

## Die chemische Untersuchung von Schlämmen

K. Knie

Die chemische Untersuchung von Schlämmen war seit je das Stiefkind des Abwasserchemikers. Als Gründe dafür können gelten: Bei Schlämmen ist die Entnahme von repräsentativen Proben wesentlich schwieriger als beim Wasser, außerdem ist das Arbeiten mit den entsprechenden Schlammgreifern umständlicher und anstrengender als die Handhabung von Wasserschöpfern. Während ferner bei Wasser und Abwasser der Satz „pars pro toto“ weitgehend Gültigkeit hat, zeigen Schlämme oft eine bis auf Millimeter gehende Schichtung auf. Daher sind die Methoden für ihre Untersuchung langwieriger, außerdem verlangt ihre Analyse erhöhte Einwaagen, ein Umstand, welcher ebenfalls das Arbeiten erschwert. Die meisten Schlämme weisen eine mehr oder minder große Menge an organischen Stoffen auf, welche den Schlamm abbaufähig machen. Für das Leben im Schlamm sind deshalb folgende Komponenten von Bedeutung und jede Untersuchung muß in erster Linie darauf gerichtet werden: die Temperatur des Schlammes, sein pH-Wert, sein Wassergehalt und sein Glühverlust, seine Menge an Nährstoffen, wie Calcium und Kalium, Stickstoff und Phosphor. Bei ausführlicheren Analysen mögen auch sein spezifisches Gewicht, sein Ätherextrakt, die Schlammaktivität, die Gasproduktion, Schwefelwasserstoff, Sulfide, Eisen und Mangan bestimmt werden. Vielfach ist es auch notwendig, auf Verunreinigungen, wie Detergentien, Phenole und Cyanide, zu prüfen. Weiter sei noch darauf hingewiesen, daß Schlämme nach Trinkwasserfilteranlagen, wie sie zur Aufbereitung von Wasser nach Seen eingesetzt sind, unter Umständen cancerogene Stoffe absorbiert haben können. Es handelt sich um aromatische Kohlenwasserstoffe, wie sie im Asphalt, im Ruß und weiterhin in den Verbrennungsprodukten nach Dieselmotoren enthalten sind.

Die Untersuchung von rein anorganischen Schlämmen ist für gewöhnlich nur hinsichtlich einiger weniger, für den betreffenden Fall typischer Komponenten, wie z. B. Kupfer, Calcium und Magnesiumcarbonat und anderer mehr, zu führen. Hierfür gelten die allgemeinen Regeln der Analytik und sind in dieser Arbeit nicht aufgenommen.

Zur Entnahme von Schlammproben wurden die verschiedensten

Geräte konstruiert. Erwähnt seien der Bodengreifer nach Ekman—Birge, der Schlamm-bagger nach Friedinger, das Schöpfgerät der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt und die Profilstecher nach Naumann bzw. Ohle. Die Geräte müssen eine gewisse Beschwerung aufweisen, um das Eindringen in den Schlamm zu ermöglichen.

Das wirklich gute Homogenisieren der Probe ist Voraussetzung für jede Analyse. Dies soll ausschließlich nur durch ein sehr langsam laufendes Rührwerk geschehen. Der Schlamm befindet sich dabei in einem schmalen, hohen Gefäß, und der Rührstab wäre mit einem hohen, schmalen, schraubenartig gewundenen Blatt zu versehen. Der zu analysierende Probenanteil soll in einem Weithalspulverglas mit gut verschließendem, eingeschliffenem Glasstopfen möglichst luftfrei aufbewahrt werden. Die Untersuchung hat so bald wie möglich zu beginnen, da die Schlämme sich leicht verändern. Unter Umständen kann jedoch bei Faulschlamm mit Formalin, bei Untersuchungen auf Phenol, auf Schwefelgehalt oder Cyankali mit Natriumhydroxyd konserviert werden.

Gleich nach der Entnahme ist die grobsinnliche Beschaffenheit der Probe zu beschreiben. Auf eine Schichtung und auf die Konsistenz des Schlammes (dünn-, dickflüssig, pastös), ferner auf sein Aussehen (braun: Ton, Eisenoxyd; grau, schwarz: Eisensulfid) und seinen Geruch (tonig, faulig) ist besonders zu achten. Meist ist die oberste Schichte ein typischer Faulschlamm. Eine mikroskopische Untersuchung ist immer angezeigt.

#### *Die Messung der Temperatur:*

Dies geschieht am einfachsten, indem gleich nach der Entnahme bei geöffnetem Schlammgreifer ein wenig zerbrechliches Glasstabthermometer in die Probe eingeschoben wird. Für das Messen an Ort und Stelle unter Wasser leistet ein modernes Thermistorgerät mit langem Kabel und entsprechendem, robust ausgeführtem Fühler gute Dienste. Durch einen langen Stab bzw. durch ein Bleigewicht wird der Fühler zum Einsinken in den Schlamm gebracht.

#### *Die Bestimmung des pH-Wertes:*

Der pH-Wert wird am sichersten auf elektrischem Wege mit Hilfe einer Glaselektrode bestimmt. Die Industrie liefert für diese Zwecke hochohmige sogenannte Einstechelektroden mit einer äußerst widerstandsfähigen Glasmembran, die selbst einer robusten Beanspruchung standhält. Zum Beispiel Ingold Agrosonde Einstabmeßkette mit stoß-

fester, äußerst robuster zylindrischer Membran (R 20° 300—400 Megohn), speziell geeignet zur direkten pH-Messung in feuchtem Erdreich.

#### *Die Bestimmung des Wassergehaltes und des Glühverlustes:*

Es empfiehlt sich, zuerst einmal den Wassergehalt des Schlammes zu bestimmen, einerseits, um seine Menge kennenzulernen, andererseits, um alle Analysenergebnisse auf Trockensubstanz beziehen zu können.

In einer kleinen Platinschale werden etwa 2 g Schlamm genau eingewogen, im Trockenschrank bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und sodann nach dem Erkalten gewogen. Anschließend wird die Probe am Bunsenbrenner vorverkohlt und in der Muffel bei 650° verascht. Eine hartnäckig verlaufende Entkohlung kann durch Befeuchten der kalten Probe mit aqu. dest. beschleunigt werden. Für die Bestimmung des Wassergehaltes sei noch auf die elegante Xyloimethode hingewiesen. Die Apparatur hiezu kann bei der Firma Haack, Glasbläserei, Wien IX, bezogen werden.

Die Wasserhältigkeit des Schlammes hängt sehr von seinem Kolloidgehalt ab. Je mehr Kolloide, desto mehr Wasser. Die Kolloide können infolge ihrer elektrostatischen Ladungen und weiterhin infolge des Dipolcharakters des Wassers viel Wasser binden; man spricht daher von einem Hydrationsvermögen. Ferner kann das Wasser im Schlamm kapillar, grob mechanisch in den Hohlräumen (Okklusionswasser), osmotisch in lebenden Zellen und schließlich noch konstitutionell in Tonmineralien gebunden sein.

In der Literatur wird das Gesamtwasser unterteilt, wobei die Anteile als drainierfähiges Wasser und schlammeigenes Haftwasser bezeichnet werden. Wird eine größere gemessene Menge Schlamm in einem Faltentrichter eine Stunde lang abtropfen gelassen, erhält man die Menge an drainierfähigem Wasser. Das verbleibende restliche Wasser im Schlamm ist das Haftwasser, bedingt durch Kolloide.

Man muß sich bewußt sein, daß diese Bestimmungen mit mehr oder minder großen Fehlern behaftet sein können. Durch den Trockenprozeß können unter Umständen auch andere Stoffe, wie Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak, flüchtig werden. Den Glühverlust als Menge an organischen Stoffen auszuwerten, ist nur dann zutreffend, wenn größere Mengen an Karbonaten fehlen, die beim Glühen durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung ebenfalls einen Glühverlust ergeben. Man soll sich bei Schlämmen immer durch eine Salzsäureprobe qualitativ von der Anwesenheit von Karbonaten überzeugen.

*Die Bestimmung des Calciums:*

Als Richtwert für die Einwaage sei 2 g Schlamm angegeben. Die Probe wird im Becherglas am Wasserbad mit reichlich zehnprozentiger Salzsäure übergossen und unter Umrühren zur Trockene abgedampft. Dieser Vorgang ist noch einmal zu wiederholen. Das Trockengut ist mit heißer zehnprozentiger Salzsäure aufzunehmen, der salzsaure Auszug durch ein Weißbandfilter in einen Meßkolben zu filtrieren und der Filtrerrückstand mit heißem Wasser gut auszuwaschen. Von einem aliquoten Teil kann das Calcium nach Abtrennen des Eisens mit Ammoniak (verwendbar für eine Eisenbestimmung) als Oxalat gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht werden. Auch die Titration mit  $n/10$  K III und Calconcarbonsäure liefert gute Resultate. Die in der Literatur empfohlene Zugabe von Polyvinylalkohol zur Calconcarbonsäure verhindert nicht restlos das Ausfällen des Farbstoffes.

Für gewöhnlich wird der salzsaure Aufschluß für genügend erachtet, um ein Bild über die Menge jenes Calciums zu liefern, welches durch die biologischen Vorgänge angreifbar und somit für diese verwertbar ist. In der Literatur ist ein Aufschluß nach Smith—Diehl mit einer Perchlorsäure-Perjodsäure-Mischung unter Zusatz einer sehr geringen Menge eines Vanadats oder Molybdats als Katalysator angegeben. Die vollständige Mineralisierung erfordert ein zwei- bis dreistündiges Erhitzen auf  $110^{\circ}$ , worauf über Nacht bei  $125^{\circ}$  gehalten wird. Nach dieser Zeit sind die Proben wasserhell und zeigen einen weißen, flockigen  $\text{SiO}_2$ -Rückstand. Die Aufschlußlösung wird quantitativ auf ein Filter gespült und in einem Meßkolben aufgefangen, worauf man das Calcium in aliquoten Teilen mit K III titriert.

*Die Bestimmung des Kaliums:*

0,2 bis 0,5 g des getrockneten Schlammes werden in einem Platintiegel eingewogen, mit etwas aqu. dest. befeuchtet und mit Flußsäure, 38- bis 40%ig (acidum hydrofluoricum p. a.), überschichtet. Nun dampft man auf dem Wasserbade zur Trockene ein, der Rückstand wird erneut mit Flußsäure sowie einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Flußsäure wird am Wasserbad, die Schwefelsäure am Sandbad abgeraucht. Falls nötig, sollte der Aufschluß noch einmal wiederholt werden. Die aufgeschlossene Probe wird nunmehr mit heißem aqu. dest. aufgenommen und in einen entsprechenden Meßkolben überführt. Sie wird dann am einfachsten mit Hilfe eines Flammenphoto-

meters oder aber auch auf gravimetrischem Wege (Kalignost) ausgewertet.

#### Bestimmung mit einem Flammenphotometer:

Der auf ein bestimmtes Volumen gebrachte wässrige Auszug des Aufschlusses wird filtriert und sodann unter Verwendung eines rot-empfindlichen Photowiderstandes bei der Wellenlänge von 767 m im Flammenphotometer photometriert. Bei der Auswertung sind die Einwaage, die Verdünnung im Meßkolben sowie die bei der Eineichung verwendete Kalium-Eichlösung zu berücksichtigen.

Bestimmung mit Kalignost (Natriumtetraphenylborat,  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ):

Reagenzlösung: 3%ige wässrige Kalignost-Lösung, welcher bis zu einer schwach sauren Reaktion (pH: 4—5)  $\text{AlCl}_3$ -Kriställchen beigegeben sind. Aufbewahrung in Polyäthylenflaschen.

Die Probe wird mit einem Kriställchen  $\text{AlCl}_3$  versetzt, durch Zugabe von Essigsäure auf einen pH-Wert von 4 bis 5 gebracht, auf 50° erhitzt und dann tropfenweise mit Kalignost unter Rühren gefällt. Der ausfallende Niederschlag wird durch das  $\text{AlCl}_3$  in einer Stunde grob flockig und läßt sich dann gut durch einen gewogenen G<sub>3</sub>-Tiegel filtrieren. Nachwaschen mit schwach essigsauerm Wasser. Trocknen bei 105°. Auswaage mal 0,1901 = mg K.

Die Bestimmung des Gesamtkaliums durch einen Aufschluß ist nur dann erforderlich, wenn die errechnete Kaliumaktivität zur gefundenen Gesamtaktivität der Probe in Beziehung gesetzt werden soll. Meistens genügt es, die Menge des wasserlöslichen Kaliums zu bestimmen. In diesem Falle wird von einer Schlammeinwaage mit heißem Wasser ein Auszug gemacht, filtriert und in einen Meßkolben überführt.

#### Die Bestimmung des Gesamtstickstoffes:

Eine gewogene Schlammmenge (1 bis 2 g) wird im Kjeldahl-Kolben mit reiner konzentrierter Schwefelsäure und einem Reaktionsbeschleuniger (50 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 0,8 g  $\text{CuSO}_4$ ; 0,8 g Se-schwarz) aufgeschlossen. In einer Halbmikro-Destillationsapparatur wird das Ammoniak in stark alkalischer Lösung ausgetrieben, in 2%iger Borsäurelösung aufgefangen und mit n/100 Salzsäure titriert. Mischindikator: 100 ml 0,03%ige alkoholische Methylrotlösung und 15 ml wässrige (0,1%ige) Methylenblaulösung. 1 ml n/100  $\text{HCl}$  = 14 mg  $\text{N}_2$ .

*Die Bestimmung der Phosphorverbindungen:*

## a) Gesamtphosphor

Für diese Bestimmung wird am besten die Methode nach Ohle angewendet. Eine eingewogene Probe (1 bis 2 g) wird in der Platinschale am Sandbad mit etwa 2 ml reiner konzentrierter Schwefelsäure angefeuchtet und abgedampft. Nach dem Abkühlen auf etwa 40° wird tropfenweise Perhydrol solange unter schwachem Erwärmen zugegeben, bis die Probe entfärbt ist. Sodann wird stark erhitzt, bis die auftretenden SO<sub>2</sub>-Dämpfe licht, d. h. wasserfrei geworden sind. Man läßt abermals auf 40° abkühlen, versetzt mit ca. 10 ml aqu. dest., dampft wieder ab und erhitzt stark bis zum abermaligen Lichtwerden der auftretenden SO<sub>2</sub>-Dämpfe. Nach dem Abkühlen nimmt man mit aqu. dest. auf und neutralisiert mit Ammoniak. Die neutralisierte und filtrierte Lösung wird mit 2 ml 2n Schwefelsäure versetzt und nach entsprechender Verdünnung in einen Meßkolben übergeführt. Der Phosphorgehalt wird wie folgt bestimmt: Im 100-ml-Meßkolben wird ein entsprechend aliquoter Teil der Probe mit 1 ml Ammonmolybdat-Schwefelsäure (10% Ammonmolybdatlösung und 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Verhältnis 1 : 3 gemischt) und 0,12 ml Zinnchloridlösung (1 g SnCl<sub>2</sub> in 10 ml 25%iger Salzsäure und 4 ml aqu. dest.) auf 100 ml aufgefüllt. Nach 10 Minuten wird photometriert.

Hingewiesen sei ferner noch auf jene Methode, nach welcher mit einer Schwefelsäure-Perchlorsäure-Lösung aufgeschlossen wird. Für diesen Aufschluß wurden eigene, einseitig verschlossene und abgewinkelte Glasröhren sowie ein Aluminium-Heizblock mit Thermostat entwickelt. Hersteller: Fa. F. Raupp, Tübingen.

## b) Im Schlammwasser gelöster anorganischer gebundener Phosphor

Eine eingewogene Probe (1 bis 2 g) wird mit heißem aqu. dest. wiederholt ausgewaschen und nach dem Filtrieren in einem Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Die weitere Bestimmung erfolgt wie oben angegeben.

*Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes:*

Man wiegt eine Weithalsflasche von etwa einem Liter Inhalt, welche zweckmäßigerweise einen modernen Plastikverschluß tragen soll, in völlig reinem und trockenem Zustand, sodann mit aqu. dest. und zuletzt mit Schlamm gefüllt. Durch die beiden ersten Wägungen wird der Inhalt der Flasche bestimmt. Das Gewicht der Schlammeinwaage

dividiert durch das Flaschenvolumen ergibt dann das spezifische Gewicht des Schlammes.

*Die Bestimmung des Ätherextraktes:*

Eine größere Schlammprobe (5 bis 10 g Einwaage) wird gut getrocknet, fein zerrieben und in eine Soxlethhülse eingefüllt. In einem Heißsoxleth wird mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Ätherauszug wird mit Natriumsulfat siccum 24 Stunden lang getrocknet, filtriert und in ein gewogenes Kölbchen übergeführt. Zum Abdestillieren des Äthers bedient man sich einer Apparatur, welche aus obigem Kolben, einem absteigenden Kühler und einer Saugflasche besteht. Die trotz guter Kühlung noch entweichenden Ätherdämpfe müssen mit einem Schlauch auf den Fußboden des Raumes oder noch besser in einen Abzug abgeleitet werden. Abdestilliert wird, indem man den Kolben in ein auf 60° erwärmtes Wasserbad taucht. Der Rückstand im Kolben wird in einem auf 40° aufgeheizten Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und sodann ausgewogen.

*Die Bestimmung der organischen Stoffe und der Schlammaktivität:*

Zur Bestimmung der Menge der organischen Stoffe können folgende chemische Methoden herangezogen werden:

1. Glühverlust.
2. Die Bestimmung des Gehaltes an organisch gebundenem Kohlenstoff nach der Methode der nassen Verbrennungen:  
Zuerst muß der anorganisch gebundene Kohlenstoff durch Zusatz einer Säure und Erhitzen ausgetrieben werden, indem man Stickstoff als Schiebegas verwendet. Sodann werden konzentrierte Schwefelsäure und ein sehr starkes Oxydationsmittel, z. B. Persulfat oder — wie sehr gebräuchlich — Chromschwefelsäure, zugegeben und in der Hitze der Kohlenstoff zu CO<sub>2</sub> unter Verwendung eines Katalysators, z. B. Silberchromat, oxydiert. Man trocknet und reinigt das CO<sub>2</sub>, indem man das Gas durch konzentrierte Schwefelsäure leitet.  
Zur weiteren Auswertung kann man zwei Wege beschreiten:
  - a) Man fängt das CO<sub>2</sub> in einem gewogenen Natronkalkröhrchen auf. Die Gewichtszunahme ergibt den CO<sub>2</sub>-Gehalt, d. h. den Kohlenstoffgehalt.
  - b) Man fängt in einer gestellten Barytlösung auf und titriert die nicht verbrauchte Barytlauge zurück.

3. Oxydation mit Kaliumpermanganat beim Kochen in schwefelsaurer Lösung und Titrieren des verbrauchten Reagenses.
4. Oxydation mit Bichromat beim Kochen in schwefelsaurer Lösung am Rückflußkühler und Zurücktitrieren des nicht verbrauchten Bichromates mit einer Lösung von Ferroammoniumsulfat und Ferroin als Indikator.
5. Oxydation mit Jodat durch Erhitzen auf 180° in schwefelsaurer Lösung und Zurücktitrieren des nicht verbrauchten Jodates mit Thio-sulfatlösung.

Man muß sich jedoch bewußt sein, daß die genannten Methoden nur anzeigen, welche organischen Stoffe auf chemischem Wege verbrannt, das heißt, oxydiert werden können. Sie gestatten daher nur, auf die Menge der organischen Stoffe gewisse Schlüsse zu ziehen. Hinsichtlich der Frage, wie weit die organischen Stoffe in einem Schlamm durch Organismen abgebaut werden können, sind die chemischen Reaktionen ohne Aussagewert. Maßgebend hiefür sind die biologischen Methoden. Die Geschwindigkeit, mit welcher organische Stoffe biologisch mineralisiert werden können, hat man als *Schlammaktivität* bezeichnet, deren Messung nach zwei Methoden erfolgen kann. Ausschlaggebend dabei ist der biologische Sauerstoffbedarf, also jene Menge an Sauerstoff, die von den Mikroorganismen bei ihrer Lebenstätigkeit verbraucht wird, um die im wässrigen Schlamm enthaltenen Stoffe bei 20° oxydativ abzubauen.

1. Bestimmung nach einer einfachen Methode:

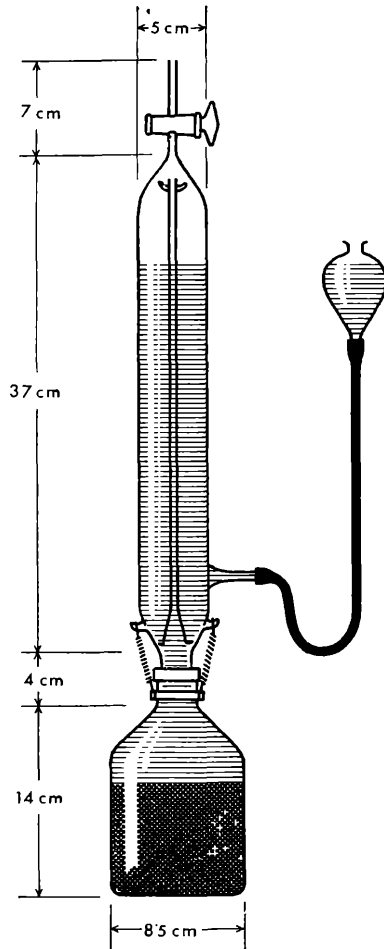
Eine abgewogene, in ihrem Volumen etwa 10 ml entsprechende Schlammmenge wird in einer Einliterflasche mit luftgesättigtem, zehrungsfreiem Wasser aufgefüllt, luftblasenfrei verschlossen und der Schlamm durch Schütteln möglichst fein verteilt. Die Flasche wird im Dunkeln, im Thermostaten bei 20° unter Wasser bei öfterem Aufschütteln aufbewahrt. Nach 24 Stunden wird der Sauerstoffgehalt des Wassers bestimmt und mit dem Anfangswert verglichen. Das Sauerstoffdefizit ergibt das Zehrungsvermögen des Schlammes und damit die Höhe seiner biologischen Aktivität.

2. Bestimmung mit Hilfe der Warburg-Apparatur:

Diese Apparatur besteht der Hauptsache nach aus einem Reaktionsgefäß, welches den wässrigen Schlamm enthält, und einem damit verbundenen Kapillarbarometerrohr. Eine Schüttelvorrichtung und ein Thermostat sorgen für konstante Bedingungen. Die biologischen Vorgänge im Schlamm zehren den Sauerstoff, damit wird auch sein



Partialdruck geändert, dessen Abnahme am Barometerrohr ersichtlich ist. Die Kohlensäure wird durch Beigabe von Kaliumhydroxyd ständig aus dem System entfernt. Stickstoff nimmt an den Reaktionen nicht teil, daher bleibt sein Partialdruck immer gleich. Diese Bestimmung läßt an Eleganz nichts zu wünschen übrig, leider ist die Apparatur sehr kostspielig.



Apparat zur Bestimmung der Gasproduktion

*Die Bestimmung der Gasproduktion:*

Beim biologischen Abbau von Faulschlämmen wird unter Wärmeabgabe ein Faulgas, hauptsächlich Methan, entwickelt. Die anfallende Gasmenge soll in erster Linie durch die im Schlamm enthaltenen Fettstoffe (Ätherextrakt) bedingt sein. 1 g guter Faulschlamm soll etwa 200 ml Faulgas liefern. Um die anfallende Menge zu bestimmen, läßt man sich vom Glasbläser die abgebildete Apparatur anfertigen. Die Schlammprobe wird nun zwecks Impfung im Verhältnis 1 : 1 mit gut in Zersetzung befindlichem Faulschlamm gemischt. Etwa 500 bis 800 g dieser Mischung werden in die Flasche gebracht, die graduierte Glasröhre mit dem Schliffstopfen aufgesetzt und das ganze System luftblasenfrei mit etwas warmem Leitungswasser gefüllt. Die entwickelte Gasmenge ist jeden Tag abzulesen, dabei ist die Niveaubirne auf die Höhe des Wasserspiegels zu heben. Überschüssiges Gas bzw. Wasser muß jeden Tag aus der Apparatur entfernt werden. In einer zweiten Apparatur wird gleichzeitig unter denselben Bedingungen ein Versuch mit dem zur Impfung verwendeten Faulschlamm angesetzt. Die dabei gewonnene Gasmenge ist vom Resultat des ersten Versuches in Abzug zu bringen, wobei natürlich die bei diesem Versuch verwendete Faulschlammmenge rechnerisch berücksichtigt werden muß.

*Die Bestimmung des freien Schwefelwasserstoffes und der Sulfide:*

Diese Bestimmung erfolgt qualitativ durch Schwärzung von Bleiacetatpapier über der ursprünglichen Probe (freier Schwefelwasserstoff) bzw. nach Ansäuern mit Salzsäure (Sulfide) und quantitativ durch Auffangen des ohne oder mit Salzsäure in der Hitze ausgetriebenen Schwefelwasserstoffes in einer essigsauren Cadmiumacetatlösung (5 g Cadmiumacetat, 31 ml Eisessig, 65 ml Aqua dest.). Das ausgeschiedene gelbe Cadmiumsulfid wird quantitativ über Asbest filtriert, der Asbest mit Niederschlag in 50 ml oder mehr einer 0,01n Jodlösung eingetragen und mit 20 ml einer verdünnten Phosphorsäure (25 ml Acidum orthophosphoricum p. a. min. 85% und 100 ml Aqua dest.) angesäuert. Nach 20 Minuten Stehen im Dunkeln wird der Jodüberschuß mit n/100 Natriumthiosulfat zurücktitriert. 1 ml n/100 Jodlösung = 0,16 mg S oder 0,17 mg H<sub>2</sub>S.

*Die Bestimmung von Eisen und Mangan:*

Die einfachste Methode ist, nach einer eingewogenen Probe (1 bis 2 g) einen salzsauren Auszug zu bereiten, indem man wiederholt mit 10%iger

Salzsäure zum Kochen erhitzt, den Auszug filtriert und in einem Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen auffüllt. Soll der Gehalt an Gesamt-Eisen und Gesamt-Mangan bestimmt werden, dann erhitzt man den Glührückstand einer eingewogenen Schlammprobe mit der fünffachen Menge an Kaliumbisulfat bis keine Schwefeldämpfe mehr entweichen. Man löst die Schmelze in angesäuertem aqu. dest. auf, filtriert, bringt auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt das Eisen photometrisch als Rhodanid und das Mangan kolorimetrisch nach Marshall nach Oxydation mit Ammonpersulfat als Kaliumpermanganat.

*Die Bestimmung der an Schlamm adsorbierten Detergentien:*

Eine gewogene Schlammprobe wird unter Darüberleiten eines Luftstromes auf einer elektrischen Heizplatte und anschließend im Trockenschrank bei 110° völlig getrocknet. Anschließend wird unter Rückfluß mit kochendem alkalischen Methanol extrahiert, der Methanolextrakt filtriert und auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht. Nach dem Aufnehmen mit 20 ml Aqua dest. und Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Ammoniak wird erneut kurz gekocht.

Die analytische Bestimmung der Detergentien beruht darauf, daß die Anionen des anionenaktiven Detergens mit Methylenblau eine blaugefärbte Verbindung eingehen, welche in Chloroform ausschüttelbar ist. Da diese Farbstoffbildung der Detergentienkonzentration proportional ist, kann sie für die Photometrie verwertet werden. Aliquote Teile der wässrigen Lösung werden nach dem Neutralisieren wie folgt bestimmt:

150 ml Probe werden in einem 250-ml-Schütteltrichter mit 1 ml 5n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und mit 5 ml Methylenblaulösung (0,035% in n/100 Schwefelsäure) versetzt. Das angefärbte Chloroform wird durch Watte filtriert; man wäscht nach und füllt auf 50 ml auf. Anschließend wird sofort bei einer Wellenlänge von 570 m photometriert. Die Eichkurve ist unter Verwendung von Test-TBS (Tetrapropylensulfonat) Merck 8202 unter den gleichen Bedingungen herzustellen.

*Die Bestimmung der Phenole:*

Czensny gibt folgende Methode an, um dem Schlamm die Phenole zu entziehen: Man bereitet sich zuerst eine Extraktionsflüssigkeit, indem man einen Einlitermeßkolben mit 300 ml Aqua dest. beschickt, sodann 40 ml verdünnte Natronlauge, 0,5 ml Phosphorsäure, 10 ml Sodalösung und 10 Tropfen Perhydrol hinzufügt und mit aqua dest. auf 1 Liter

auffüllt. 20 g der konservierten Schlammprobe werden mit der Extraktionsflüssigkeit solange versetzt, bis ein dünner Brei entsteht. Hierauf fügt man unter ständigem Rühren fünfmal je 2 Tropfen Perhydrol hinzu. Die so vorbereitete Schlammprobe wird in einem Mischzylinder auf 200 ml aufgefüllt und nach dem Absetzen filtriert. In aliquoten Teilen des Filtrates wird das Phenol am besten nach der Methode Martin bestimmt.

Ausführung der Reaktion:

- 50 ml Probe (ev. filtriert) in einen Scheidetrichter geben,
- dazu 2 ml Pufferlösung, 0,3 ml 4-Aminoantipyrinlösung,
- 1 ml K-ferricyanidlösung, umschütteln,
- 5 ml Chloroform und 2 Minuten ausschütteln.

Die gefärbte Chloroformlösung durch Weißband (wegen Wassertropfchen) filtrieren und bei einer Wellenlänge von 530 m $\mu$  photometrieren.

Reagenzien:

1. 4-Aminoantipyrin, 2%ige Lösung
2. K-ferricyanid, 2%ige Lösung
3. Ammoniumchlorid-Ammoniak Puffer pH 10  
350 ml Ammoniak (25%ig) + 54 g Ammoniumchlorid in destilliertem Wasser auflösen und auf 1 Liter auffüllen.

*Die Bestimmung von Cyanverbindungen:*

Am besten bestimmt man das Gesamtcyan. Eine eingewogene Probe, etwa 5 g, wird in einem Destillierkolben mit etwa 95 ml Aqua dest. verdünnt und mit 25 ml Schwefelsäure 1+5 angesäuert. Mit Luft als Schiebestrom werden ungefähr 90 ml abdestilliert. Vorlage: 100-ml-Erlenmeyerkolben; 5 ml 10% NaOH mit soviel aqu. dest. verdünnt, daß der schräge Vorstoß des absteigenden Kühlers eintauchen kann. Das Destillat bringt man in einem 100-ml-Meßkolben auf Marke und wendet zur Auswertung die Pyridin-Benzidin-Reaktion an. Diese beruht darauf, daß in saurer Lösung das Cyanidion in Bromcyan übergeführt wird und dieses mit Pyridin und Benzidin einen gelblich-rötlichen Polymethin-farbstoff gibt, dessen Intensität proportional der Konzentration ist.

Reagenzien:

1. Gesättigtes Bromwasser
2. Essigsäure-Acetatpuffer (pH: 5)  
82 g Natrium aceticum p. a. mit 60 ml Aqua dest. versetzen und etwa 5 Minuten gelinde kochen, auf Zimmertemperatur abkühlen,

sodann 59 ml Acidum aceticum glaciale p. a. zugeben und auf 200 ml auffüllen.

3. 2%ige Arsenitlösung

8 g Anhydricum acidi arsenicosi resublimat. p. a. und 4,4 g Natrium carbonicum anhydricum p. a. mit 48 ml aqua dest. versetzen, gelinde kochen und nach vollständiger Lösung auf 242 ml verdünnen.

4. Mischreagens

1 g Benzidinum hydrochloricum p. a. mit 15 ml 0,2 m Salzsäure (20 ml conc. HCl auf 1000 ml) versetzen, schwach erwärmen bis zur vollständigen Lösung, sodann 15 ml Pyridinum puriss. zugeben, abkühlen. Das Reagens ist täglich frisch zu bereiten.

5. Acetonum p. a.

Ausführung der Reaktion:

10,0 ml Probe; 1,0 ml Pufferlösung, durchmischen; 0,5 ml Bromwasser, durchmischen; 0,5 ml Arsenitlösung, schütteln; 6,0 ml Mischreagens, durchmischen. Nach 30 Minuten bei einer Wellenlänge von 530 m $\mu$  photometrieren.

#### L i t e r a t u r

Ammon, F. v.: Chemische Beurteilung von Klär- und Gewässerschlamm, Vom Wasser, Bd. XXVIII, 162—175, 1961.

Borneff, J., Fischer, R.: Cancerogene Substanzen in Wasser und Boden, IX. Untersuchungen von Filterschlamm eines Seewasserwerkes auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Archiv für Hygiene, 146, H. 3, 183, 1962.

Czensny, R.: Nachweis von Verunreinigungen der Fischgewässer durch teer- und phenolhaltige Abwässer, Vom Wasser, Bd. III, 162—175, 1929.

Internationale Arbeitsgemeinschaft für Müllforschung: Methoden zur Untersuchung von Müll und Müllklärschlamm-Kompost, Informationsblatt d. I. A. M.

Knie, K., Muhr, H.: Über die Abwässer nach einem geschlossenen Karbidofen, Vom Wasser, Bd. XXVIII, 112—130, 1961.

Olszewski, W.: Untersuchung des Schlammes, Handbuch der Lebensmittelchemie, 2. Teil, 168—200, Berlin 1940.

Smith, G. F., Diehl, H.: A new general procedure in the low temperature wet oxidation of organic compositions, Talanta (Internat. Journ. of Analytical Chemistry, London), 4, 185—193, 1960.

Wagner, R.: Verbesserte Geräte und Verfahren zum Eindampfen und Aufschließen von Wasser-, Abwasser- und Schlammproben, Das Gas- und

Wasserfach, 104. Jg., H. 4, 118—120, 1963.

Züllig, H.: Sedimente als Ausdruck des Zustandes eines Gewässers, Schweizerische Zeitschr. f. Hydrologie, Vol. XVIII, Fasc. 1, 5—143, 1956.

Anschrift des Verfassers: Lab.-Vorst. Dipl.-Chem. Dr. Karl Knie, Leiter der Abteilung Chemie der Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung, Wien-Kaisermühlen.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wasser und Abwasser](#)

Jahr/Year: 1963

Band/Volume: [1963](#)

Autor(en)/Author(s): Knie Karl

Artikel/Article: [Die chemische Untersuchung von Schlämmen 52-65](#)