© Bundesamt für Wasserwirtschaft, download www.zobodat.at

Cyan im Wasser und Abwasser

Dipl. Chemiker Dr. Karl Knie,
Vorstand des chemischen Labors der
Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung,
Wien-Kaisermühlen

Die Blausäure und ihre Salze, die Cyanide, gehören zu unseren größten Giften. Ihren Namen haben sie vom altgriechischen cyanos = blau, da unter anderen ein Cyannachweis auch über die Berlinerblau-Reaktion durchgeführt werden kann.

Die Cyanide entstehen bei der großtechnischen Herstellung durch Einwirkung von Kohlenstoff (Koks, Holzkohle, organische Stoffe) auf Stickstoff oder dessen Verbindungen bei hohen Temperaturen (800—1000 °) in Gegenwart einer Natrium- oder Kaliumverbindung (Soda, Pottasche) zur Bindung der entstehenden Blausäure. Die Anwesenheit eines Katalysators, z. B. Eisen, läßt eine technisch befriedigende Ausbeute erzielen. Sind daher bei irgend welchen anderen chemischen Prozessen Kohlenstoff und Stickstoff hohen Temperaturen ausgesetzt, muß man sein Augenmerk darauf richten, ob nicht als unerwünschtes Nebenprodukt Cyan entsteht.

In den Cyaniden sind Kohlenstoff und Stickstoff zur Cyangruppe, einer endothermen Kombination, $\overline{}\ C \equiv N$ verbunden.

Der Chemiker unterscheidet

1) Einfache Cyanide.

Verbindungen der Cyangruppe mit Alkali (Cyankali, Cyannatrium), Erdalkali (Cyancalcium) oder Schwermetallen (Cyaneisen). Die Cyanide der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich, die übrigen Cyanide schwer- bis unlöslich. Wegen der schwachen Dissoziation der Blausäure reagiert die wässerige Lösung der Alkalicyanide stark alkalisch und riecht gleichzeitig bittermandelartig nach Blausäure.

2) Komplexe Cyanide.

Als Komplexbildung bezeichnet man einen Vorgang, in welchem ein Ion ein anderes Ion in sein elektrisches Feld derart hereingezogen hat (unpolare Bindung), daß dadurch ein neues Ion mit ganz anderen chemischen Eigenschaften als die der Komponenten entsteht. Die Cyanide der schweren Metalle (Ag, Cd, Cu, Fe usw.) sind leicht löslich in Alkali-

© Bundesamt für Wasserwirtschaft, download www.zobodat.at

cyaniden unter Bildung komplexer Cyanide mit Anionen folgender Typen, während das Alkalimetall seine Stellung als Kation beibehält.

A $[M^{I}(CN)_2]'$ B $[M^{II}(CN)_4]''$ C $[M^{II}(CN)_6]''''$ D $[M^{III}(CN)_6]'''$

M = Metall: Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn.

Die Verbindungen vom Typus A und B sind leicht, die Verbindungen vom Typus C und D schwer zersetzlich.

Die Betriebe, welche Cyanverbindungen nach einem Arbeitsprozeß abstoßen, kann man in zwei große Gruppen teilen.

1) Zur ersten Gruppe zählen Betriebe, welche Abwasser mit verhältnismäßig viel Cyan abgeben. Dazu gehören:

Stahlhärtereien.

Die Cyanide dienen als Kohlenstoffquelle. Hauptsächlich werden die auf Rotglut erhitzten Werkstücke in ein geschmolzenes Gemisch, bestehend aus Kochsalz, Soda und Cyannatrium getaucht. Auch durch Bestreuen der erhitzten Werkoberfläche mit einem Pulver, bestehend aus kohlenstoffreichem Blutlaugensalz, wird eine Oberflächenhärtung erzielt. Das zum Abschrecken verwendete Wasser, das sich mit Cyan anreichert, stellt das Abwasser dar. Außerdem muß das verbrauchte feste Cyansalz entfernt werden.

Galvanisierbetriebe.

In der Galvanotechnik werden Oberflächen von Metallen mit Hilfe des elektrischen Stromes zum Zwecke der Verschönerung oder der Korrosionsbeständigkeit veredelt. Hinsichtlich der Qualität der erzeugten Metallüberzüge war es bis jetzt nicht möglich, bei bestimmten Bädern hinsichtlich der Güte des Niederschlages, der Betriebssicherheit der Bäder usw. einen vollwertigen Ersatz für das hochgiftige Cyan zu schaffen. In den Lösungen von komplexen Cyaniden ist nämlich die Konzentration freier Metallionen äußerst gering. Deshalb wird das Metall gleichmäßig und feinkristallinisch abgeschieden.

Die Verwendung von Cyaniden in der Schädlingsbekämpfung und Kunststoffindustrie (Polymerisate von Acrylsäurenitrilen) soll nur am Rande erwähnt werden.

Nach Stahlhärtereien und Galvanisierbetrieben wird Cyan laufend in Form von Spül- und Waschwässern abgestoßen. Hie und da werden auch unbrauchbare Bäder entleert, welch letzterer Fall für gewöhnlich zu einem katastrophalen Fischsterben führt.

2) Zur zweiten Gruppe gehören jene Betriebe, welche Cyan als unerwünschtes Nebenprodukt beim Arbeitsprozeß selbst erzeugen. Es sind dies

© Bundesamt für Wasserwirtschaft, download www.zobodat.at

Kokereien, Gasanstalten, Hochofenbetriebe. Es findet hier bei den hohen Arbeitstemperaturen eine Elementarsynthese statt und der Stickstoff der Kohle, weniger derjenige der Luft, wird teils in Ammoniak, teils mit dem anwesenden Kohlenstoff zu Cyan, bei Gegenwart von Schwefel auch in Rhodanid umgewandelt. Die gleiche Elementarsynthese findet bei der Metallgewinnung nach Schmelzelektrolyse statt. In den Kohlenelektroden wird Cyan gebildet. Wenn nun solche unbrauchbare Kohleelektroden auf Halde geworfen werden, wäscht der Regen die Cyanide aus und diese sickern in das Grundwasser ein. Verunreinigungen von Grundwässern sind aber besonders gefährlich, da dem Grundwasser infolge seiner Keim- und Sauerstoffarmut die Möglichkeit fehlt, sich gegen Verunreinigungen zu schützen und diese abzubauen.

Eine weitere große Gefahr ist bei einer Grundwasserverunreinigung dadurch gegeben, daß durch Grundwasserströmungen größere Gebiete des Untergrundes erfaßt werden können. Dieserart wurde einmal eine größere Verseuchung beobachtet. Durch die Grundwasserströmung wurden Cyanverbindungen in eine größere Anzahl Trinkwasserbrunnen einer etwa 2 km^2 großen, dichtbesiedelten Mulde getragen.

Bei einer Verkokung von Kohle muß das Abwasser nicht unbedingt Cyan enthalten. Es hängt von dem Verfahren ab, nach welchem Ammoniak aus dem Leuchtgas gewonnen wird. Auch nach einem Hochofenbetrieb hängt die Bildung von Cyan nur von der Temperatur des Ofens ab. Cyan tritt auf, wenn ein Hochofen — wie der Fachausdruck heißt — „heiß geht". In Hochofenbetrieben wird zum Waschen der Gichtgase Wasser verwendet. Diese Gaswaschwässer enthalten als Schwebestoffe feine Erz-, Kohle- und Kalkpartikel und außerdem in gelöster Form Cyanverbindungen. Die Menge dieser Stoffe ist zwar nicht beträchtlich, genügt aber, um Mißstände im Vorfluter hervorzurufen.

Da gegenwärtig hauptsächlich durch die Galvanisierbetriebe Cyan in den Vorfluter gelangt, seien im folgenden auch diese näher besprochen.

In der Galvanotechnik werden hauptsächlich folgende Bäder benutzt:

	alkalisch mit Cyan	*sauer ohne Cyan*
1) Silber	nur cyanidisch	—
2) Cadmium	vorwiegend cyanidisch	—
3) Chrom	—	vorwiegend sauer
4) Kupfer	vorwiegend cyanidisch	—
5) Nickel	—	vorwiegend sauer
6) Zink	vorwiegend cyanidisch	—
7) Messing	vorwiegend cyanidisch	—

© Bundesamt für Wasserwirtschaft, download www.zobodat.at

Die Bäder enthalten etwa 2 % Cyan, berechnet als CN. Bei der Ansetzung der cyanidischen Bäder geht man für gewöhnlich von Metallsulfaten aus und überführt diese bei Gegenwart von Alkalicyaniden in die entsprechenden komplexen Metallcyanide. Cyanidische Bäder sollen stark alkalisch (pH-Wert: 9—14) sein und eine bestimmte Alterung aufweisen, die unter anderen Faktoren auch an die Gegenwart einer bestimmten Menge von Karbonaten geknüpft ist. Soweit die Lösungen sauer sind, hauptsächlich durch Zusatz von Schwefelsäure, können sie selbstverständlich kein Cyansalz enthalten, da dieses sofort durch Säure das hochgiftige Blausäuregas entwickeln würde. Daher gibt eine Überprüfung von Bädern und Abwässern nur mit einem Reagenzpapier auch dem Nichtchemiker Aufschluß über die Cyanhältigkeit derselben.

Bevor die Werkstücke zur Galvanisierung gelangen, müssen sie erst vorgearbeitet werden. Abgesehen von der mechanischen Reinigung und Glättung ihrer Oberfläche ist deren Entfettung erwähnenswert. Soweit zum Entfetten organische Lösungsmittel (Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff usw.) verwendet werden, fällt kein Abwasser an, da diese organischen Lösungsmittel durch Destillation leicht wieder zu reinigen sind. Um eine gute Wirkung für wenig Geld zu erzielen, wird für gewöhnlich mit stark laugenhaften Stoffen (Ätzalkali, Soda, Pottasche, Trinatriumphosphat oder Mischungen derselben) entfettet, wobei der Vorgang bei Stromdurchleitung durch die dabei entstehenden Wasserstoff-, bzw. Sauerstoffgasbläschen mechanisch unterstützt wird. Eine besondere entfettende Wirkung verspricht man sich auch, wenn man den betreffenden Bädern noch *Cyankali* beimengt. Die Entfettungsbäder werden durch längere Zeit hindurch gebraucht. Ist ihre entfettende Wirkung durch Anreicherung von Schmutz, Fett usw. gesunken, werden sie in den Kanal abgestoßen. Nach dem Entfetten werden die Werkstücke durch gründliches Spülen von den Waschmitteln befreit.

Soweit die Entfettungsbäder, bzw. Spülwässer stark alkalisch sind, müssen sie vor dem Ablassen in den Kanal mit Säuren neutralisiert, soweit sie Cyan enthalten, müssen sie zuvor entgiftet werden.

Nach diesen vorbereitenden Arbeiten gelangen die Werkstücke zur Galvanisierung in die entsprechenden Bäder. Diese Badflüssigkeiten sind durch längere Zeit hindurch brauchbar, da immer die betreffenden Salze, deren Menge sich erschöpft, auf Grund von Analysen nachgegeben werden. Vom anfallenden Anodenschlamm sind sie leicht durch Filterpumpen zu reinigen. Soweit die Bäder sich jedoch bei ihrer Benutzung mit löslichen Salzen (Karbonaten) in unerwünschter Menge, nämlich über 100 g/l, anreichern, ist es eine Gepflogenheit, eine Regenerierung durch Verdünnen zu bewirken, d. h. die Hälfte des Bades abzustoßen und die fehlende

© Bundesamt für Wasserwirtschaft, download www.zobodat.at

Menge durch Zugabe von Wasser, Metall- und Cyansalz zu ergänzen. Leider geht beim Abstoßen des Bades auch eine Menge Buntmetall verloren. Verfahren zur Verminderung dieser unerwünschten Salzanreicherung sind ausgearbeitet worden.

1) Beste und sicherste Methode: Ausfrierenlassen der Karbonate bei -3^0.

2) Ausscheidung der Hauptmenge durch Fällung der Karbonate mit Bariumcyanid. Wenig gebräuchlich.

3) Modernste Methode: Beseitigung durch Ionenaustausch.

Das Entleeren eines unbrauchbaren Cyanbades in einen Vorfluter führt fast immer zu katastrophalen Fischsterben. Jeder Gewerbebetrieb sollte sich bewußt sein, was es bedeutet, wenn eines der größten Gifte in Mengen, welche nach Kilo gehen, einem Vorfluter überantwortet wird. Bis jetzt ist zwar kein Fall bekannt, daß dadurch Menschen, z. B. beim Baden, zu Schaden gekommen sind. Von größeren Tieren sei erwähnt, daß einmal 35 Schafe durch Trinken aus einem derart belasteten Vorfluter augenblicklich verendet sind.

Nach dem Galvanisieren müssen die Werkstücke durch gründliches Spülen von der anhaftenden Badeflüssigkeit vor ihrer Weiterverarbeitung befreit werden. Dieses hierbei anfallende Abwasser ist das mengenmäßig größte, wenn es auch gegenüber einer Badeflüssigkeit hinsichtlich der wirksamen Bestandteile (Säure, Lauge, Cyan, Metall) weitestgehend verdünnt ist. Die Entgiftung der anfallenden Spülwässer wird wesentlich erleichtert, wenn die sogenannte Badverschleppung durch innerbetriebliche Maßnahmen so gering wie möglich gehalten wird. Jede hier aufgewandte Mühe macht sich vielfach bei der Entgiftung hinsichtlich Zeit und Chemikalien bezahlt. Die Menge der verschleppten Badflüssigkeit hängt unter anderem auch von der Form der Werkstücke ab. Ein Fertigungsvorgang ist nur dann gut organisiert, wenn Abtropfbleche den Arbeiter zu einem mindestens 2 Minuten langen Abtropfenlassen der Werkstücke zwingen und außerdem — *der wichtigste Umstand* — eine zu- und abflußlose Standspülung sorgt, daß möglichst wenig der konzentrierten Badflüssigkeit in das Spülwasser gelangt. Die angereicherte Standspülung wird zweckmäßig zur mengenmäßigen Ergänzung der Galvanisierbäder verwendet, deren Menge beim Betrieb stetig abnimmt.

Nach einem Galvanisierbetrieb fallen folgende Arten von Abwässern an:

1) Abwässer mit alkalischer Reaktion
   a) mit Cyan (Galvanische Bäder, Spülwässer, Entfettungsbäder),
   b) ohne Cyan (Entfettungsbäder, Spülwässer).

© Bundesamt für Wasserwirtschaft, download www.zobodat.at

2) Abwässer mit saurer Reaktion ohne Cyan mit oder ohne Metallkomponente (Galvanische Bäder, Beizflüssigkeiten, Spülwässer).

Zur Cyanentgiftung, die am besten von Hand aus vorgenommen wird, stehen mehrere Methoden zur Verfügung.

1. Die Oxydation des Cyans

Am besten und billigsten oxydiert man mit wirksamem Chlor (Chlorgas, Hypochlorite), wobei der pH-Wert zwischen 9 und 10 liegen soll. Das Cyan wird rasch in das nahezu ungiftige Cyanat umgewandelt, welches bei längerer Einwirkung in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

$$CN + NaOCl = NaCNO + 2\,NaCl$$

$$2\,NaCNO + 3\,NaOCl + 2\,H_2O = 2\,CO_2 + N_2 + 3\,NaCl + 2\,NaOH$$

Hiebei gehen die Metalle in Chloride über und werden bei Zugabe von Kalkmilch bei einem pH-Wert von über 9,5 als Hydroxyde gefällt. Wichtig ist, vor der Aufarbeitung, die cyanidisch-alkalischen Abwässer vollkommen getrennt von den übrigen zu führen. Durch Vermischen mit sauren Abwässern wird das hochgiftige Blausäuregas gebildet. Die cyanhältigen Abwässer sollten in einem abflußlosen Behälter gesammelt werden, dessen Inhalt gestattet, den Anfall eines Arbeitstages aufzunehmen. Blausäure und ihre Salze sind sehr reaktionsfreudig und daher leicht zu entgiften. Auch andere Oxydationsmittel könnten eingesetzt werden. Sind außer dem Cyan noch Phenole vorhanden, muß man mit Kaliumpermanganat, besser aber mit Ozon oxydieren, um die Bildung von unangenehmem Chlorphenol zu vermeiden. Leider ist gegenwärtig die Verwendung von Ozon noch immer sehr kostspielig.

Die Entgiftung von unbrauchbar gewordenen Badflüssigkeiten ist kein Problem, da solche Bäder nur von Zeit zu Zeit in einer nur verhältnismäßig geringen Menge anfallen. Auch das dazu nötige wirksame Chlor verursacht keine großen Ausgaben. Mit einem Mindestmaß von Einrichtung kann das Auslangen gefunden werden.

Während unstabile Komplexe (Zn-, Cd-Komplex) sich leicht chlorieren lassen, muß bei den stabilen Komplexen (Nickel) für einen kleinen Chlorüberschuß (25 mg/l) gesorgt werden. Die Anwendung von Hypochloritlösungen ist bequemer, die Anwendung von Chlorgas und Lauge wirtschaftlicher.

Eine Weiterentwicklung und Verbesserung stellt das patentrechtlich geschützte Lancyverfahren dar. Nach diesem werden die Werkstücke nach Abtropfen und Standspülung in ein Entgiftungsbad getaucht. Dieses besteht aus einer Hypochloritlösung, welche entweder an Ort und Stelle

© Bundesamt für Wasserwirtschaft, download www.zobodat.at

mit Chlorgas und Lauge erzeugt oder aus gekauftem Hypochlorit angesetzt wird. Während des Betriebes wird das Hypochlorit im Rhythmus des Verbrauches immer wieder ergänzt. Die Überwachung dieses Vorganges ist einfach, da im Entgiftungsbad immer ein gewisser Überschuß an wirksamem Chlor (20 bis 50 mg/l Cl_2) vorhanden sein soll, welcher Umstand leicht durch ein geeignetes Reagenzpapier (Kaliumjodidstärkepapier) oder Komparator angezeigt wird. Nach dem Entgiftungsbad werden die Gegenstände mit Frischwasser gründlich nachgespült. Das ablaufende Spülwasser ist praktisch frei von giftigen Bestandteilen. Anschließend passieren die Spülwässer eine mehrkammerige Neutralisationsanlage. Die Durchflußgeschwindigkeit ist so bemessen, daß die Spülwässer etwa eine Stunde in den Kammern verbleiben. Das aus der Neutralisationsanlage in den Vorfluter gelangende Abwasser ist von neutraler Reaktion, frei von Giften, Schwermetallen und Schlamm. Das Lancyverfahren hat den großen Vorteil, daß eine umständliche Aufarbeitung großer Mengen von Spülflüssigkeit entfällt. Nach längerem Betrieb wird auch die Entgiftungslösung infolge Anreicherung von Soda und Kochsalz unbrauchbar und muß weggegossen werden. Dies geschieht nach mindestens achtstündigem ruhigen Stehen, wobei sich der Schlamm zu Boden setzt und die Cyanate sich völlig zersetzen. Der Gehalt an wirksamem Chlor und der pH-Wert muß zuvor gesenkt werden.

2. Ausblaseverfahren

Eine weitere Methode zur Entgiftung stellt das sogenannte *Ausblaseverfahren* dar. Säuert man einfache oder komplexe Cyanide mit starken Mineralsäuren bis mindestens unter einem pH-Wert von 4 an, so wird zur Gänze das Cyanid in ein mineralsaures Metallsalz zerlegt und Blausäure als Gas freigemacht. Es kann durch Einblasen von Druckluft aus der Lösung ausgetrieben werden. Da das Blausäuregas äußerst giftig ist, muß es an eine Lamingsche Masse gebunden werden. Das Herausführen über Dach ist bei niedrigen Schornsteinen keine wirkliche Sicherung gegen Vergiftung, auch wenn das Blausäuregas durch reichlich mitgeblasene Luft weitgehend verdünnt wird. Das entgiftete Abwasser wird mit Kalkmilch wieder auf mindestens pH 9,5 alkalisch gemacht. Nach etwa zweistündigem Aufenthalt in einem Klärbecken sind die Metallhydroxyde ausgeflockt und die klare Flüssigkeit kann in einen Vorfluter abgelassen werden.

Dieses Verfahren kann nur dort angewendet werden, wo eine Abfallsäure billig zur Verfügung steht. Als Nachteil muß erwähnt werden, daß die Austreibung der Blausäure mittels Druckluft nur langsam vor sich geht und einige Zeit in Anspruch nimmt. Weiters, die ungewöhnlich hohe

© Bundesamt für Wasserwirtschaft, download www.zobodat.at

Giftigkeit des Blausäuregases. Es ist daher bei den Raumbelüftungen und weiters bei den Zuleitungsrohren zum Belüftungsbecken allergrößte Vorsicht geboten, um nicht Blausäuregas in Arbeitsräume zu bekommen.

3. Entgiftung mit Eisenvitriol

Die am meisten gebräuchliche Entgiftung war früher mit Ferrosulfat (Eisenvitriol), welches mit Cyaniden das komplexe Ferrocyanid gibt. Man muß so lange Eisenvitriol zugeben, bis dieses als solches bestehen bleibt, wobei der pH-Wert zwischen 11 und 12 betragen soll. Kupfercyanid läßt sich nach dieser Methode schwer, Nickelcyanid überhaupt nicht entgiften. Außerdem verläuft die Umsetzung mit den anderen komplexen Cyaniden in der Praxis nicht vollständig. Leider wird die Entgiftung durch Sonnenlichteinwirkung wieder rückgängig gemacht. Das Ferrocyanid ist leicht zu Ferricyanid zu oxydieren und dieses wird im Sonnenlicht photochemisch wieder in einfaches, giftiges Cyanid zerspaltet. Auch in der Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung in Wien konnte wiederholt die Beobachtung gemacht werden, daß Wasserproben, welche nur komplexes Cyan enthielten — mehrere Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt —, einfache Cyanide in solchen Mengen aufwiesen, daß Fischversuche rasch einen tödlichen Ausgang nahmen. Allgemein wurde gefunden, daß durch achttägige Einwirkung von Sonnenlicht etwa 40 Prozent an komplexen Cyaniden zerspalten werden. Die Untersuchungsergebnisse hängen daher unter anderem auch davon ab, wie die Wasserproben nach ihrer Entnahme aufbewahrt wurden, ob im Dunkeln oder durch längere Zeit im Sonnenlicht ausgesetzt. Eigene Versuche, nämlich die Zerspaltung komplexer Cyanide in einfache durch bloße Erwärmung auf 40 bis 60 ^{0} oder durch kurzwellige Strahlen zu bewirken, schlugen fehl.

4. Biologischer Abbau der Cyanide

Da Kleinstlebewesen gegen Cyan verhältnismäßig wenig empfindlich sind, ist es möglich, kleine Mengen von Cyan in Tropfkörpern biologisch abzubauen. Allerdings dürfen die Abwässer nicht stoßweise zugeführt werden. Läßt man einen Tropfkörper längere Zeit hindurch sich einarbeiten, d. h. eine gewisse Besiedlungsauslese treffen, gelingt es, selbst Mengen von 30 bis 40 mg/l CN zu Ammoniak, Nitrit und Nitrat zu zerlegen. Der Abbau ist sehr temperaturabhängig und hört unter 10 ^{0} rasch auf. Verheerende Fischsterben auf langen Flußstrecken werden meistens nur bei tiefen Wassertemperaturen beobachtet. Bei Gegenwart von Schwermetallionen (Ag, Cu, Ni) wird die Blausäure stabilisiert, während sie sonst als

© Bundesamt für Wasserwirtschaft, download www.zobodat.at

Alkalisalz in natürlichen, sauerstoffreichen Gewässern bei der großen Verdünnung rasch abgebaut wird.

Nachweis von Cyanverbindungen

Qualitativ:

Berlinerblau- oder Rhodaneisen-Reaktion [1].

Diese beiden Reaktionen sind wenig empfindlich und sprechen erst über 3 mg/l CN an. Wesentlich mehr empfindlich ist die

Benzidinreaktion [10].

Diese Reaktion wurde von Czensny in einer Abänderung gewählt, deren Empfindlichkeitsgrenze 0,4 mg/l CN beträgt. Das Eintreten der Reaktion — so sagt Czensny — läßt mit Sicherheit darauf schließen, daß der Vorfluter für Fische tödlich gewesen ist.

Quantitativ:

Zum Nachweis größerer Mengen von Cyan

Titration mit Silbernitrat unter Verwendung von p Dimethylaminobenzylidenrhodanin als Indikator. Erfaßbarkeit bis 1 mg/l CN [4].

Zum Nachweis geringster Mengen von Cyan (bis auf wenige gamma/l CN) bedient man sich vorteilhaft der

Bromcyan-, bzw. der Chlorcyanmethode [4 6 9].

Prüft man in der ursprünglichen, eventuell nur durch Filtration geklärten Probe, so werden nur die einfachen und die leicht zersetzlichen Cyanide, wie Cadmium-, bzw. Zinkcyanide, erfaßt. Zur Bestimmung der gesamten Cyanide muß die Probe in schwefelsaurer Lösung destilliert werden. Rhodanide destillieren nicht über.

Die Ergebnisse der Untersuchung hinsichtlich Gesamtcyan und einfacher, bzw. leichtzersetzlicher Cyanide lassen Schlüsse auf die Art der Cyanide ziehen. Sind aber gleichzeitig auch Rhodanide vorhanden, so ist eine sichere Schlußziehung oft nur nach umfangreichen analytischen Detailprüfungen möglich.

Giftigkeit von Cyanverbindungen

Nach den Ergebnissen von Fischversuchen, durchgeführt in der Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung in Wien und nach Angaben in der Literatur kann gesagt werden:

0,02 mg/l CN (gegeben als Cyankali) rufen bei Fischen keine erkennbare Schädigung hervor,

© Bundesamt für Wasserwirtschaft, download www.zobodat.at

0,05 mg/l CN (gegeben als Cyankali) wirken innerhalb von 5 Tagen auf Forellen tödlich ein.

Auch Czensny beschreibt, daß 0,4 bis 0,6 mg/l CN tödliche Wirkung auf Forellen haben.

Fische sind ein sehr guter Indikator auf Cyan, da sie dafür sehr empfindlich sind, und zwar nimmt die Giftwirkung mit sinkendem Sauerstoffgehalt rasch zu.

Kleinlebewesen sind weniger empfindlich. Bei Daphnia magna wird die Schädlichkeitsgrenze bei 48 stündiger Beobachtungszeit mit 3,4 mg/l CN angegeben. Bei Rotatorien und Bosminen führen erst 16 mg/l CN nach 30 Minuten den Tod herbei. Kleinstlebewesen sind noch weniger empfindlich. Es sind Fälle beschrieben worden, wo selbst bis zu 100 mg/l CN in biologischen Tropfkörpern verarbeitet wurden.

Die Komplexsalze sind weniger giftig als die einfachen Cyanide. Zink- und Cadmiumkomplexe, die wahrscheinlich in wässeriger Lösung vollkommen dissoziiert sind, erweisen sich als außerordentlich giftig. Für Ferro- und Ferricyanid sind Mengen von 1700 mg/l als Schädlichkeitsgrenze für Fische in der Literatur angegeben. Im Sonnenlicht wirken jedoch schon geringere Mengen giftig, da sie — wie schon ausgeführt wurde — photochemisch leicht in einfache Cyanide zerlegbar sind.

Da einige komplexe Cyanverbindungen giftig wirkende Metalle, wie Zink, Chrom usw., enthalten, so geht auch von dieser Komponente eine Giftwirkung aus, und zwar tritt die Giftwirkung nicht summiert, sondern vervielfältigt auf. Hinsichtlich der Giftwirkung spielt die Temperatur und auch der pH-Wert der Lösung insoferne eine gewisse Rolle, als diese beiden Werte den Dissoziationsgrad von Cyanverbindungen und damit die Menge der freien giftigen CN-Gruppen bestimmen.

Vielfach wurde schon die Frage aufgeworfen, welche kleinste Mengen an Cyan in einem Trinkwasser noch geduldet werden können. Die maßgebenden behördlichen Sanitätsstellen in Österreich vertreten den Standpunkt, daß Cyanverbindungen in ein Trinkwasser nicht hineingehören. Sie gehen auf Erwägungen, Cyanverbindungen unter der Toxizitätsgrenze zuzulassen, überhaupt nicht ein und sperren jeden Brunnen, in dessen Wasser Cyan nachweisbar ist. Diesem Standpunkt kann man nur beipflichten. Man muß sich unter anderem vor Augen halten, wie unkontrollierbar die Einschwemmung von Giften durch Regen in ein Grundwasser ist. Der positive Cyannachweis in einem Brunnen zeigt als Indikator deutlich an, daß der Weg von der Verunreinigungsstelle zum Brunnen offen ist.

© Bundesamt für Wasserwirtschaft, download www.zobodat.at

In diesem Zusammenhange wird mit Recht eine zweite Frage aufgeworfen. Die Reaktionen auf Cyan sind in ihrer Empfindlichkeit verschieden. Je nachdem, welche Reaktion man heranzieht, würden sich daher verschiedene Beanstandungsgrenzen ergeben. Zur Beantwortung dieser Frage wäre folgendes zu sagen. Die extremen Grenzen jeder Reaktion unterliegen immer einer gewissen Unsicherheit. Der erfahrene Chemiker, welcher, am Labortisch stehend, gezwungen ist, mit den Reaktionen fortwährend zu arbeiten, bekommt bald ein gewisses Fingerspitzengefühl dafür, wie und wie weit eine Reaktion zuverlässige Werte liefert. In der Bundesanstalt für Wasserbiologie und Abwasserforschung in Wien wurde nach längeren Versuchsreihen die Bromcyanmethode deswegen ausgewählt, weil sie derzeit die am besten reproduzierbaren Werte liefert. Die Ergebnisse werden erst ab 20 Gamma/l CN angegeben, zwischen 0 und 10 Gamma/l überhaupt nicht, zwischen 10 und 20 Gamma/l nur mit dem Zusatz „Nicht mit Sicherheit".

Der Abbau von Cyanverbindungen in einem Oberflächengewässer hängt von vielen Faktoren, wie Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Durchwirbelung, Besiedlung mit Kleinstlebewesen usw. ab.

Zur Frage, ob durch nur teilweise Entgiftung eines Abwassers geringe Mengen von Cyan für einen weiteren Abbau einem Fischgewässer aufgebürdet werden können, sind in der Literatur Angaben zu finden, welche Mengen unter 0,01 mg/l CN in einem Fischgewässer als durchaus tragbar bezeichnen. Dieser Ansicht kann nicht beigepflichtet werden. Auch in diesem Falle sollte die Toxizitätsgrenze keine Rolle spielen, sondern einzig und allein die Erwägung, daß es leichter ist, einem Betrieb die Einleitung von starken Giften in einen Vorfluter generell zu verbieten, als die hineingebrachte Giftmenge in quantitativer Hinsicht zu überwachen. Das generelle Verbot setzt natürlich eine Einrichtung für eine vollständige Entgiftung voraus.

Wie die Erfahrung gelehrt hat, werden derzeit Abwässer aus Galvanisierbetrieben, Härtereien usw. überhaupt nicht aufgearbeitet, da dies mit Zeit und Kosten verbunden ist. Die Abwässer werden auf schnellstem Wege dem Vorfluter übermittelt und es diesem überlassen, wie er mit der Menge und der Beschaffenheit der Abwässer fertig wird.

Die meisten Betriebe liegen innerhalb einer Stadt und lassen ihre Abwässer ungereinigt und nicht entgiftet in das städtische Kanalnetz ab. Man verläßt sich bedenkenlos auf den Verdünnungsfaktor und auf ein gütiges Geschick.

Nun sind aber die Gefahren, welche dabei entstehen, folgende: Schon im Kanalnetz einer Stadt fängt die biologische Reinigung der Abwässer

© Bundesamt für Wasserwirtschaft, download www.zobodat.at

an. Cyanverbindungen, Metalle wie Zink, Chrom, Cadmium und Kupfer, ferner stark saure oder stark alkalische Lösungen sind für jene Organismen Gifte, welche die biologische Reinigung der Gewässer bewirken. Wenn daher eine biologische Reinigung, sei es im Kanalnetz, sei es im Tropfkörper, nicht einsetzen kann, weil das Milieu vergiftet ist, wird dadurch auch indirekt die Gesundheit der Bevölkerung gefährdet. Weiterhin wird aufmerksam gemacht, daß nicht neutralisierte Abwässer die Baustoffe des Kanals angreifen. Eine große Gefahr für die Kanalarbeiter wird auch heraufbeschworen, wenn alkalische Cyanverbindungen mit sauren Abwässern zufällig oder aus Unverstand zusammengezogen werden. Es entwickelt sich das höchst giftige Blausäuregas, von dem 0,2 mg HCN in einem Liter Luft für einen Menschen einen blitzartigen Tod zur Folge haben.

Es wäre daher die Pflicht der städtischen Gesundheitsingenieure, solche skrupellose Abwassereinleitungen zu unterbinden und darauf zu achten, daß nach cyanverarbeitenden Betrieben die Abwässer wie folgt beschaffen sein müssen:

1) frei von Giften (Cyan, schädliche Schwermetalle, wie Chrom, Zink usw.),
2) neutral,
3) geringer Gehalt an Schwebeteilchen und organischen Stoffen,
4) keine Öle und Fette,
5) die Wassermengen des Vorfluters und der Verdünnungsfaktor während der Niederstwasserführung bestimmen die Auflage, wie weit ein Betrieb seine Abwässer aufzuarbeiten hat.

Den Betrieben wäre aufzutragen, über die Menge und Beschaffenheit ihrer Abwässer ein Protokollbuch zu führen. Die Betriebe müßten weiterhin verhalten werden, ihre Abwässer selbst zu überprüfen und die Untersuchungsergebnisse in das Protokollbuch einzutragen.

Größere Schädigungen in Vorflutern gaben in Amerika Veranlassung zur Errichtung eines staatlichen Cyan-Überwachungsdienstes, an dem sich die Industriellen selbst beteiligen.

Literaturhinweis:

[1] Treadwell, Analytische Chemie, Erster und zweiter Band.

[2] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasseruntersuchung, D 13, S. 56.

[3] Die amerikan. Einheitsverfahren zur Untersuchung v. Wasser und Abwasser, Oldenburg, München 1951.

© Bundesamt für Wasserwirtschaft, download www.zobodat.at

[4] Knie, K., und Gams, H., Österreichische Wasserwirtschaft, 1956, S. 282. Will, E. G., Sewage and ind. Wastes, 23, 1288, 1951.

[6] Stumm, Woker, Fischer, Schweiz. Zeitschrift für Hydrologie, Vol. XVI, Pag. 1, 1954.

[7] Gad, Schlichting, Gesundh. Ing., H. 23/24, S. 373, 1955.

[8] Meinck, Stoff, Kohlschütter, Ind. Abwässer, 2. Aufl., S. 482.

[9] Z. anal. Chemie, Bd. 138, Seite 414. E. Asmus und H. Garschagen.

[10] Czensny, R., Abhandlungen a. d. Fischerei, Liefrg. 2, 233—237.

[11] Metallw.-Ind., Galv. I, 47, 1956, 5, Seite 192—194, K. Unterbech.

[12] Chemistry and Industrie, 1. Okt. 1955, S. 1232—1238.

[13] Platiny 43 (1956), 8, S. 1022—1025, Odland, K., und Hesb.

[14] Wastes Engineering, 27, 1956, 11, S. 598—599, Roberts, J. M.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Wasser und Abwasser

Jahr/Year: 1957

Band/Volume: 1957

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

Artikel/Article: Cyan im Wasser und Abwasser 117-129