenheit, das Hulwa'sche Verfahren in seinem ganzen Umfange zu beobachten, nicht geboten und vermag sie deshalb nach den Beobachtungen in Waizenrodau ein Urtheil nur darüber abzugeben, von welcher Wirksamkeit sich das Hulwa'sche Präparat gegenüber denen von anderer Seite empfohlenen, bezw. angewandten Reinigungsmitteln, den von den größten suspendirten Beimengungen befreiten Schmutzwässern bei gewöhnlicher Temperatur zugesetzt, erwiesen hat.

Die örtliche Besichtigung ergab nun weiter, daß die Ausscheidung, welche durch den Zusatz des Präparates erfolgte, eine sehr energische war, so daß sie sich bereits in dem ersten der Bassins d. heimlich vollständig vollzogen hatte. Bei dem Austritt aus dem dritten Bassin waren keine sichtbaren suspendirten Stoffe mehr in dem Wasser enthalten. In dem Ueberlaufskanal e. hatte man keinen Kies eingefüllt, um die letzten mit fortgerissenen mechanischen Beimengungen zurückzuhalten, und von hier aus führt eine etwa 200 m lange Röhrentour das gereinigte Wasser nach dem Peilebache, in welchem es eine reichliche Verdünnung erhält.

Als Betriebskosten des Verfahrens ergeben sich pro 24 Stunden:

a) ca. 8 Ctr. Kalk à 80 Pf.	6 Mt. 40 Pf.
b) ca. $1\frac{1}{2}$ Ctr. Präparat à 3 Mt.	4 " 50 "
c) 2 Arbeitsschichten an der Reinigungsstation à 1 Mt. 10 Pf.	2 " 20 "

zusammen 13 Mt. 10 Pf.

oder mit Berücksichtigung der Quote für Amortisation und Verzinsung des Anlagekapitals sowie des von der Fabrik an Dr. Hulwa gezahlten Honorars rund 14 Mt.

Für die chemischen und mikroskopischen Analysen wurden folgende 3 Proben genommen und hierbei alle mögliche Vorsicht beobachtet, die Proben für alle 3 Ana-

lytiker vollkommen gleichartig und im ungereinigten und gereinigten Wasser genau correspondirend zu erhalten:

1. Betriebswasser aus dem Sammelbrunnen auf dem Fabrikhofe. Das Wasser ist zur Zeit der Probenahmen neutral, geruchlos und nahezu klar.
2. Schmutzwasser, entnommen nach Austritt aus den Entschlammungsbassins a., vor dem Einlauf in die Reinigungsstation. Es ist verhältnismäßig sehr gut entschlammt, denn obgleich trübe, setzt es nicht bedeutende Niederschläge ab. Reaction schwach sauer, Geruch der gewöhnliche, diesen Abflusswässern eigenthümliche, jedoch ebenfalls nicht so hervortretend, wie man sonst beobachten kann. Daß das Schmutzwasser der Fabrik Waizenrodau an und für sich im Vergleich zu dem anderer Fabriken von verhältnismäßig günstiger Beschaffenheit ist, findet seine natürliche Begründung darin, daß sich die Fabrik in der Verwendung des Betriebswassers keine Einschränkung aufzulegen braucht und in keiner Station ein Theil des Verbrauchswassers wieder benutzt wird, ferner namentlich in der günstigen Beschaffenheit des verwendeten Betriebswassers.*)
3. Gereinigtes Wasser vor dem Einlauf in den Peilebach. Das Wasser zeigte sich bei dem Ausfluß vollkommen klar und entbehrte fast ganz der gelblichen Farbe, die den mit Hülfe von Kalk und anderer chemischer Zusätze gereinigten Wässern eigen ist. Es besaß einen kalkigen, noch etwas rübigen Geruch und reagirte stark alkalisch, schwach auf organische Substanz, aber stark auf Ammoniak, jedoch nicht auf Schwefelwasserstoff. Nach kurzem Stehen im Becherglaß wurde es opalisirend unter Abscheidung weißlicher Flocken und Bildung einer Haut auf der Oberfläche in Folge Ausscheidung von Kohlen-

*) Naturgemäß ist die Beschaffenheit des von einer Fabrik verwendeten Betriebswassers von wesentlichem Einfluß auf die Zusammensetzung der Abwässer. Die nachfolgende, dem Berichte pro 1884/85 entnommene Zusammensetzung gibt ein Bild von dieser erheblichen Verschiedenheit der benutzten Betriebswässer.

Betriebswasser von	Enddampfrückstände.	Glühverlust.	Gef. Stoff.	Schwefelsäure.	Kalk.
Schöppenstedt	0,5526	0,1169	0,0028	0,1266	0,1762
Aderstedt	0,8252	0,1699	0,0047	0,2980	0,2689
Stößen	0,3883	0,1063	0,0045	0,0359	0,1175
Rossla	0,3417	0,0598	0,0035	0,1121	0,1014
Roitzsch	0,4540	0,1286	0,0013	0,0682	0,1420
Waizenrodau	0,2251	0,0735	0,0036	0,0355	0,0518
Minsleben	0,1313	0,0378	—	0,0205	0,0409
Lützen	0,1903	0,0685	0,0026	0,0291	0,0434

Besser als das Waizenrodauer Betriebswasser sind hiernach nur diejenigen von Minsleben und Lützen, und man wird annehmen dürfen, daß auf die relativ günstige Zusammensetzung der Minslebener Abwässer die Güte des Betriebswassers von wesentlichem Einfluß gewesen ist, während für die unbeschiedene Zusammensetzung der Lützener Abwässer der Grund wahrscheinlich in der Einführung der Entzuckerungslaugen zu suchen ist.

saurem Kalte. Die Alkalität des Wassers ist augenscheinlich eine ganz besonders hohe.

Diese Wasserproben wurden nun ebenso wie bei den früheren Arbeiten der Commission von den Chemikern Dr. Teuchert in Halle a. S. und Dr. A. Herzfeld in Berlin und dem Mikroskopiker Prof. Dr. Cohn in Breslau analysirt und von denselben über die Ergebnisse dieser Untersuchungen die Gutachten B. C. D. erstattet.

In Nachstehendem sollen die wesentlichsten dieser Ergebnisse den bei Prüfung der übrigen chemischen Reinigungsverfahren erhaltenen Resultate gegenübergestellt werden und sind zu dem Behufe durchgängig aus den Zahlen der beiden Chemiker die Durchschnitte gezogen worden.

Die suspendirte Substanz betrug insgesamt in dem ungereinigten Wasser von Waizenrodau 0,2062, im gereinigten Wasser nur noch 0,0508, es sind also 75% derselben durch das Hulma'sche Reinigungsverfahren entfernt worden.

Nach dem R. Müller'schen (Mahnsen'schen) Verfahren waren beseitigt worden:

in Wendessen I	82,6 %
" Irxleben	73,4 "
" Schakensleben	93,8 "

Nach dem Oppermann'schen Verfahren:

in Minsleben	92,6 %
" Aderstedt	96,5 "
" Stößen	95,3 "

Nach dem Rothe-Röckner'schen Verfahren:

in Rosla	94,5 %
--------------------	--------

Nach dem Verfahren mit Kalk allein:

in Lützen	94,1 %
" Wendessen II	50,0 "

wobei jedoch nicht außer Acht gelassen werden darf, daß die geringeren Prozentsätze von Waizenrodau, Wendessen II. und Irxleben zugleich aus dem Umstande resultiren, daß in diesen 3 Fällen in den der Reinigungsstation zufließenden Schnitzwassern der Gehalt an suspendirter Substanz bereits durch die Entschlämmung ein sehr geringer war: 0,2062 bezw. 0,2594 bezw. 0,6638 gegenüber 1,4187 in Lützen, 1,7992 in Schakensleben, 3,6965 in Aderstedt u. s. w.

In directem Vergleiche ergiebt sich das Waizenrodauer Abflußwasser bezw. der suspendirten Substanz als sehr gut, d. h. mechanisch gut gereinigtes Wasser, da es im Liter nur

das Wasser von Rosla	0,0508, dagegen
" " " Lützen	0,0537
" " " Schakensleben	0,0755
" " " Minsleben	0,1082
" " " Aderstedt	0,1280
" " " und Wendessen II.	0,1280
" " " von Wendessen I	0,1445
" " " Stößen	0,1660
und " " " Irxleben	0,1760 g enthält.

Indessen ist den Zahlen der vorstehenden Zusammenstellung ein allzugroßer Werth nicht beizulegen. Die Commission ist der Ansicht, daß alle die bisher geprüften chemischen Verfahren hinsichtlich der Befreiung der Abwässer von der suspendirten Substanz etwa auf gleicher Stufe stehen, und gleich Gutes leisten. Die großen prozentischen Verschiedenheiten, welche die vorstehende Zusammenstellung ergiebt, sind in erster Linie bedingt worden von der Menge der gröberen Schmutzpartikelchen, welche je nach dem Ort und der Art der Probenahme in die verschiedenen Wasserproben gerathen sind. Insbesondere ist gerade in Waizenrodau darauf Bedacht genommen worden, daß die Schmutzwasserproben an einer Stelle am Ende der Absatzbassins entnommen wurden, also an einer Stelle, an welcher die gröberen Schmutztheile bereits sich abgelagert hatten. Vergleicht man in ähnlicher Weise die Verfahren bezüglich der Resultate der chemischen Untersuchung der in dem Wasser enthaltenen gelösten Substanz, so fällt bei den Waizenrodauer Untersuchungen dieselbe ungünstige Erscheinung in die Augen, daß der größte Theil der verunreinigenden Substanzen in dem gereinigten Wasser eine nicht unbedeutende Anreicherung erfahren hat, was nach den übereinstimmenden Urtheilen der Commission und der Analytiker in der lösenden Einwirkung der zugesetzten Reinigungsmittel auf die suspendirte Substanz begründet liegt.

So betrug der Eindampfrückstand in Probe 2 im Liter 0,4557 g, in Probe 3 1,1988 g, das ist eine Zunahme von 263%. Dies ist im Vergleich mit den übrigen Verfahren ein sehr ungünstiges Ergebniß, denn während der Gesamteindampfrückstand im gereinigten Wasser von Schöppenstedt (Müller Mahnsen) und in Aderstedt (Oppermann) eine Verminderung erfahren hatte, betrugen die erwähnten Anreicherungen in dem gereinigten Wasser

von Rosla (Rödner-Rothe)	101 %
" Stößen (Oppermann)	93 "
" Schakensleben (Müller)	43 "
" Wendessen II. (Kalf)	39 "
" Minsleben (Oppermann)	32 "
" Wendessen I. (Müller)	30 "
" Irxleben (Müller)	22 "
" Lützen (Kalf)	8 "

Aehnlich ist das Verhältniß bezgl. des Glühverlustes im Eindampfrückstande. Derselbe hat sich im gereinigten Wasser von Schöppenstedt und Irxleben vermindert, ist dagegen gestiegen in dem

von Lützen	um	1,5 %
" Aderstedt	"	3,0 "
" Minsleben	"	11,0 "
" Wendessen I.	"	15,0 "
" Schakensleben	"	35,0 "
" Wendessen II.	"	95,0 "
" Waizenrodau	"	125,0 "
" Stößen	"	137,0 "
" Rosla	"	190,0 "

Der Schwefelsäuregehalt hat eine geringere Zunahme erfahren, der Gesamtstickstoffgehalt ist genau auf 0,0139 g im Liter geblieben und wird hierin das Wasser wiederum nur von dem von Schöppenstedt und Irxleben übertroffen, während die von

Schakensleben und Stößen wiederum zu den schlechten Wässern gehören. Dagegen nimmt das Abflußwasser von Waizenrodau bezüglich seines Kalkgehaltes unter den geprüften Wasserproben eine ungünstige Stelle, relativ sogar die letzte Stelle ein, insofern der Gehalt des ungereinigten Wassers an Kalk durch die Reinigung um das Vierfache erhöht worden ist. Absolut mehr Kalk enthalten nur das Wasser

von Irxleben	1,0306 g im Liter
" Schakensleben	1,0385 " " "
" Lützen	0,4988 " " "
" Waizenrodau	0,4028 " " " u. s. w.

Dementsprechend stellte auch Dr. Herzfeld durch seine Versuche über die Lebensfähigkeit der Fische fest, daß ein Silberfisch in dem gereinigten Wasser von Waizenrodau nur 10 Minuten, ein Karpfen nur 1 Stunde und 10 Minuten zu leben vermochte, während sie im ungereinigten Fabrikwasser oder im aussaturirten gereinigten Wasser bis zu dem Abschluß der Versuche lebend erhalten werden konnten. Der Schluß liegt darum nahe, daß der große Gehalt an Kalk bezw. Alkalität, welchen die nach irgend einem der chemischen Verfahren gereinigten Fabrikwässer besitzen, in erster Reihe dieselben für die Fischzucht bedenklich erscheinen läßt. Dahin geben auch die Beobachtungen, welche Dr. Herzfeld früher bei den Versuchen in den entsprechenden Wasserproben machte, einen Anhalt, denn in den gereinigten Wässern von Irxleben und Schöppenstedt, welche, wie vorstehend angegeben, einen noch größeren Kalkgehalt besitzen, lebten die Fische nur 3 und 15, bezgl. 15 und 20 Minuten, in den Wässern von Stößen, Wendessen I., Schöppenstedt und Minsleben dagegen entsprechend dem geringeren Kalkgehalte mehrere Stunden. Die beiden Reihen, welche man für den Kalkgehalt und für die Lebensdauer der Fische auf diese Weise aufgestellt, decken sich mit geringen Ausnahmen fast genau. Es mag dahin gestellt bleiben, inwieweit, abgesehen von dem Gehalt an Kalk, andere in Folge der chemischen Verfahren in die gereinigten Wässer gelangten Substanzen dem Leben der Fische schädlich sind. Jedenfalls kann die Commission die Nützlichkeit chemischer Reinigung im Interesse der Fischerei für nachgewiesen nicht erachten.

Die Gutachten der Chemiker über den gesamten Erfolg des Reinigungsverfahrens in Waizenrodau sind auf Grund der Untersuchungsergebnisse nicht günstig ausgefallen.

In bakteriologischer Beziehung ist das Abflußwasser Probe 3 von Waizenrodau nach den Untersuchungen des Prof. Cohn zu den besser gereinigten Wässern zu rechnen, indem sich dasselbe nicht nur im alkalischen Zustande völlig frei von Mikroorganismen aus der Klasse der Wasserpilze, Flagelaten und Fäulnisinfusorien zeigte, sondern auch, nachdem es durch Absorption der Kohlensäure aus der Luft neutral geworden, getrennt aufbewahrt, für deren Entwicklung unsfähig blieb. Es verhielt sich während der Dauer der 3 monatlichen Beobachtung genau so, wie das gereinigte Wasser, Probe 2 von Irxleben, in welchem ebenfalls weder Bakterien noch sonst Lebendiges wahrzunehmen war und das nach mehreren Monaten noch ohne Leben blieb. Wie nun trotz alledem in Irxleben die noch auf das Bachwasser, in welches das gereinigte Wasser einmündete, erstreckten Untersuchungen ergaben, daß es demselben die Eigenschaften einer Nährflüssigkeit für Gährungspilze mittheile, wodurch es zu Fäulnisprozessen erregt werde, so haben auch besondere mit dem Waizenrodauer Abwasser angestellte Versuche Prof. Cohn zu der Überzeugung geführt, daß das Flußwasser nach Vermischung mit dem durch

das Hulwa'sche Verfahren gereinigten Fabrikwasser sich in gewissem Maße als Nährlösung für Wasserpilze verhält.

Prof. Cohn zieht daraus für alle chemische Reinigungsverfahren den allgemeinen Schluß, daß es zwar möglich ist, mit Hülfe derselben die bereits entwickelten Mikroorganismen mit Ausnahme der Sporen zu tödten und den größten Theil der in den Abwässern enthaltenen chemischen Verbindungen, durch welche diese zu Nährlösungen für Mikroorganismen werden, durch Ausfällung zu beseitigen, daß jedoch auch in den gereinigten Abwässern noch eine gewisse Menge von Stoffen, insbesondere aus der Klasse der stickstofffreien Verbindungen, namentlich der Kohlenhydrate, gelöst bleiben (bez. durch die Reinigungsmittel gelöst werden), welche nach ihrer Vermischung mit gewöhnlichem Flüßwasser das letztere zu einer Nährlösung für Fäulnisorganismen und insbesondere für Wasserpilze machen.

Aus all den im Vorstehenden zusammengestellten Beobachtungen und analytischen Resultaten zieht die Commission den Schluß, daß die durch das Hulwa'sche Verfahren in seiner Ausführung auf der Zuckerfabrik Waizenrodau behandelten Fabrikwässer mechanisch vollkommen ausreichend, chemisch jedoch mangelhaft gereinigt sind, so daß die Einleitung derselben nur bei größerer Verdünnung in raschliegenden Tageläufen, mithin nur in solchen Fällen, in welchen auch die Herbeiführung schädlicher Wirkungen durch Ableitung unzureinigten Fabrikwassers kaum nachweisbar sein würde, unbedenklich erscheint. Das Hulwa'sche Verfahren in dem Umfange, wie es in Waizenrodau der Commission vorgeführt wurde, verdient sonach vor den übrigen früher untersuchten chemischen Verfahren keinen Vorzug und hat nicht annähernd so günstige Wirkungen aufzuweisen, wie sie in der Zuckerfabrik Roitzsch durch Anwendung des Elsäßer'schen Berieselungsverfahrens erzielt wurden.

Inwieweit der Erfolg des Hulwa'schen Verfahrens — bei vollständiger Atpirung desselben, also bei nachfolgender Saturierung, Filtration durch Rinnenfilter und endliche Versetzung mit schwefliger Säure ein besserer wird, darüber muß sich die Commission zunächst eines Urtheils enthalten, ebenso wie darüber, ob es möglich ist, die absorbirende Kraft des Humus in Form einer Berieselung, oder die von Torfmüll in Form von Filtration der gereinigten Abflußwässer zur Fixirung der letzten in ihnen enthaltenen Reste organischer Verbindungen, insbesondere der Kohlenhydrate, bez. zur Wiederbeseitigung der durch die Reinigungsmittel erfolgten Anreicherung an diesen Verbindungen nutzbar zu machen. Darüber vermögen nur in der Praxis dauernd ausgeführte Experimente zu entscheiden.

Magdeburg, den 19. Juli 1887.

**Die Commission
zur Prüfung verschiedener Methoden der Reinigung von Abwässern aus
Rohzuckerfabriken.**

von Wolff.

von Brandenstein. Breithaupt. Lehmer.
Neubert. Siefel. Spamann. Süßenguth.

B.

Bericht

über die

Untersuchungen der nach dem Verfahren von Hulwa gereinigten Fabrikabwässer der Zuckerfabrik zu Waizenrodau.

Im Anschluß an die während der Campagne 1884/5 von mir ausgeführten Untersuchungen der nach verschiedenen Verfahren gereinigten Zuckerfabrikabwässer wurde mir von der Commission zur Prüfung der verschiedenen Abwasser-Reinigungsverfahren neuerdings der Auftrag zu Theil, auch die Fabrikabwässer der Zuckerfabrik Waizenrodau, welche ihre Abwässer nach dem Verfahren von Hulwa reinigt, der chemischen Untersuchung zu unterwerfen. Das Reinigungsverfahren wird vom Erfinder vollständig geheim gehalten und ist deshalb eine theoretische Beurtheilung desselben nicht möglich. Auch das zur Reinigung dienende chemische Präparat ist der Commission vorenthalten worden, eine Untersuchung desselben war also nicht möglich. Die Untersuchung konnte sonach nur auf die mir von der Commission übersandten drei Wasserproben sich erstrecken. Letztere geschah genau nach derselben Methode, welche von der Commission für die früheren Wasseruntersuchungen vorgeschrieben war und in meinem Bericht vom Mai 1885 ausführlich beschrieben worden ist.

Das Resultat der Untersuchungen ist folgendes:

1. Betriebswasser aus dem Peilebache.

(Zeichen H. W. 1., Siegel Kgl. Pr. Gewerberath f. d. Regierungsbezirke Merseburg u. Erfurt.)

Das Wasser war farb- und geruchlos, schwach opalisirend getrübt; es verändert sich weder nach 8 Tagen, noch nach längerer Zeit.

1 Liter enthielt: 0,0115 g suspendirte Substanzen und zwar: 0,00075 g organischer und 0,01075 g anorganischer Art. 0,2352 g Gesamttrübstand mit 0,0800 g Glühverlust. Durch Oxydation mittelst Chromsäure wurden 0,0090 Kohlensäure erhalten, welche 0,0059 g Rohrzucker entsprechen würden, zur Oxydation waren mithin 0,0065 g Sauerstoff nöthig.

Gesamt-Stickstoff waren 0,0063 g im Liter enthalten, davon entfallen auf Ammoniak 0,00175 g und auf organischen Stickstoff 0,00455 g; Ammoniak mithin 0,00213 g. Salpetrige Säure nicht vorhanden. Schwefelsäure: 0,03665 g,

Kalk: 0,0536 g = 5,4° Härte. Alkalinität = 0. Schwefelwasserstoff und Eiweiß nicht vorhanden.

2. Schmutzwasser.

(Beichen H. W. 2. Siegel wie vorher.)

Das Wasser war trübe, grauweiß, von Geruch nicht gerade unangenehm, schwach säuerlich nach Rübenschnitzeln. Dasselbe hatte sich nach acht Tagen noch nicht verändert, erst nach längerer Zeit trat schwache Gährung ein, ohne daß jedoch der Geruch gerade unangenehm wurde.

Suspendirte Substanzen: 0,2145 g pro Liter, und zwar anorganische: 0,1290 g, organische: 0,0855 g, Gesammtrückstand: 0,4685 g mit 0,2470 Glühverlust.

Kohlenäsüre durch Oxydation: 0,0500 g, entsprechend 0,0324 g Rohrzucker, Sauerstoffverbrauch: 0,0364 g.

Gesamt-Stickstoff: 0,0161 g, davon als Ammoniak: 0,0101 g, organisch: 0,0060 g. Ammoniak: 0,0122 g. Salpetrige Säure = 0.

Schwefelsäure: 0,0338 g. Kalk: 0,0956 g = 9,6° Härte.

Alkalinität, Schwefelwasserstoff und Eiweiß = 0.

3. Gereinigtes Wasser.

(Beichen H. W. 3. Siegel wie vorher.)

Wasser vollständig farblos, von sehr schwachem rübenartigen Geruch, klar, bis auf sehr geringe Mengen ausgeschiedenen kohlensauren Kalkes, stark alkalisch, an der Luft sich mit einer irisirenden Haut von kohlensaurem Kalk überziehend und trübe werdend. Hält sich in verschlossener Flasche dagegen unverändert.

Suspendirt: 0,0495 g nur anorganischer Natur. Gesammtrückstand: 1,2235 g mit 0,5835 g Glühverlust. Kohlenäsüre durch Oxydation: 0,3504 g, entsprechend 0,2270 g Rohrzucker und 0,2548 g Sauerstoffverbrauch. Gesamt-Stickstoff: 0,0161 g, davon als Ammoniak: 0,0088 g und organisch 0,0073 g. Ammoniak: 0,0107 g. Salpetrige Säure = 0. Schwefelsäure: 0,0369 g. Kalk: 0,3696 = 37,0° Härte. Alkalinität = 0,3850 g Kalk. Schwefelwasserstoff und Eiweiß = 0.

Nach vorstehenden Untersuchungen hat das Hulwa'sche Reinigungsverfahren einen ebenso negativen Reinigungseffekt in chemischer Hinsicht erzielt, als während der Campagne 1884/85 in der Mehrzahl der Fabriken die übrigen auf chemischer Reinigung beruhenden Verfahren. Es gelangten allerdings nur die Wässer einer einzigen Fabrik zur Untersuchung, und kann daraus um so weniger ein allgemeiner Schluss gezogen werden, als das Schmutzwasser der Zuckarfabrik Waizenroda einen ausnehmend niedrigen Grad der Verunreinigung zeigt gegenüber den bisher untersuchten Schmutzwässern anderer Fabriken. Um die chemische Wirksamkeit des Hulwa-schen Reinigungsverfahrens endgültig beurtheilen zu können, müssen daher event. weitere Untersuchungen ausgeführt werden.

Halle a. S., den 18. Januar 1887.

Dr. C. R. Teuchert.

Hulva. Waizenroda.

	Betriebswasser H. W. 1.	Schmutzwasser H. W. 2.	Gereinigtes Wasser H. W. 3.
Allgemeine Eigen- schaften	Farb- u. geruch- los, schwach opa- sifirend getrübt.	Trübe, grauweiß, von Geruch nicht unangenehm, schwach säuerlich nach Rüben- schnitzeln.	Vollständig farblos, von sehr schwachem, rübenartigen Ge- ruch, klar, bis auf sehr ge- ringe Mengen ausgeschiede- nen Kohlens. Kalkes, an der Luft trübe werdend und sich mit einer irisirenden Haut überziehend.
Desgl. nach 8 Tagen	Unverändert.	Unverändert.	In verschlossener Flasche unverändert.
Suspendirte Stoffe anorganisch	0,01075	0,1290	0,0495
desgl. organisch	0,00075	0,0855	0
desgl. Summa	0,01150	0,2145	0,0495
Gesamt-Rückstand	0,2352	0,4685	1,2235
Glühverlust	0,0800	0,2470	0,5835
Kohlensäure durch Oxydation	0,0090	0,0500	0,3504
daraus berechneter Rohrzucker	0,0059	0,0324	0,2270
Zur Oxydation ver- brauchter Sauerstoff	0,0065	0,0364	0,2548
Stickstoff in Summa	0,0063	0,0161	0,0161
desgl. in Form von Ammoniak	0,00175	0,0101	0,0088
desgl. organischer	0,00455	0,0060	0,0073
Salpetrige Säure	0	0	0
Ammoniak	0,00213	0,0122	0,0107
Schwefelsäure	0,03665	0,0338	0,0369
Kalk	0,0536	0,0956	0,3696*)
Härtegrade	5,4	9,6	37,0
Alkalinität	0	0	0,3850*)
Eiweiß	0	0	0
Schwefelwasserstoff	0	0	0

*) Die Alkalinität als Kalk berechnet wurde höher gefunden, als der Kalkgehalt. Die-
selbe wurde sofort bei Ankunft der Wässer bestimmt. Beim Aufbewahren und schon beim Ein-
dampfen scheidet sich Kalk aus, welcher sich fest an die Wände der Gefäße anlegt und daher
der Gesamtbestimmung verloren geht.

B e r i c h t

über

die Resultate der chemischen Untersuchung von Zuckersfabrikabwasser zur Prüfung des Hulwa'schen Reinigungsverfahrens

von Dr. Alexander Helfzfeld.

Zur Prüfung des Hulwa'schen Reinigungsverfahrens sind mir durch Herrn Gewerberath Neubert unter dem 13. Dezember 1886 drei Wasserproben aus Waizenrodau bei Schkeuditz zugesandt worden. Dieselben waren bezeichnet

H. W. 1: Betriebswasser aus dem Peilebach,

H. W. 2: Schmutzwasser,

H. W. 3: Gereinigtes Wasser

und versiegelt mit dem Siegel des Kgl. Gewerberaths für den Regierungsbezirk Merseburg und Erfurt.

Bezüglich der Ausführung der chemischen Untersuchung bemerke ich Folgendes:

Eine Abweichung gegenüber der früheren Verfahrensweise, bei den Untersuchungen während der Campagne 1884/85, habe ich nur bezüglich der Ausführung der Chromsäuremethode zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs vorgenommen. Angeregt durch die früheren Arbeiten für die Commission habe ich nämlich in der Zwischenzeit die betreffende Methode geprüft und mich dabei davon überzeugt, daß in der That nach dem damals angewandten Verfahren sämtliches Chlor,*) welches im Wasser enthalten ist, als Kohlensäure, beziehungsweise Kohlenstoff der organischen Substanz mitgefunden wird. Ich habe jedoch des Weiteren festgestellt, daß man das Chlor durch geeignete Absorptionsmittel entfernen kann, und daß die Methode alsdann brauchbare Resultate liefert. Aus diesem Grunde habe ich im gegenwärtigen Fall die Bestimmung des Kohlenstoffs der organischen Substanz mittelst Chromsäure unter gleichzeitiger Anwendung von gepulvertem Antimon als Chlorabsorptionsmittel, im Uebrigen genau in der früher zwischen Dr. Teuchert und mir vereinbarten Weise ausgeübt.

Zur Beurtheilung des Wirkungswertes des Reinigungsverfahrens sind die Seitens der Commission den Chemikern zur Aufgabe gemachten Bestimmungen**) vollständig ausreichend, sie gestatten aber keinen Rückschluß auf die Natur des zur Reinigung angewandten Präparates, welches Seitens des Patentinhabers Hulwa mir nicht zugestellt worden ist. Da es für die Beurtheilung wichtig erscheint, die Zusammensetzung desselben zu kennen, habe ich die chemische Untersuchung des Wassers etwas weiter ausgedehnt, als von mir unbedingt gefordert wurde, in der Hoffnung, daß die Analyse des Wassers einen Rückschluß auf die Natur des angewandten Präparates gestatten würde.

Die quantitative Chlorbestimmung, welche ich aus dem genannten Grunde ausführte, geschah gewichtsanalytisch nach bekannter Methode, indem das Chlor als Chlorsilber zur Wägung gebracht wurde.

*) Siehe mein früheres Gutachten Seite x.

**) Seite x des Berichtes 1884/85.

Die quantitative Phosphorsäurebestimmung wurde in einer möglichst großen Quantität Wasser ($1\frac{1}{2}$ — 3 Liter) vorgenommen, indem dasselbe in filtrirtem Zustande mit wenig Salpetersäure auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft wurde und darauf so oft mit starker Salpetersäure von 1,4 sp. Gew. aufgenommen und verdampft wurde, bis alles Chlor und alle organische Substanz entfernt worden war. Darauf wurde der Rückstand in wenigen Kubikcentimetern verdünnter heißer Salpetersäure gelöst, die Phosphorsäure mit Molybdänlösung nach Finkener gefällt und nach dessen Methode als phosphormolybdänsaures Ammon zur Wägung gebracht. Nach der hier hier angegebenen Vorschrift gelingt es, die minimalen Mengen Phosphorsäure, welche in natürlichen Wasserläufen vorzukommen pflegen, noch quantitativ mit großer Schärfe zu bestimmen, während dies nach den üblichen Methoden nicht möglich ist.

Endlich habe ich die drei Wasser auch auf ihren Eisengehalt geprüft, indem ich den Glührückstand von $\frac{1}{2}$ Liter Wasser in üblicher Weise löste, mit kochendem Ammoniak fällte und den Niederschlag mittelst Ferrocyanferratium auf Eisen untersuchte.

Die Resultate der Untersuchung sind in der Tabelle auf Seite 15 niedergelegt. Aus derselben ist zu ersehen, daß das gereinigte Wasser viel ärmer an suspendirten Stoffen ist, als das Schmutzwasser; in der That war die erstere Probe bei der Ankunft von einer Klarheit und Helligkeit, wie ich sie noch an keinem chemisch gereinigten Fabrikwasser beobachtet habe; beim Stehen trübt sich jedoch das Wasser durch Ausscheidung von kohlsaurer Kalk.

Der Geruch des gereinigten Wassers erschien dagegen unangenehmer als der des ungereinigten und in Bezug auf die gelösten Substanzen ist es ganz erheblich ungünstiger zusammengesetzt; abermals machen wir hier die Beobachtung, daß die Anwendung eines starken Kalküberschusses augenscheinlich lösend auf einen Theil der suspendirten Stoffe gewirkt hat. Daß ein solcher Kalküberschuß angewendet worden ist, muß sowohl aus der bedeutenden Zunahme des Kalkgehalts im gereinigten Wasser, als auch aus der stark alkalischen Reaction geschlossen werden. Letztere ist auch die Ursache, daß die Fische im gereinigten Wasser starben, wohingegen sie darin leben blieben, als dasselbe aussaturirt wurde.

Mit alleiniger Ausnahme der Stickstoffverbindungen und der Phosphorsäure, deren Gesamtmenge unverändert ist, beziehungsweise abgenommen hat, enthält das gereinigte Wasser von allen Stoffen, auf welche sich die Untersuchung erstreckt hat, mehr in Lösung, als das ungereinigte. In Anbetracht dessen muß der Erfolg auch dieses Reinigungsverfahrens, wie dasselbe sich nach den vorliegenden Proben darstellt, vom chemischen Standpunkt aus als ungenügend bezeichnet werden. Es ist eine ganz ausgezeichnete mechanische Wirkung erzielt worden; bezüglich der gelösten Substanzen ist jedoch das gereinigte Wasser ungünstiger zusammengesetzt als das ungereinigte.

Auf die Zusammensetzung des zur Reinigung angewandten Präparates gestattet die Analyse nur den einen sichern Schluß, daß Azekalk in irgend einer Form dabei mitbenutzt wird. Die Zunahme des Chlorgehalts ist zu gering, als daß daraus auf Anwendung von Chlorverbindungen zur Reinigung mit Sicherheit geschlossen werden könnte. Daß eine solche Verbindung, das Chlormagnesium von Hulwa unter Umständen angewendet wird, ist von Stammer in einem Vortrage, gehalten zu Danzig am 4. Dezember 1886, angegeben worden.*)

*) Herberz: Die „Deutsche Zucker-Industrie“ 1886, S. 1976 Nr. 52.

Übersicht über die Resultate des Hulwa'schen Reinigungsverfahrens.
Proben aus der Zuckerfabrik Waizenroda, Kreis Schweidnitz.

Art der Probe.	1. Betriebswasser aus dem Peilebach.	2. Schmutzwasser der Zuckerfabrik.	3. Gereinigtes Wasser.
Geruch, Farbe, Aussehen	geruchlos, gelblich, opalisirend, wenig Absatz	übelriechend, rübig-schlempig, mehr gelblich, viel trüber, viel mehr Absatz	üblicher Geruch als Nr. 2, mehr zerstreut, schlempig, Oberfläche irrsirend, wie von einer feinen Theerschicht, Farbe heller wie 1, wie bei destillirtem Wasser, fast klar, fast nicht opalisirend, fast kein Absatz.
Geruch, Farbe, Aussehen nach einer Woche	unverändert	Geruch anscheinend unverändert, im filtrirten Wasser Ausscheidungen	Geruch anscheinend unverändert, das filtrirte Wasser hat sich an der Luft von ausgeschiedenem Kohlensäuren Kalk stark getrübt.
Suspendirte Substanz pro Liter	0,0140	0,1980	0,0520
Suspendirte Substanz anorg. pro Liter	0,0130	0,1300	0,0340
Suspendirte Substanz organisch pro Liter	0,0010	0,0680	0,0180
Eindampfrückstand pro Liter	0,2150	0,4430	1,1740
Glühverlust des Eindampfrückstandes pro Liter	0,0670	0,1550	0,3200
Organ. Substanz mit Chromsäure als Kohlensäure pr. Liter	0,03117	0,1701	0,5302
Organische Substanz als Kohlenstoff pro Liter	0,0085	0,0464	0,1446
Rohrzucker daraus berechnet	0,0202	0,1102	0,3434
Verhältniß von Sauerstoff und Kohlenstoff*)	0,0227	0,1237	0,3856
Gesamtstickstoff mit Natronkalk pro Liter	0,00099	0,0117	0,0117
Stickstoff in Form von Ammoniak pro Liter	0,00049	0,00893	0,00615
Salpetrige Säure	nach 4 Minuten sehr schwache Reaction	sofort starke Reaction	sofort schwächere Reaction als 2, die jedoch auch noch als "stark" zu bezeichnen ist.
Schwefelsäure pro Liter	0,0343	0,0335	0,0361
Kalk pro Liter	0,0500	0,1040	0,4360
Deutsche Härtegrade aus dem Kalk berechnet	5,00	10,40	43,60
Alkalität	neutral	neutral	0,4060 Kalk in Liter entsprechend.
Schwefelwasserstoff Einweis	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar.
nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar.
Fischversuche begonnen am 17./12. 1886 1 Uhr 30 M. Nachmittag	Karpfen und Silberfische lebend bei Abschluß nach 17 Tagen	Karpfen und Silberfische lebend bei Abschluß nach 17 Tagen	1. Karpfen tot: 2 Uhr 40 Min. am 17./12. 1886. 2. Karpfen tot: 2 Uhr 45 Min. am 17./12. 1886. Silberfisch tot: 1 Uhr 40 Min. am 17./12. 1886. im aussaturirten Wasser Fische eingesetzt am 20./12., lebend bei Abschluß nach 14 Tagen.
Chlor im Liter	0,0210	0,0816	0,1002
Phosphorsäure im Liter	0,000066	0,000379	0,000313
Eisen	Spur	Spur	etwas stärker Spur als in 1. und 2.

*) Kohlenstoff $\times \frac{8}{3}$.

Anmerkung. Die Zahlen der Chromsäure-Methode habe ich diesmal außer als Kohlenstoff auch als Kohlensäure angegeben, die Härtegrade durch Multiplikation des Kalks mit 100 berechnet. (Vergleiche den Bericht der Commission für die Campagne 1884/85, Seite 23.)

Bon großem Interesse sind die Zahlen, welche für den Phosphorsäuregehalt gefunden wurden. Das Schmutzwasser enthält 5,7, das gereinigte 4,7 mal soviel davon als das Betriebswasser. Allgemein wird angenommen, daß die Phosphorsäure bei der Kalkreinigung ganz oder fast vollständig aus den Schmutzwässern ausgefällt werde; der directe Beweis hierfür ist freilich noch nie gebracht worden, man hat sich meines Wissens stets damit begnügt, den Phosphorsäuregehalt des Schlammes und nicht den des gereinigten Wassers zu bestimmen.

Es fehlt also leider jedes Material zur Entscheidung der Frage, ob überhaupt bei der Kalkreinigung unter Umständen nur eine so unvollkommene Aussfällung der Phosphorsäure stattfindet, wie hier beobachtet wurde, oder ob diese unvollkommene Fällung eine Eigenthümlichkeit des Hulwa'schen Verfahrens ist. Wie dem auch sein mag, jedenfalls zeigen die Untersuchungen, daß die Bestimmung der Phosphorsäure bei der Werthschätzung der Reinigungsverfahren Beobachtung verdient. Da dieselbe einen der wichtigsten Nährstoffe für alle pflanzlichen Organismen bildet, welcher in den natürlichen Flüßläufen nur in minimalen Mengen vorzukommen pflegt, so wird eine Unreicherung gerade daran das Abwasser der Zuckerfabriken, in welchem die übrigen für die Pflanze unentbehrlichen Nährstoffe in ausreichender Menge vorhanden zu sein pflegen, so zu sagen zu einer Nährstofflösung für Algen, Pilze und allerhand pflanzliche Organismen machen.

Der Eisengehalt im gereinigten Wasser war etwas höher als im Schmutzwasser; in beiden jedoch so gering, daß, wenigstens bei den zur Verfügung stehenden Wassermengen, die quantitative Bestimmung nicht ausführbar erschien.

D.

Breslau, den 5. April 1887.

Bericht
über die
**mikroskopische Untersuchung der nach dem Hulwa'schen Verfahren
gereinigten Fabrikwässer**
der Zuckerfabrik Waizenrodau in Schlesien
von Professor Dr. Ferdinand Cohn.

Am 14. Dezember 1886 wurden mir 5 Glassflaschen übergeben, welche von mir am 12. Dezember durch Wasserdampf sterilisiert, am 13. December von dem Rgl. Gewerberath zu Merseburg und Erfurt, Herrn Neubert mit 3 verschiedenen Wasserproben in der Zuckerfabrik Waizenrodau gefüllt, deren Glasstopfel sodann mit Pergamentpapier und Leinwand überbunden und mit dem Siegel des Rgl. Gewerberaths versiegelt worden waren. Diese Flaschen enthielten

- I. Betriebswasser,
- II. a und b ungereinigtes Abwasser der Fabrik,
- III. a und b gereinigtes Abwasser.

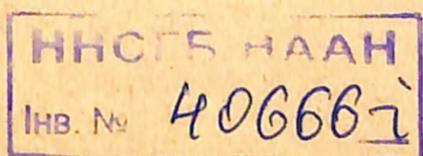
Die Flaschen wurden am 14. December geöffnet, die mit a bezeichneten im warmen, die mit b bezeichneten im ungeheizten Zimmer belassen.

I. Betriebswasser.

Das Wasser ist geruchlos, neutral, ganz schwach bläulich opalisirend, und bildet einen bräunlichen, pulverigen Absatz in sehr geringer Menge. Die schwache Trübung röhrt her von unzähligen schwimmenden Pünktchen und Flöckchen, welche sich allmählich absetzen, worauf das Wasser klar und farblos wird. Den braunen Absatz bilden zum allergrößten Theil lebende Bacillarien in großer Mannigfaltigkeit der Arten, unter denen *Fragilaria virescens* und *capucina*, sowie *Melosira varians* Fadenform besitzen. Die Gattung der stäbchenförmigen *Synedra* ist durch mehrere größere und kleinere Arten (*Synedra Ulna*, *capitata*, *parvula* u. s. w.) vertreten. Ferner wurden u. A. *Pinnularia major*, *Cymatopleura solea*, *Surirella elliptica*, *Nitzschia vermicularis*, *Navicula amphirrhynchus* beobachtet; sehr schön und groß sind die grünen Spindelzellen des *Closterium acerosum*. Allmählich vermehren sich auch grüne Conferven aus der Gattung *Conferva*, *Ulothrix* und *Mesocarpus*, welche am Boden und am Rande feine, grüne, flocige Fadengespinste bilden, und von Infusorien (*Stentor polymorphus*, *Coleps hirtus*, *Euplotes Charon*) und Räderthieren (*Monocerca rattulus*) belebt waren. Auch Amöben und die auf gegabelten braunen Stielen sich entwickelnden Trauben der *Anthophysa vegetans* wurden beobachtet.

II. Ungereinigtes Fabrikwasser.

Das Wasser ist undurchsichtig milchig, hat einen unangenehmen Geruch nach faulen Rüben, reagirt neutral oder ganz schwach sauer, und bildet reichlichen, graubraunen, schlammigen Absatz. Zwei Tage später beginnt sich an der Oberfläche des Wassers ein schwimmendes Häutchen zu bilden, welches aus unzähligen Kugelmonaden und Bacillen besteht. Beide vermehren sich außerordentlich, und zwar überwiegen die Monaden, während die Bacillen z. T. in lange, farblose Leptothrixfäden auswachsen. Auch ein Infusorium der Fäulniß, *Paramecium putrinum* zeigt sich massenhaft. Die Monaden beginnen sich bald in kugelige Kapseln zu encystiren. Nach 8 Tagen entwickelt das Wasser einen widerlichen Gestank; an seiner Oberfläche schwimmt eine dicke Schleimschicht und von ihr hängen weiße, mehrere Centimeter lange Flocken ins Wasser hinein, welche sich beim Erschüttern der Flasche in große Fasern zu Boden senken. Der mikroskopische Befund zeigt keine wesentliche Veränderung; die Schleimmassen bestehen aus Bacteriengallert (*Zoogloea*) und encystirten Monaden. Bewegliche Schraubenbakterien, wie z. B. *Spirillum undula* und *volutans*, sowie *Vibrio serpens* schwärmen massenhaft im Wasser; von Infusorien der Fäulniß *Paramecium putrinum*, *Glaucoma scintillans*, *Vorticella nebulifera*, *Chilodon eucullulus* u. A. An der Oberfläche entwickeln sich allmählich auch braune Leptothrixfäden, sowie Bündel sehr feiner, paralleler, farbloser Fäden, welche in Schleim eingebettet, zu *Cladotrich* oder *Sphaerotilus* auswachsen. Der Absatz hat dieselbe mikroskopische Beschaffenheit wie die schwimmende Haut; doch nehmen die am Boden liegenden dicken Fasern durch Bildung von Schwefeleisen eine graue bis schwarze Färbung an. Die schwimmende Schleimschicht an der Oberfläche des Wassers entwickelt sich im kalten Zimmer etwas langsammer als im geheizten, war jedoch auch in der Kälte nach 14 Tagen vollkommen ausgebildet. Durch Vermehrung der braunen Leptothrix an der Oberfläche des Wassers nahm die schwimmende Haut allmählich eine braune Farbe an. Nach



3 Monaten war die Fäulniß des Wassers vorüber; das Wasser hatte grüne Färbung angenommen in Folge außerordentlich reichlicher Vermehrung einer kleinen grünen Alge (*Chlamydomonas*), die theils schwärzende, theils, und hauptsächlich in unbeweglichen, grünen Kugelchen das Wasser erfüllte. Der dem Lichte zugewendete Flaschenrand, sowie der Absatz am Boden war braun geworden in Folge reichlichster Vermehrung lebender Bacillarien, zwischen denen auch grüne Algen (*Scenedesmus obtusus*, *dimorphus*, *Rhaphidium fasciculare*), sowie feine Conferven aus den Gattungen *Ulothrix*, *Confervaria* und *Mesocarpus* beobachtet wurden.

III. Gereinigtes Fabrikwasser.

Das Wasser ist fast ganz klar, riecht laugenhaft, reagirt stark alkalisch, hat alsbald einen mäßigen, hellgrauen, pulverigen Absatz gebildet.

Schon am folgenden Tage beginnt sich an der Oberfläche des Wassers ein krystallinisches Häutchen abzuscheiden, welches sich rasch vergrößert, und am vierten Tage die Oberfläche gleichmäßig überzieht. Gleichzeitig trübt sich das Wasser und wird milchig, halbdurchsichtig, und die Menge des hellgrauen Absatzes vermehrt sich. Das krystallinische Häutchen, die milchige Trübung, wie der pulverige Absatz bestehen aus mikroskopischen Krystallen von Calciumcarbonat. Bereits 7 Tage nach der Deffnung der Flaschen war das Wasser im warmen Zimmer bis zum Boden neutral geworden, während das in der Kälte stehende am Boden noch schwach alkalisch reagirte. Der laugenhafte Geruch hatte sich verloren, statt dessen war eine andere Art Geruch, an Rüben erinnernd, bemerklich geworden. Durch die Abscheidung der krystallisierten Carbonate erschien der Rand des Wassers rauh; vom Rande abwärts, etwa 4 cm tief waren auch die Wände der Flasche mit weißem krystallinem Pulver bestäubt; Lebendiges ist von Anfang bis zu Ende der Untersuchung weder im Wasser selbst, noch an der Oberfläche oder am Boden zu finden. Die milchige Trübung des Wassers durch Abscheidung mikroskopischer Carbonatkristalle dauerte bis zum Abschluß der Versuche fort; Mikroorganismen dagegen kamen nicht zur Entwicklung.

Auf die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen lassen sich nachfolgende Schlussfolgerungen begründen:

I. Das Betriebswasser zeigt eine solche Beschaffenheit und enthält nur solche Mikrozoen und Mikrophyten, wie sie in allen offenen dem Licht ausgesetzten Gewässern sich entwickeln.

II. Die ungereinigten Abwässer der Fabrik Waizenrodau verhalten sich als eine Nährlösung, welche für überaus reichliche Vermehrung von Mikroorganismen aus der Klasse der Wasserpilze, Flagellaten und Fäulnisinfusorien in hohem Grade geeignet ist, und durch deren Fermentthätigkeit in intensive Fäulniß übergeht.

III. Das gereinigte Fabrikwasser ist nicht nur in alkalischem Zustande völlig frei von solchen Mikroorganismen, sondern auch nachdem es durch Absorption der Kohlensäure aus der Luft neutral geworden, bleibt es für die Entwicklung solcher Mikroorganismen unsfähig, und in Folge dessen auch frei von Fäulnißprozessen.

Im Anschluß an diese Untersuchungen muß ich noch auf einen Gesichtspunkt hinweisen, welcher sich mir erst im Verlaufe meiner Studien, und insbesondere in der letzten Zeit mit voller Schärfe herausgestellt hat, und bei den früheren Untersuchungen über die Abwässer der Zuckerfabriken nicht genügend berücksichtigt worden ist. Die Erfahrung hat mich nämlich gelehrt, daß Abwässer von Zuckerfabriken, welche

mit Kalk gereinigt worden sind, ganz allgemein in alkalischem Zustande, und in der Regel auch nach der späteren Neutralisation des Netzkalks durch die Kohlensäure der Luft, zwar selbst frei von Mikroorganismen und Fäulniserscheinungen bleiben, daß dieselben aber gleichwohl, wenn in öffentliche Wasserläufe abgelassen, in diesen in größerer Entfernung noch reichliche Vermehrung von Wasserpilzen und Flagellaten, Fäulniserscheinungen im Wasser, und dadurch auch in hohem Grade lästige Uebelstände für die Anwohner herbeiführen können.

Die Ursache dieser Thatsache ist, wie ich glaube, darin zu suchen,

dß, wie ich schon früher nachgewiesen, durch die angewendeten Reinigungsmethoden zwar die in den Abwässern bereits entwickelten Mikroorganismen, mit Ausnahme der Sporen getötet, und mit den gleichzeitig gebildeten chemischen Niederschlägen ausgefällt werden,

dß ferner der größte Theil der in den Abwässern gelösten chemischen Verbindungen, durch welche diese zu Nährlösungen für Mikroorganismen werden, gleichfalls durch Aussfällung beseitigt wird, und in Folge dessen die gereinigten Abwässer sich nicht mehr als Nährlösungen für Fäulnisorganismen verhalten; daß aber auch in den gereinigten Abwässern noch eine gewisse Menge von Stoffen, insbesondere aus der Klasse der stickstofffreien Verbindungen, namentlich der Kohlehydrate, gelöst bleiben, welche nach ihrer Vermischung mit gewöhnlichem Flüßwasser das letztere zu einer Nährlösung für Fäulnisorganismen und insbesondere für Wasserpilze machen.

Daher kommt es, daß während die unmittelbar nach der Reinigung entnommenen Wasserproben völlige Reinheit von allen Mikroorganismen angeben, und dennoch einen vollständigen Erfolg der Reinigungsmethode anzudeuten scheinen, gleichwohl in einer gewissen Entfernung von der Fabrik begründete Klagen über Verunreinigung der Wasserläufe u. s. w. geführt werden.

Allerdings ist die Menge der in einem mit Kalk gereinigten Abwasser zurückbleibenden fremden Stoffe eine verhältnismäßig geringe; aber die Wasserpilze vermögen sich auch in einer sehr verdünnten Nährlösung noch aufs üppigste zu entwickeln, und dadurch große Uebelstände herbeizuführen, wenn auch die Dauer ihrer Entwicklung in Folge der geringen Menge von Nährstoffen eine beschränkte ist, und das verunreinigte Wasser nach verhältnismäßig kurzer Zeit wieder den Charakter gewöhnlicher Wasserläufe zurückhält.

Es ist daher, um zu einem abschließenden Urtheile über den Werth einer Reinigungsmethode zu gelangen, stets noch eine Probe aus dem Wasserlaufe, welcher das gereinigte Wasser aufgenommen, in einer größeren Entfernung, die nach meinen Erfahrungen auf 3 bis 5 km, unter Umständen sogar bis zu 7 km abzuschätzen ist, zur Untersuchung zu stellen. Untersuchungen, bei denen dies nicht geschehen ist, gestatten kein abschließendes Urtheil über den Erfolg der Reinigungsmethode.

Mit Rücksicht darauf, daß die Menge der chemischen Verunreinigungen, welche in einem durch Kalk gereinigten Abwasser zurückbleiben, immerhin eine geringe ist, glaube ich annehmen zu dürfen, daß die Filtration eines solchen gereinigten Wassers durch humushaltigen Boden, oder wie sie gewöhnlich bezeichnet wird, die Berieselung, die letzten Reste der fremden chemischen Stoffe zu ab-



sorbiren, und dadurch die möglichst vollständige Reinigung des Abwassers herbeizuführen im Stande ist. Weder die chemische Reinigung allein, noch die Rieselung der Abwässer allein geben ein befriedigendes Resultat; dagegen ist ein solches von Rieselung nach chemischer Reinigung wohl zu erwarten. Vielleicht lässt sich in manchen Fällen die absorbirende Kraft des humushaltigen Bodens durch Filter von Torf zweckmäßig ersetzen.

Um zu erproben, wie sich das gereinigte Abwasser der Fabrik Waizenroda nach der Einleitung in einen Wasserlauf verhalten würde, habe ich am 27. December 1886 einen Liter des neutral gewordenen gereinigten Fabrikwassers (Probe III), welches durch die suspendirten Niederschläge des Calciumcarbonats halbdurchsichtig milchig war, mit 1 Liter städtischem Wasserleitungswasser in einer großen Flasche gemischt und denselben sodann 4 ccm einer faulenden, mit Monaden und Bacterien reich erfüllten Flüssigkeit zugesetzt. Die Bacterien und Monaden vermehrten sich nicht in dieser Mischung, sondern senkten sich zugleich mit dem Niederschlag des Carbonates als feiner, grauer, pulvriger Absatz allmälig zu Boden. Nach einigen Wochen jedoch hatte sich an der Oberfläche des Wassers ein schleimiges flockiges, farbloses Pilzmycel reichlich entwickelt, welches an den Wänden der offen gebliebenen Flasche festhaftete und im Wasser schwamm; es bestand aus dünnen parallelen gegliederten spärlich verästelten Hyphen, die vermutlich zu *Fusisporium* (*Selenosporium aqueductum*) gehörten. Dazwischen bewegten sich Bacillen in ungeheurer Menge.

Als Controlversuch wurden ebenfalls am 27. Dezember 2 Liter Wasserleitungswasser ohne Zusatz von gereinigtem Fabrikwasser mit 4 ccm der nämlichen faulen Flüssigkeit vermischt. Hier trat weder eine Vermehrung der Bacterien noch auch Pilzentwicklung ein. Aus diesen Versuchen folgt, daß, während das Breslauer Wasserleitungswasser keine Nährlösung für absichtlich zugesetzte Wasserpilze ist, dasselbe nach Vermischung mit dem durch das Hulwa'sche Verfahren gereinigten Fabrikwasser sich in gewissem Grade noch als Nährlösung für Wasserpilze verhält.

Prof. Dr. Ferdinand Cohn.