Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 58 (1967)

Heft: 3

Artikel: Untersuchungen über die Anwedungsmöglichkeit [i.e. Anwendungsmöglichkeit] von Chlordioxid zur Entkeimung von Badewasser

Autor: Bandi, E. Ed.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982944

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Untersuchungen über die Anwedungsmöglichkeit von Chlordioxid zur Entkeimung von Badewasser

E. Ed. Bandi
Städtisches Lebensmittelinspektorat Biel

I. Einleitung

Chlordioxid wird bereits seit längerer Zeit zur Entkeimung von Trinkwasser verwendet und zwar hauptsächlich im Ausland und seit geraumer Zeit auch an vereinzelten Stellen in der Schweiz. Ueber die Herstellung und Verwendung von Chlordioxid im industriellen Sektor, sei es für Bleich-, Geruchsbindungs- oder Entkeimungszwecke oder aber auch für die Behandlung von Trinkwasser und Abwasser existiert heute bereits ein sehr umfangreiches Schrifttum von über 250 Publikationen (1).

Die Verwendung im Badewassersektor ist ziemlich unbekannt und wir konnten nicht mit Sicherheit erheben, wer zuerst diesen Vorschlag gemacht hat. Veröffentlichungen über die Anwendung von Chlordioxid zur Badewasserbehandlung sind leider sehr spärlich und es sind uns nur deren 6 bekannt.

Als wir, gestützt auf unsere Vorstudien und auch beeindruckt durch die sehr günstigen Berichte aus dem Trinkwassersektor, im Jahre 1961 der Stadtverwaltung Biel den Vorschlag machten, für das neu zu erstellende Hallenbad Chlordioxid zur Wasserentkeimung zu verwenden, existierten in ganz Europa nur zwei Bäder welche mit diesem Verfahren arbeiteten und zwar in Köln und in Lübeck. Fühlungnahmen mit den zuständigen Amtsstellen, der Oberstadtdirektion Köln und dem Hygieneinstitut Lübeck ergaben, daß die dort gemachten Erfahrungen günstig seien.

In einer ersten Publikation von *Berndt* (2) vom Hygieneinstitut Lübeck wird allerdings von außerordentlichen Anlaufsschwierigkeiten berichtet. Er schreibt darin von einer Chloritrückbildung im Wasser, welche die Badenden derart reizte, daß das Bad vorübergehend geschlossen werden mußte.

Die Skepsis gegenüber dem Chlordioxidverfahren war und ist in Bäderfachkreisen immer noch sehr groß.

Wir möchten hier vorausschicken, daß die Erfahrungen im Trinkwassersektor keineswegs einfach auf die Badewasserentkeimung übertragen werden können. Bei der Trinkwasserbehandlung wird das Wasser nur einmal geimpft, während bei der Badewasserdesinfektion dauernd geimpft werden muß und zwar für Wasser welches mehr oder weniger ständig im Kreislauf bleibt. Bei der Badewasserbehandlung treten zudem eine Menge verschiedener Faktoren hinzu wie Anreicherung von Schmutzstoffen, Bildung von gelösten Oxydationsprodukten, Härteverluste, Lichteinwirkungen usw.

Bei der Trinkwasserentkeimung, welche analog auch auf die Badewasserbehandlung angewandt wird, wird das ClO_2 grundsätzlich nur auf 2 Wege herge-

stellt und zwar bei beiden Verfahren ausgehend von Natriumchlorit aus welchem ClO_2 wie folgt frei gesetzt werden kann:

1. Aus Natriumchlorit und Salzsäure:
   $5\ NaClO_2 + 4\ HCl \rightleftarrows 4\ ClO_2 + 5\ NaCl + 2\ H_2O$

   oder aus

2. Natriumchlorit und Chlorgas:
   $2\ NaClO_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2\ ClO_2 + 2\ NaCl$

In Lübeck und in Köln wird das Verfahren 2 angewandt.

Obwohl von Fachkreisen als undurchführbar dargestellt, schien uns das sog. Säureverfahren 1 weit günstiger und zwar hauptsächlich aus rein technischen, wirtschaftlichen wie auch methodischen Gründen. Inzwischen schaltete sich die Schweizerische Sodafabrik ein und empfahl als Herstellerin von Natriumchlorit ein spezielles «aktiviertes» (13) Natriumchlorit, welches sich zur Herstellung von ClO_2 nach dem Säureverfahren bestens eignen sollte.

Da die Badeanlagen in Biel noch nicht fertig erstellt waren, übernahm es in verdankenswerter Weise die Stadt Zürich in ihrem Hallenbad nach den Angaben der Schweizerischen Sodafabrik einen ersten Großversuch durchzuführen, welcher ca. 5 Monate dauerte. Ueber den Verlauf dieser Versuche berichtete *Schaetzle* (3).

Ermutigt durch die recht guten Ergebnisse welche sich bei diesen Versuchen abzeichneten, begannen wir bei der Eröffnung des Bieler Hallenbades, anfangs 1966, das Wasser nach dem modifizierten Chlordioxid-Säureverfahren zu entkeimen.

Da es sich dabei um die erste permanente Anlage dieser Art handelte, erachteten wir es als unerläßlich unser Ueberwachungs- und Kontrollprogramm speziell auszubauen. Seit Eröffnung der Anlage, d. h. seit mehr als 1 Jahr, wurde das Badewasser täglich chemisch und bakteriologisch untersucht und es konnten dadurch weitere sehr wertvolle Erfahrungen gesammelt werden.

II. Chemismus bei der Chlordioxidherstellung

a) Eigenschaften von Chlordioxid

Es würde zu weit führen die Eigenschaften von Chlordioxid oder seine vielfältigen Bildungsmöglichkeiten hier aufzuführen. Sie können zuverlässig im *Gmelin-Kraut* Syst. Nr. 6, S. 246 — nachgeschlagen werden.

Es sei lediglich in Erinnerung gerufen, daß Chlordioxid in Gasform explosiv ist und demnach nicht wie Chlor in Stahlflaschen transportiert werden kann. Es muß an Ort und Stelle hergestellt werden. Auch wäßrige Lösungen ab ca. 10 % sind bereits instabil und können heftig verpuffen oder sogar explosionsartig zerfallen.

b) Herstellung von Chlordioxid

In der Literatur findet man eine beträchtliche Anzahl der verschiedensten Herstellungsverfahren. Für die Trink- bzw. die Badewasserbehandlung kommen bis heute lediglich die in der Einleitung (1 und 2) aufgeführten Verfahren in Frage.

Bei beiden Methoden wird das ClO_2 aus $NaClO_2$ frei gesetzt und zwar durch Cl_2 bzw. mit HCl.

Im ClO_2 ist das Chlor + 4wertig und im $NaClO_2$ + 3wertig. In beiden Fällen muß, um ClO_2 frei zu setzen, das ClO_2-Ion oxydiert werden. Dies kann geschehen durch die verschiedensten Oxydationsmittel wie Cl_2, $KMnO_4$, Persulfate, Formaldehyde, Ameisensäure usw. oder aber auch, wie dies beim Säureverfahren der Fall ist, durch die entstehende $HClO_2$. Bei dieser Autoxydation können auch andere Nebenreaktionen ablaufen wie z. B. Chloratbildung. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wenn die Reaktion nicht richtig geführt und der Säurezusatz nicht genau eingestellt wird.

In der Literatur (14, 15) findet man für die Herstellung von ClO_2 aus $NaClO_2$ und Salzsäure auch folgende Angaben:

$$
\begin{array}{lll}
3.\ 4\,NaClO_2 + 4\,HCl & \rightarrow & 4\,HClO_2 + 4\,NaCl \\
4\,HClO_2 & \rightarrow & 3\,ClO_2 + {}^1/_2\,Cl_2 + 2\,H_2O \\
\hline
4\,NaClO_2 + 4\,HCl & \rightarrow & 3\,ClO_2 + {}^1/_2\,Cl_2 + 4\,NaCl + 2\,H_2O
\end{array}
$$

Eigene Laborversuche zeigten, daß dies nicht der Fall ist. Es ist uns auch absolut unverständlich, wie aus einer sauren $NaClO_2$-Lösung Chlor entweichen könnte. Wir vertreten vielmehr die Ansicht, daß die Reaktionen nach *Froehler* (4) verlaufen, welcher in einer ausgezeichneten Arbeit angibt, daß bei der Einwirkung von HCl auf $NaClO_2$ folgende Reaktionen ablaufen könnten:

$$
\begin{array}{lll}
4.\ a)\ NaClO_2 + HCl & \rightarrow & HClO_2 + NaCl \\
b)\ HClO_2 + NaClO_2 & \rightarrow & HClO + NaClO_3 \\
c)\ HClO + HCl & \rightarrow & Cl_2 + H_2O \\
d)\ 2\,NaClO_2 + Cl_2 & \rightarrow & 2\,ClO_2 + NaCl \\
\hline
4\,NaClO_2 + 2\,HCl & \rightarrow & 2\,ClO_2 + NaClO_3 + 3\,NaCl + H_2O
\end{array}
$$

und

5. a) $NaClO_2 + HCl \rightarrow HClO_2 + NaCl$
   b) $HClO_2 + 3\,HCl \rightarrow 2\,Cl_2 + 2\,H_2O$
   c) $4\,NaClO_2 + 2\,Cl_2 \rightarrow 4\,ClO_2 + 4\,NaCl$

$$5\,NaClO_2 + 4\,HCl \rightarrow 4\,ClO_2 + 5\,NaCl + 2\,H_2O$$

Fröhler hat in seiner Arbeit auch die einzelnen Reaktionswege nachgeprüft und fand u. a. auch, daß bei einem HCl-Ueberschuß vorwiegend die Reaktion 5 abläuft, also kein Chlorat gebildet wird und die Ausbeute je nach Versuchsbedingungen 80,8 bis 96,8 % betragen kann. Auf diesen Grundlagen fußend, lag der Gedanke eigentlich nahe, durch Zugabe eines geeigneten Oxydationsmittels bzw. Oxydationskatalysators die Ausbeute nochmals zu erhöhen, d. h. aus dem noch nicht umgesetzten, in kleinen Mengen vorhandenen $NaClO_2$ bzw. $HClO_2$, das restliche ClO_2 frei zu setzen.

Breite Versuche zeigten, daß dies unter bestimmten Voraussetzungen möglich ist und man tatsächlich eine Ausbeute von 100 % ClO_2 erreichen kann. Diese Erkenntnisse bildeten die Grundlagen zu den weiteren Entwicklungsarbeiten des Säureverfahrens.

Die Auswahl der geeigneten Oxydationkatalysatoren ist allerdings ziemlich beschränkt, und als sehr geeignet erwies sich die Zugabe einer sehr kleinen Menge von Persulfat zum Ausgangschlorit.

Es zeigte sich allerdings, daß, um zu diesem Resultat zu kommen, noch weitere Faktoren mitspielen und zwar in ausschlaggebendem Maße die Konzentration der eingesetzten Lösungen von HCl und $NaClO_2$, dann die Konstruktion der Reaktionskolonne (Raschigturm) und im besonderen die Durchmischung in der Kolonne, die Reaktionszeit und selbstverständlich auch die Temperatur. Bei Temperaturen von 20 ° C und mehr wird die Ausbeute von 100 % bereits nach 5—10 Minuten erreicht. Bei 10 ° C dauert es schon gut 15 Minuten und unter 10 ° C geht die Ausbeute so stark zurück, daß sie auch durch Erhöhung der Reaktionszeit nur mehr bedingt ausgeglichen werden kann. In solchen Fällen müßte man mit einem beheitzten Entwicklungsgefäß arbeiten.

III. Kurzbeschreibung der technischen Anlagen

a) Badeanlagen und Filtration

Bassininhalt: Groß- und Lehrschwimmbecken 990 m³.

Umwälzung: Großbassin 6mal pro Tag. Lehrschwimmbecken 7—8mal pro Tag.

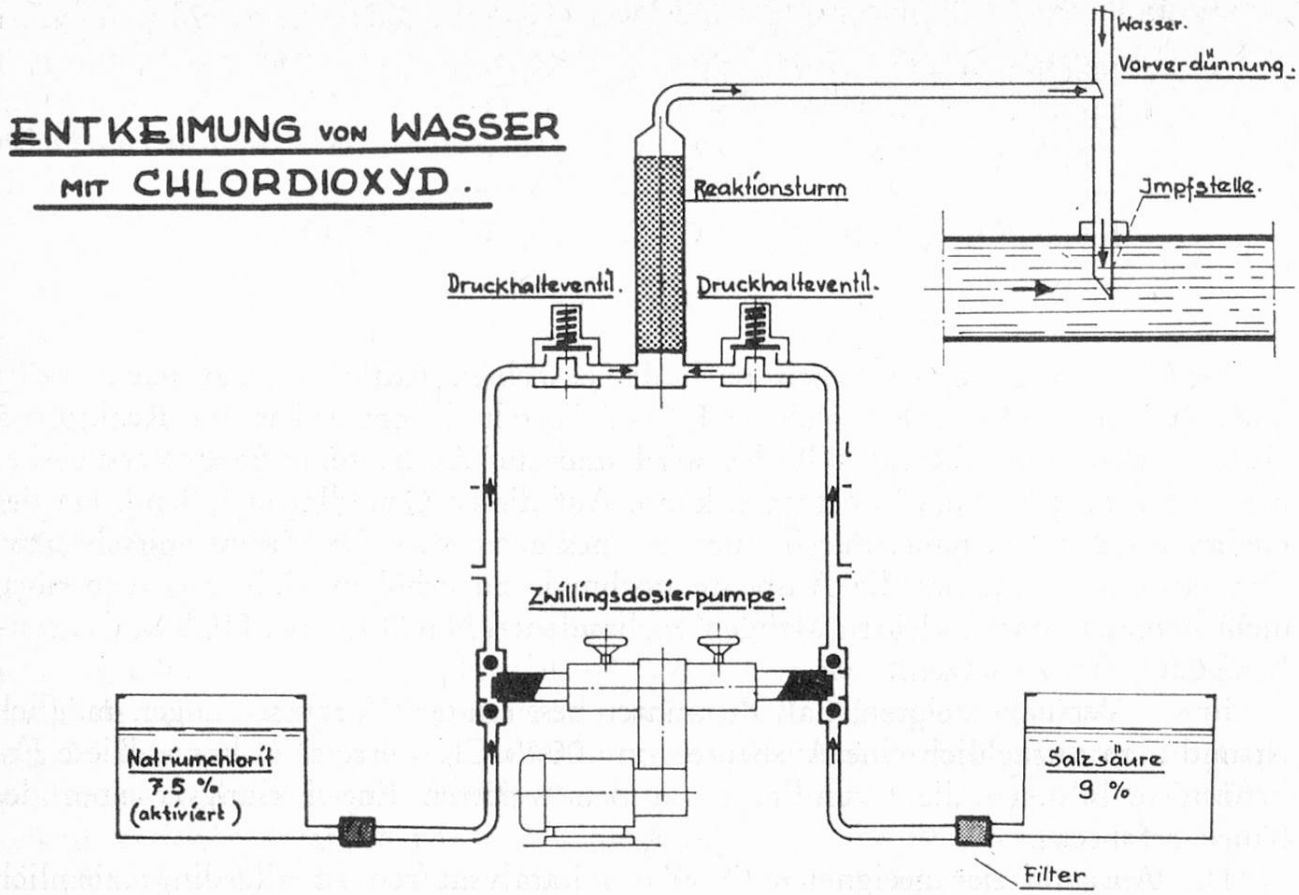


Abbildung 1

Filtration: Kieselgur-Anschwemmfilter. Filterauflage Cellit 525.
Frischwasserzufuhr: ca. 8—10 %.

Alle technischen Anlagen werden automatisch gesteuert und das Badewasser kann zusätzlich durch eine vollautomatische pH-Regulieranlage auf jedem gewünschten pH-Wert gehalten werden.

b) Die Chlordioxidentwicklungsanlage

Schematisch ist die Anordnung der Anlage in Abbildung 1 dargestellt. Abbildung 2 zeigt den Hauptteil der Entwicklungsanlage mit dem Reaktionsturm (Raschigturm), der Pumpe und der Vorverdünnung.

Der Entwicklungsprozeß an sich ist höchst einfach. Aus 2 getrennt angeordneten Vorratsbehältern fließt durch eine Zwillingspumpe, separat eine Lösung von 7,5%igem Natriumchlorit (Aktiviert) und 9%ige Salzsäure. Das Verhältnis Chlorit/Salzsäure ist genau 1 : 1.

Im Reaktionsturm kommen die Lösungen zusammen und die ausreagierte Mischung welche zur Hauptsache nur noch Chlordioxid und Kochsalz enthält, fließt durch die Vorverdünnung direkt ins Ausgleichsbassin und von dort in die Schwimmanlagen.

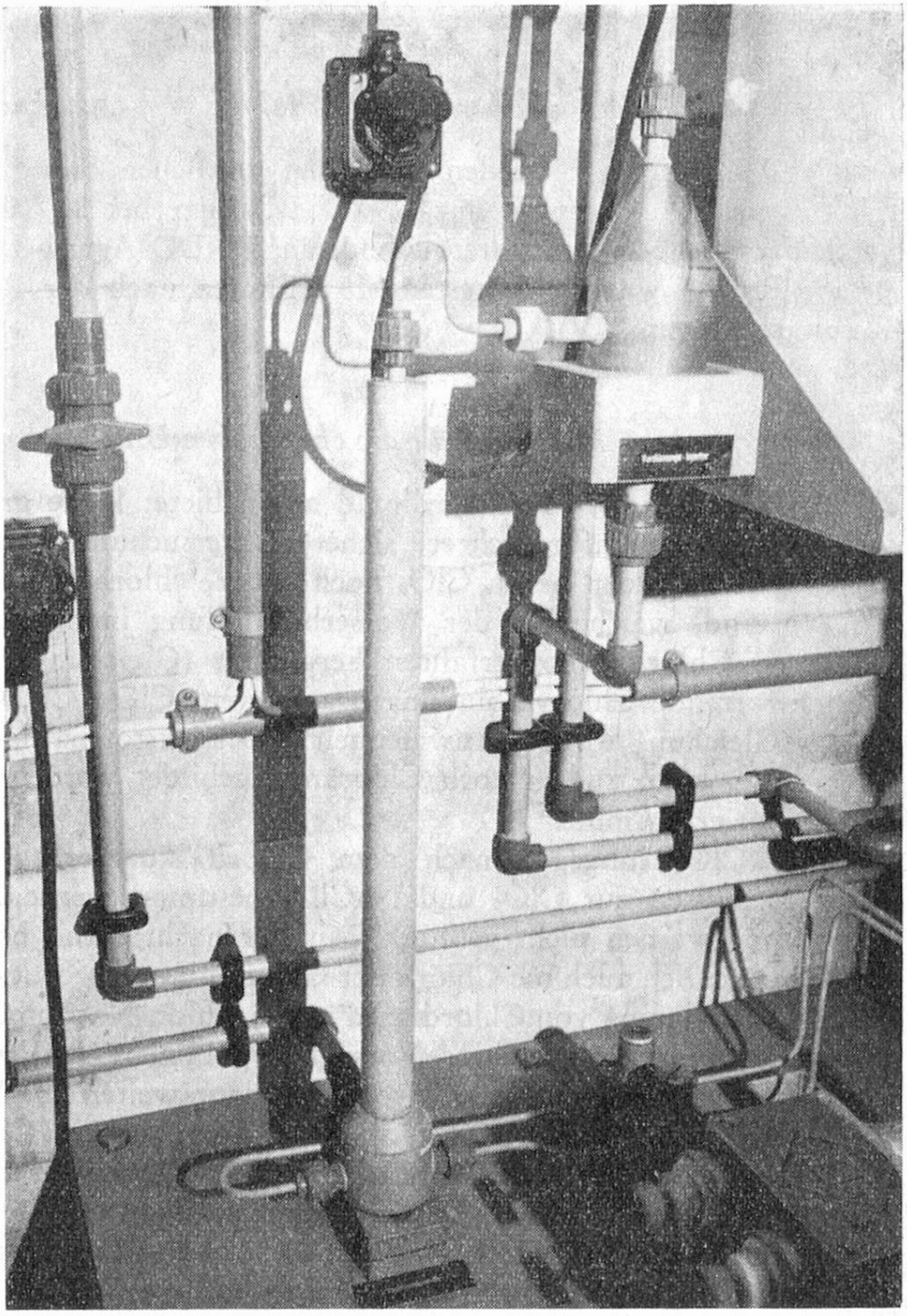


Abbildung 2.
In der Mitte der Reaktionsturm und rechts oben die Vorverdünnung.

Die Förderpumpe ist stufenlos regulierbar und vermittels einer geeichten Leistungskurve kann die zuzugebende Chlordioxidmenge exakt dosiert werden.

Die ganze Anlage ist aus korrosionsfesten Materialien gefertigt und stellt einen Prototyp dar. Sie weist noch etliche Mängel auf, welche die allgemeine Konstruktion und Bedienungssicherheit betreffen. Bei weitern gleichen oder ähnlichen Anlagen sollten die angedeuteten Mängel unbedingt korrigiert werden.

Die Bedienung der Anlage an sich ist sehr einfach und kann nach kurzer Anlernzeit von Hilfskräften bewerkstelligt werden.

IV. Analytik

a) Methodik für die bakteriologischen Untersuchungen

Die Wasserproben wurden nach den amtlichen Standardmethoden wie für Trinkwasser untersucht. Keimzahl auf PC-Agar bei 20 ° C und die coliformen Keime nach der Membranfiltermethode auf ENDO-Agar bei 38 ° C.

Die Proben wurden spätestens 15 Minuten nach der Probenahme angesetzt. (Resultate Abschnitt V).

b) Methodik für die chemischen Untersuchungen

Die Bestimmung von Chlordioxid allein bietet keine großen Schwierigkeiten und es existieren dafür mehrere sichere Untersuchungsverfahren (8, 9). Komplizierter wird es, wenn neben ClO_2 noch andere chlorhaltige Verbindungen zu bestimmen sind, welche bei der Wasserbehandlung immer auftreten. Wird ClO_2 nach dem Chlorit/Chlorverfahren hergestellt (Gleichung 2) so können grundsätzlich folgende Chlorverbindungen auftreten; ClO_2, Cl_2, Cl^-, OCl_2^- und evtl. ClO_3^- (Gleichung 4). Bei Anwesenheit von stickstoffhaltigen Verbindungen wie z. B. $NH_4 \cdot$, kann zudem noch Chloramin gebildet werden, möglicherweise auch höher chlorierte Amine.

Wird ClO_2 hingegen nach dem Chlorit/Säureverfahren hergestellt (Gleichung 3) müssen nur ClO_2 und $NaClO_2$ bestimmt werden. Chlor, Chlorat und Chloramine werden nicht gebildet. Mit der nachfolgend beschriebenen Analytik wurde tatsächlich auch nie Chlor oder Chloramin nachgewiesen.

Zur Bestimmung von Chlordioxid neben Chlor, Natriumchlorit und Chloramin wurden übrigens bereits mehrere Vorschläge publiziert (2, 5), welche aber sehr unterschiedliche Ergebnisse gaben. *Karge* (6) hat dann weiter eine Methodik beschrieben, welche in hohem Maße geeignet ist die 3 Komponenten Cl_2, ClO_2 und $NaClO_2$ nebeneinander zu bestimmen. Mit ausgedehnten Reihenversuchen, mit Modellösungen und mit behandeltem Trinkwasser bestätigte er die Brauchbarkeit seines Verfahrens. *Karge* arbeitete mit 2 jodometrisch-potentiometrischen Titrationen und einer kolorimetrischen Cl_2-Bestimmung, woraus die 3 zu bestimmenden Komponenten rechnerisch ermittelt werden.

Für alle Untersuchungen bedienten wir uns der folgenden modifizierten und etwas vereinfachten Analytik, welche aber sehr gute und auch reproduzierbare Werte ergaben (5, 12).

Da Cl_2 und Chloramine im Badewasser abwesend sind, kamen wir mit 2 Titrationen aus, um die Gehalte an ClO_2 und $NaClO_2$ zu bestimmen. Durch eine spezielle Versuchsanordnung (Abbildung 3) und Zwischenschaltung eines Polarizers zwischen das Potentiometer und die Meßelektroden konnte die Empfindlichkeit des Gerätes so weit gesteigert werden, daß auch noch kleinste Potentialsprünge sichtbar wurden und Gehalte an ClO_2 in der Größenordnung von 0,01—0,02 ppm erfaßbar sind.

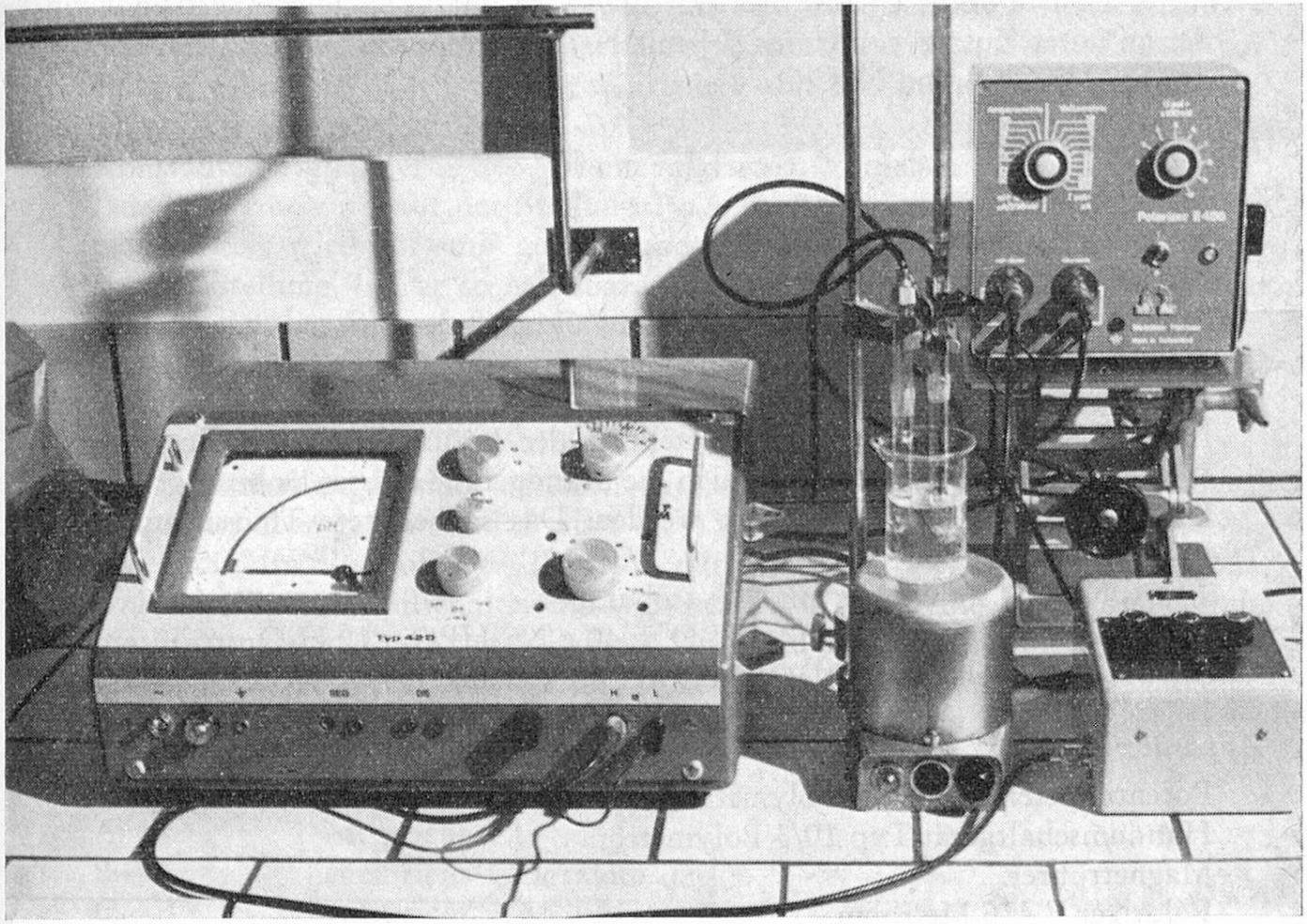


Abbildung 3

Analysenmethodik 1

Bestimmung von ClO_2, Cl_2, NH_2Cl und $NaClO_2$ in Badewasser:

Prinzip: Durch 4 Einzeltitrationen werden die Komponenten rechnerisch ermittelt.

Titration A. Das ClO_2 wird mit NaOH gebunden. ($2\,ClO_2 + 2\,NaOH = NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$). Nach einer bestimmten Wartezeit wird mit Schwefelsäure ein pH von ca. 7 eingestellt und mit N/1000 As_2O_3 das Cl_2 bestimmt.

Titration B. In einer weiteren Probe wird das ClO_2 wie unter A gebunden und auf pH ca. 7 gestellt. Nach Zugabe von KJ wird mit N/1000 Thiosulfat titriert. Erfaßt wird $Cl_2 + NH_2Cl$.

Titration C. In einer neuen Probe wird direkt bei pH 7 mit N/1000 Thiosulfat unter Zugabe von etwas KJ titriert. Erfaßt werden so Cl_2, NH_2Cl und 1/5 ClO_2.

Titration D. Die unter C austitrierte Probe wird auf pH 2 angesäuert und wiederum unter Zusatz von etwas KJ mit N/1000 Thiosulfat titriert. Erfaßt werden so: 4/5 ClO_2 und $NaClO_2$.

Reagentien:

KJ fest.
Isobutylalkohol p. a.
NaOH 5 normal.
Schwefelsäure 5 normal.
Kaliumbijodat N/1000.
Natriumthiosulfat N/1000 (stabilisiert mit 1 % Isobutanol und eingestellt mit N/1000 Kaliumbijodat). Zur Herstellung der Lösung muß unbedingt steriles Wasser verwendet werden und auch die Standgefäße müssen unbedingt vor der Befüllung bei 170 ° C sterilisiert werden. Das so bereitete Thiosulfat ist gut 6—8 Monate haltbar.
As_2O_3 N/1000 stabilisiert mit 1 % Isobutanol.
Puffer: *pH 7*, 10 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ + 40 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ pro Liter. Mit Schwefelsäure oder evtl. NaOH auf pH 7,1 stellen.

Apparate:

Potentiometer Typ 42 D Polymetron.
Handumschaltgerät Typ 10/3 Polymetron.
Magnetrührer.
Polarizer E 476 Metrohm.
Doppelplatinelektrode Typ E A 240 Metrohm.
Meß-Elektrode Typ 4x-EA 121 (0—14) Metrohm.
25 ml Bürette aus Braunglas. Teilung 0,05 ml.

Ausführung der Titrationen:

Platin und Meßelektrode werden zusammen in die zu untersuchende Wasserprobe getaucht und so geschaltet, daß wahlweise das pH oder die Meßelektrode benützt werden kann. Um die Empfindlichkeit zu steigern wird wie erwähnt ein Polarizer eingesetzt und zwischen die Pt-Elektrode und das Meßgerät geschaltet. Für sämtliche Titrationen benutzten wir die Schaltstellung bei 1 µA.

Titration A. 250 ml Badewasser werden mit 5 Tropfen ca. 5 N NaOH versetzt, sodaß sich ein pH von ca. 11—12 einstellt. Die Probe befindet sich zweckmäßig in einem geschlossenen Erlenmeyer und bleibt 1 Stunde stehen. Nach Zugabe von 10 ml Pufferlösung wird mit ca. 5 N Schwefelsäure auf pH 7 gestellt und mit N/1000 As_2O_3 bis zum Ende des Spannungssprunges titriert.

Titration B. 250 ml Badewasser werden, wie unter A beschrieben, mit NaOH versetzt und nach einer Wartezeit von 1 Stunde auf pH 7 gestellt. Nach Zugabe einiger Körnchen KJ 3 Minuten warten und mit N/1000 Thiosulfat titrieren. Der Verbrauch in ml entspricht dem Wert B.

Titration C. 250 ml Badewasser werden mit 10 ml Pufferlösung versetzt und je nach pH mit NaOH oder Schwefelsäure auf pH 7 gebracht. Nach Zugabe von einigen Körnchen KJ und einer Wartezeit von 3 Minuten wird mit N/1000 Thiosulfat titriert.

Konstante Resultate erhielten wir mit folgendem Vorgehen:

Der Polarizer wird auf der Stellung 1 µA belassen. Der Wahlschalter des Potentiometers wird auf -mV gestellt und der Bedienungsschalter auf M. Kompensatorstellung 4. Der so erfaßbare Spannungssprung ist relativ gering aber sehr gut sichtbar und erfaßbar. (0,4 bis 1,1 Skalenteile).

Titration D. Die unter C titrierte Probe wird mit 5 N Schwefelsäure bis auf pH 2 angesäuert (Umschalten auf Meßelektrode!) und nach einer Wartezeit von 3 Minuten mit N/1000 Thiosulfat titriert.

Die Schaltstellungen sind dieselben wie bei der Titration C. Der Spannungssprung ist aber größer, sodaß man die Titration bei der Wahlschalterstellung 0 beginnt. Im Verlaufe der Titration durchläuft der Zeiger die ganze Skala, wobei man den Wahlschalter auf die Stellung 2 und nahe am Endpunkt auf die Stellung 4 stellt. Auch bei dieser Titration ist der Endpunkt sehr scharf erkennbar. Der Verbrauch an ml Thiosulfat bis zum Ende des Spannungssprunges entspricht dem *Werte D.*

Berechnung

A	entspricht	Cl_2
B—A	entspricht	Chloramin
C—B	entspricht	1/5 ClO_2
D—4 (C—B)	entspricht	$NaClO_2$

mg Cl_2/l Wasser	= A	· 4 · 0,0355
mg Chloramin/l Wasser	= (B—A)	· 4 · 0,0515
mg ClO_2l Wasser	= (C—B) · 5	· 4 · 0,0135
mg $NaClO_2$/l Wasser	= D—4 (C—B)	· 4 · 0,0226

Die Nachprüfung dieser Analytik mit Modellösungen (Tabelle 1) ergab sehr gute Resultate und zwar für Einzelbestimmungen der Komponenten Cl_2, ClO_2, $NaClO_2$ wie auch für Chloramin. Auch Mischungen von Cl_2/ClO_2, $Cl_2/NaClO_2$, $ClO_2/NaClO_2$ können noch recht gut bestimmt werden. Bei Mischungen von Chloramin mit den genannten Oxydationsmitteln versagt das Verfahren.

Wie bereits erwähnt, ist aber bei der Wasserentkeimung nach dem Chlordioxid-Säureverfahren Cl_2 nicht anwesend und Chloraminbildung somit auch nicht zu erwarten. Die beschriebene Analytik ist somit anwendbar und beschränkt sich auf die Titrationen C und D.

Wir bestimmten nach dieser Methodik ClO_2-Konzentrationen von 0,01 bis 0,4 ppm.

Das beschriebene Verfahren ist relativ einfach und sehr genau. Es dürfte zweifellos auch angewandt werden in der Trinkwasseranalytik d. h. bei Verwendung von ClO_2.

Tabelle 1 Nachprüfung der Analysenmethodik 1 mit Lösungen bekannten

Titrationen gemäß Analysenmethodik 1		Bestimmung von	Die Proben enthalten: in mg/l		
			Cl 0,16 (0,43)	ClO_2 0,17 (0,73)	$NaClO_2$ 0,21 (1,06)
A	pH-11-7 (Cl)	*Cl*	0,17 (0,43)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
B	pH-11-7 (Cl + NH_2Cl)	Cl	0,16 (0,43)		
		NH_2Cl		0,02 (0,04)	0,0 (0,0)
C	pH-7 (Cl + NH_2Cl + 1/5 ClO_2)	Cl NH_2Cl	0,16 (0,43)		
		ClO_2		0,15 (0,73)	0,0 (0,0)
D	pH-7-2 ($NaClO_2$ + 4/5 ClO_2)	ClO_2		0,13 (0,73)	
		$NaClO_2$	0,0 (0,0)		0,21 (1,06)
Methode *Karge*		*Cl*			

Gehaltes an Cl, ClO_2, $NaClO_2$, NH_2Cl allein und in Mischungen

Die Proben enthalten: in mg/l							
NH_2Cl 0,45 (0,90)	Cl 0,22 ClO_2 0,15	Cl 0,47 $NaClO_2$ 0,48	ClO_2 0,44 $NaClO_2$ 0,48	Cl 0,39 NH_2Cl 0,49	ClO_2 0,51 NH_2Cl 0,53	$NaClO_2$ 0,50 NH_2Cl 0,45	Cl 0,33 ClO_2 0,23 $NaClO_2$ 0,35
0,0 (0,1)	0,0	0,50	0,0	0,30	0,0	0,56	0,19
0,45 (0,90)	0,22	0,46	0,06	0,96	1,18	0,51	0,15
0,45 (0,90)	0,22 0,11	0,47	0,44		0,13	0,51	0,16
0,0 (0,0)	0,15	0,49	0,44 0,45	0,0	0,47	0,48	0,45
							0,32

Zur Bestimmung von ClO_2 in höheren Konzentrationen in Verbindung mit dem Reaktionsgemisch von HCl und $NaClO_2$ kommen mit guten Ergebnissen die folgenden Verfahren zur Anwendung: (8, 17), z. B. Ausbeutebestimmungen.

Analysenmethodik 2:

Bestimmung von konzentrierten ClO_2-Lösungen neben $NaClO_2$ + HCl

Prinzip:

ClO_2 erzeugt mit Tyrosin eine spezifische Rotfärbung welche kolorimetrisch bestimmt wird.

Reagentien:

Tyrosinpuffer

300 mg Tyrosin in 100 ml N/10 NaOH lösen und dazu
150 g Natriumacetat (wasserfrei) geben und dann
97 ml Eisessig langsam zufließen lassen und auf
1000 ml dest. Wasser auffüllen.
Der pH-Wert beträgt ca. 4,6.

Geräte:

Zwei 500 ml Meßkolben.
Elko II.

Ausführung:

In einem 500 ml Meßkolben, welcher bereits ca. 450 ml dest. Wasser enthält, werden rasch 10 ml Reaktionslösung gegeben und auf 500 ml aufgefüllt (I). In einem zweiten 500 ml Meßkolben werden 20 ml Tyrosinpuffer vorgelegt und wiederum auf ca. 450 ml aufgefüllt. Von der Lösung (I) werden 5 ml zugegeben und auf die Marke aufgefüllt.
Nach 15 Minuten wird kolorimetriert und zwar bei 450 nm und am besten mit einer Küvette von 5 cm Schichtdicke.
Der Gehalt an ClO_2 wird einer Eichkurve entnommen, welche mit Verdünnungen von reiner wäßriger Chlordioxidlösung hergestellt wird und zwar auf einfache Art nach folgendem Arbeitsverfahren:

Analysenmethodik 3:

Durch Mischen einer ca. 2%igen Natriumchloritlösung mit Salzsäure wird eine konzentrierte Chlordioxidlösung hergestellt. Durch Einleiten von Luft wird ein Teil des ClO_2 ausgetrieben und in einer Waschflasche aufgefangen. Nach entsprechender weitern Verdünnung wird jodometrisch wie folgt titriert: 1000 ml ClO_2-Lösung werden mit 5 ml Kaliumjodidlösung (5 %) und 50 ml Schwefelsäure (1 : 1) versetzt und 10 Minuten stehen gelassen. Titriert wird mit N/200 Thiosulfat unter Zusatz von 1 ml Stärke bis die Blaufärbung noch eben verschwindet. Eine allfällige Nachfärbung wird nicht berücksichtigt.

Berechnung: Verbrauchte ml N/200 Thiosulfat = a

$a \cdot 0{,}177$ = mg Aktivchlor/l

und

$$\frac{\text{mg Aktivchlor/l}}{2{,}64} = \text{mg } ClO_2\text{/l}$$

(1 $Na_2S_2O_3$ entspricht 35,45 Aktivchlor. 1 $Na_2S_2O_3$ entspricht 1 ClO_2.)

Die angeführten Analysenmethoden (2 und 3) sind in der Literatur beschrieben (8, 17, 19) und werden in verschiedenen Varianten in der Chlordioxid-Analytik heute allgemein angewandt.

Unsere Versuche zeigten, daß die beiden Arbeisverfahren exakte und auch reproduzierbare Werte ergaben.

Für routinemäßige Betriebsüberwachungen sind die angeführten Verfahren selbstverständlich nicht geeignet. Zur täglichen Kontrolle des ClO_2-Gehaltes benötigt man ein Verfahren, welches einfach ist und von ungeschultem Betriebspersonal durchgeführt werden kann. Das bekannte und allgemein angewandte Verfahren mit o-Tolidin und Vergleichsampullen ist nach unserer Erfahrung für die Chlordioxidbestimmung nicht sehr geeignet, da auch andere Inhaltsstoffe wie z. B. Spuren von Chlorit eine Gelbfärbung erzeugen und zudem die Empfindlichkeit bei sehr niedrigen Konzentrationen zu gering ist und auch visuell vom Betrachter sehr verschieden beurteilt wird.

Bei unseren Serienuntersuchungen prüften wir parallel mit den potentiometrischen Bestimmungen die folgende kolorimetrische Methode, welche für photometrische wie auch für visuelle Auswertungen geeignet ist (12, 20).

Analysenmethodik 4:

Visuelle Bestimmung von ClO_2 im Badewasser

Prinzip:

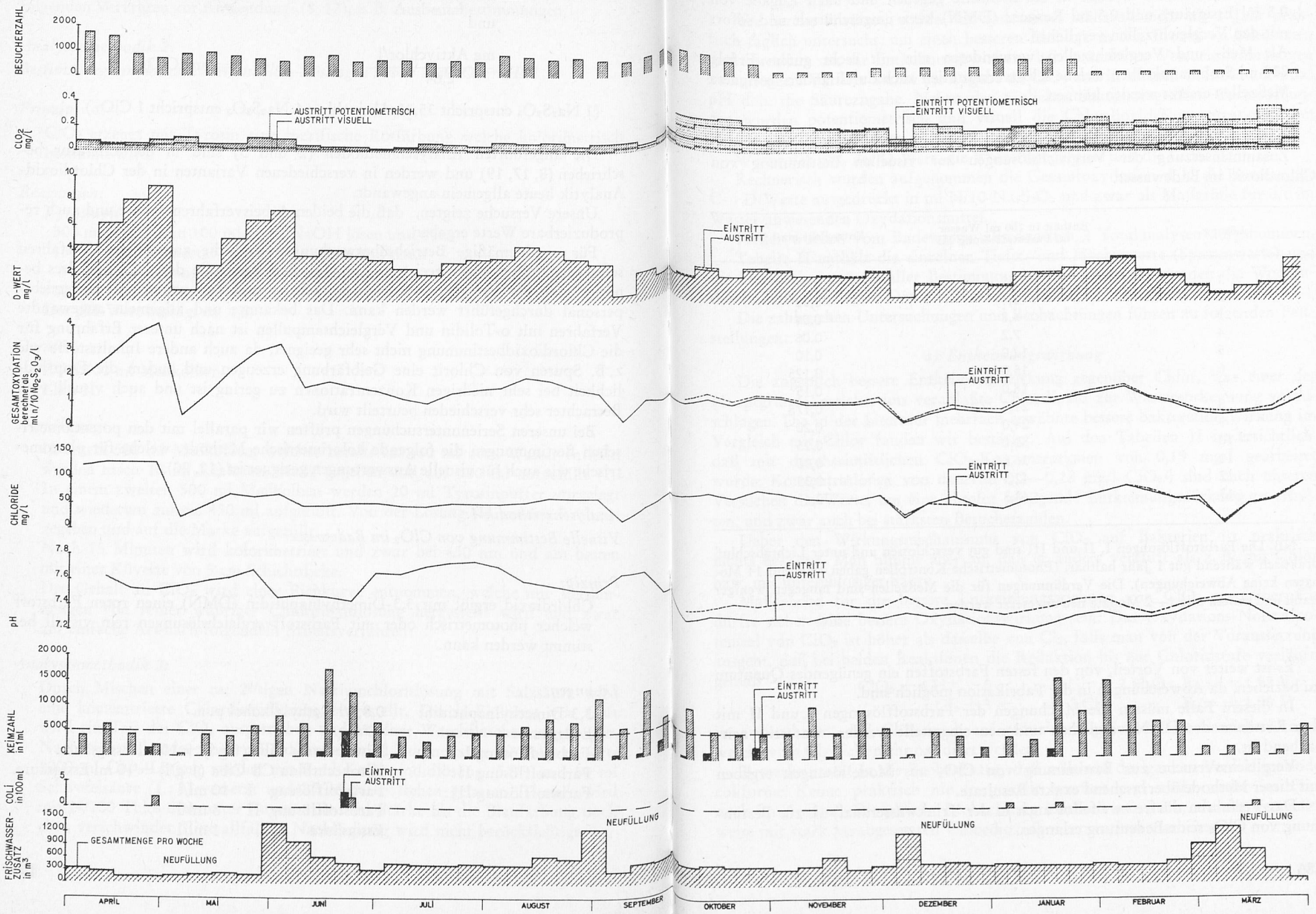
Chlordioxid ergibt mit 3,3-Dimethylnaphtidin (DMN) einen roten Farbstoff welcher photometrisch oder mit Farbstoffvergleichslösungen rein visuell bestimmt werden kann.

Lösungen:

3,3-Dimethylnaphtidin:	0,8 g/l Aethylalkohol p. a.
Essigsäure:	40%ig.
Farbstofflösung I:	Kitonechtrot Ciba (1 g/l) + 10 ml Essigsäure.
Farbstofflösung II:	Kitonechtblau CB Ciba (1 g/l) + 10 ml Essigsäure.
Farbstofflösung III:	Farbstofflösung I 10 ml/l
	Farbstofflösung II 5 ml/l
	Essigsäure 1 ml/l

TABELLE III

BAKTERIOLOGISCHE REINIGUNG VON BADEWASSER IM HALLENBAD BIEL VOM 1. APRIL 1966 – 1. APRIL 1967 (WOCHENDURCHSCHNITTE)



Ausführung:

100 ml Badewasser werden in die Meßzelle gegeben und nach Zugabe von 0,5 ml Essigsäure und 0,5 ml Reagens (DMN) kurz umgeschüttelt und sofort mit den Vergleichszellen verglichen.

Als Meß- und Vergleichszellen verwendeten wir mit recht gutem Erfolg 200 ml Stohmannkolben welche selbstverständlich auch durch andere geeignete Meßzellen ersetzt werden können.

Zusammensetzung der Vergleichslösungen zur visuellen Bestimmung von Chlordioxid im Badewasser.

Lösung	Enthält in 100 ml Wasser ... ml Farbstofflösung III	Entspricht mg/l ClO_2
1	1,2	0,01
2	2,4	0,02
3	4,8	0,04
4	7,2	0,06
5	12,0	0,10
6	15,0	0,125
7	18,0	0,15
8	21,0	0,175
9	24,0	0,20
10	30,0	0,25
11	36,5	0,30
12	42,5	0,35
13	48,5	0,4

NB. Die Farbstofflösungen I, II und III sind gut verschlossen und unter Lichtabschluß praktisch während gut 1 Jahr haltbar. (Photometrische Kontrollen gaben während 14 Monaten keine Abweichungen). Die Verdünnungen für die Meßzellen sind hingegen weniger stabil und sollten alle 1—2 Monate neu angesetzt werden.

Es ist weiter von Vorteil, von den festen Farbstoffen ein genügendes Quantum zu beziehen, da Abweichungen in der Fabrikation möglich sind.

In diesem Falle müssen die Mischungen der Farbstofflösungen I und II mit den Rottönen des DMN verglichen und neu eingestellt werden, was sehr zeitraubend ist.

Vergleichsversuche zur Bestimmung von ClO_2 aus Modellösungen ergaben mit dieser Methode überraschend exakte Resultate.

Das Verfahren dürfte zweifellos auch in der Trinkwasseranalytik zur Bestimmung von ClO_2 seine Bedeutung erlangen.

V. Resultate der chemischen und bakteriologischen Untersuchungen
Weitere Beobachtungen

Wie bereits erwähnt, wurde das Badewasser während mehr als 1 Jahr praktisch täglich untersucht, um einen besseren Einblick in den Prozeß zu bekommen und vor allem um die Entkeimungswirkung bei veränderten Versuchsbedingungen zu verfolgen. Variiert wurde die Zugabe an ClO_2 und in kleinen Grenzen auch das pH d. h. die Säurezugabe. Neben den täglichen bakteriologischen Untersuchungen wurden potentiometrisch und visuell die Chlordioxid-Konzentrationen am Ein- und Auslauf bestimmt.

Weiter das pH, der D-Wert, die Wassertemperatur und die Chloride.

Rechnerisch wurden aufgenommen die Gesamtoxydation d. h. die Summe der C-+D-Werte ausgedrückt in ml N/10 $Na_2S_2O_3$ und zwar als Maßgröße für die im Wasser anwesenden Oxydationsmittel.

Ferner wurden vom Badewasser allmonatlich 2 Totalanalysen aufgenommen.

Tabelle II enthält die einzelnen Tiefst- und Höchstwerte (Spitzenwerte) und die Durchschnittswerte aller Bestimmungen. In Tabelle III werden die Wochendurchschnitte einzelner Daten während 1 Versuchsjahr aufgeführt.

Die zahlreichen Untersuchungen und Beobachtungen führen zu folgenden Feststellungen:

a) Entkeimungswirkung

Die angeblich bessere Entkeimungswirkung gegenüber Chlor, war einer der Hauptgründe, welcher uns veranlaßte Chlordioxid zur Wasserentkeimung vorzuschlagen. Die in der Literatur mehrfach erwähnte bessere bakterizide Wirkung im Vergleich mit Chlor fanden wir bestätigt. Aus den Tabellen II ist ersichtlich, daß mit durchschnittlichen ClO_2-Konzentrationen von 0,19 mg/l gearbeitet wurde. Konzentrationen von dauernd 0,2—0,28 mg/l ClO_2/l sind nach unseren Versuchen die Werte, um eine absolut genügende Entkeimungswirkung zu erhalten, und zwar auch bei stärksten Besucherzahlen.

Ueber den Wirkungsmechanismus von ClO_2 auf Bakterien ist praktisch nichts bekannt. Man nimmt aber an, daß er anders verläuft als z. B. mit Chlor bzw. mit unterchloriger Säure.

Maßgebend für die bessere Entkeimungswirkung von ClO_2 gegenüber Cl_2 dürfte sicher seine bessere Oxydationswirkung sein. Das Oxydations-Normalpotential von ClO_2 ist höher als dasselbe von Cl_2, falls man von der Voraussetzung ausgeht, daß bei beiden Reaktionen die Reduktion bis zur Chloridstufe verläuft, gemäß

$$ClO_2 + 4\,H^+ + 5\,e^-_0 \rightarrow Cl^- + 2\,H_2O \quad E_0 = +1{,}95\ V$$
$$Cl_2 + 5\,e^-_0 \rightarrow 2\,Cl^- \quad E_0 = +1{,}36\ V$$

ist anzunehmen, daß ClO_2 noch auf reduzierende Substanzen einwirken kann, welche vom Cl_2 nicht mehr oxydiert werden.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß während der ganzen Versuchsperiode coliforme Keime praktisch nie festgestellt wurden und zwar weder im Ein- noch im Auslauf. Die gleiche Beobachtung machten wir auch, als wir versuchsweise mit stark herabgesetzten Chlordioxidkonzentrationen arbeiteten.

Tabelle 2 Extrem- und Durchschnittswerte der chemischen und

Bestimmungsdaten	Speisewasser (Durchschnittswerte)	Badewasser Höchstwerte	
		Einlauf	Auslauf
ClO_2 mg/l	—	0,39	0,16
D-Wert mg/l	—	4,35	9,57
pH	—	7,55	8,0
Gesamtoxydation ml N/10 $Na_2S_2O_3$/l	—	1,92	4,33
Chloride mg/l	18,8	123	131
Temperatur ° C	10,0	26,2	26,2
Karbonathärte ° fH	39,0	39,5	
Gesamthärte ° fH	41,0	40,0	
Resthärte ° fH	3,7	11,9	
Nitrate (NO_3') mg/l	3,0	3,3	
Nitrite (NO_2') mg/l	0,00	0,3	
Ammoniak ($NH_4^{\cdot}$) mg/l	0,02	2,38	
Eisen ($Fe^{\cdot\cdot}/Fe^{\cdot\cdot\cdot}$)	0,01	0,17	
Mangan ($Mn^{\cdot\cdot}$) mg/l	0,00	0,16	
Sauerstoff gel. mg/l	3,0	—	
O_2 nach 48 h mg/l	2,7	—	
Sauerstoffzehrung "	0,3	—	
Sauerstoffsättigung	25,0	—	
Freie CO_2 mg/l	65,0	—	
Aggressive CO_2 (Heyer)	0	—	
Phosphate gel. (PO_4''')	0,15	0,92	
$KMnO_4$-Verbr. mg/l	2,7	24,0	
Trockenrückstand mg/l	470	567	
Glührückstand mg/l	280	307	
Glühverlust mg/l	195	332	
Leitfähigkeit µS	740	—	
Gesamtkeimzahl in 1 ml Wasser	15	35 220	36 000
Coliforme Keime in 100 ml (Membranfilter)	0	17	20

bakteriologischen Untersuchungen. (Versuchsdauer 12 Monate.)

Badewasser					
Tiefstwerte		Durchschnittswerte			
Einlauf	Auslauf	Einlauf	Anzahl Analysen	Auslauf	Anzahl Analysen
0,07	0,01	0,19	152	0,06	285
0,29	0,20	2,37	152	3,00	285
7,2	7,0	7,34	152	7,43	285
0,23	0,14	1,19	152	1,38	285
24	21	69	152	66	285
20,0	18,8	24,3	257	24,7	271
16,0		25,2	24		
18,0		31,6	24		
0,0		6,4	24		
2,0		2,5	24		
0,0		0,04	24		
0,01		0,95	24		
0,00		0,03	24		
0,00		0,06	24		
—		—	—		
—		—	—		
—		—	—		
—		—	—		
—		—	—		
—		—	—		
0,11		0,37	24		
3,5		8,2	24		
321		431	24		
174		244	24		
138		187	24		
—		—	—		
0	22	522	152	6 320	284
0	0	0	152	0	284

Versuchsweise wurde die Desinfektionsanlage auch mehrmals bei vollem Badebetrieb ausgeschaltet um die Verkeimung zu beobachten, Wir stellten eindeutig fest, daß die Verkeimung nicht sprunghaft sondern sehr langsam anlief und in der Regel erst nach 12—18 Stunden. Bei einsetzender normaler Dosierung (0,2 bis 0,3 mg/l ClO_2) wurde die Keimzahl jedesmal nach kurzer Zeit auf einen normalen Pegel gebracht.

Chlordioxid ist also bedeutend stärker und auch länger wirksam im Wasser als z. B. Chlor.

Aus den Wochendurchschnitten (Tabelle III, Mitte Juni) ist ein entsprechender Versuch erkennbar.

Aus diesen Versuchen dürfte eindeutig ein Vorteil im Vergleich mit der üblichen Chlordesinfektion abgeleitet werden. Bei Badeanlagen mit Chlorgasentkeimung ist bekannt, daß die Verkeimung des Wassers mitunter derart ansteigt, daß eine sog. «Stoßchlorung», meistens während der Nachtzeit eingeschaltet werden muß um die Keimzahlen auf einen normalen Pegel zu bringen, d. h. um nachher mit erträglichen Chlormengen weiterfahren zu können. Die damit verbundenen Geruchsbelästigungen sind öfters sehr stark.

Während der ganzen Versuchsperiode konnten wir bei normaler Dosierung nie übermäßige Verkeimungen feststellen. Auch bei stärksten Besucherfrequenzen konnten mit den angegebenen Konzentrationen die Keimzahlen so unter Kontrolle gehalten werden, daß sie durchaus noch in die Richtlinien passen, welche von der hygienisch-bakteriologischen Kommission empfohlen werden.

Ergänzend sei noch erwähnt, daß in der Literatur mehrmals darauf hingewiesen wird, Chlordioxid sei nicht nur bakterizid sondern auch sehr stark virizid wirksam. Wir können uns zu diesen Fragen nicht äußern, da selbstverständlich keine entsprechenden Versuche unternommen werden konnten. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Aussagen dürfte allerdings auch sehr schwierig sein.

b) Algizide Wirksamkeit

In der Literatur wird weiter darauf hingewiesen, daß Chlordioxid algizid wirksam sei und zwar besser als z. B. Kupfersulfat. Wir verwendeten seit Eröffnung des Bades nie Kupfersulfat als Algizid und hatten praktisch nie mit übermäßigem Algenwuchs zu tun. Wohl bildeten sich zeitweise Algen, welche sich an unzugänglichen Stellen und Fugen festsetzten, nie konnte aber ein übermäßiger belästigender Algenwuchs beobachtet werden. Aus diesen Beobachtungen darf zweifellos geschlossen werden daß Chlordioxid eine gewisse algizide Wirksamkeit nicht abzusprechen ist.

Ob sie besser oder gleich ist wie bei Kupfersulfat bleibe dahingestellt. Bekanntlich hängt die Algenbildung in Badeanlagen von einer Summe der verschiedensten Faktoren ab, welche an dieser Stelle nicht erörtert werden sollen. Da von uns weder labormäßig noch im Großversuch diesbezügliche systematische Untersuchungen durchgeführt wurden, seien unsere Feststellungen auch mit allen Vorbehalten angeführt.

c) Flockung, Wassertrübungen

Zur Wasseraufbereitung wurden keine Flockungsmittel eingesetzt. An 278 aufeinanderfolgenden Beobachtungstagen war das Wasser an 227 Tagen vollständig klar und an 51 Tagen (17,2 %) trüb. Die festgestellten Trübungen variierten von einer schwachen Opaleszenz bis zu einer mittleren Trübung, wobei die tiefste Stelle im Bassin allerdings immer noch gut sichtbar war.

Die Trübungen entstanden durch Fehlmanipulationen bei der Filterbedienung, indem bei Rückspülungen kleine Mengen von Kieselgur ins Badewasser gelangten, dann durch Filterstörungen, weiter durch Einspeisung von Quellwasser, welches bei Regenfällen öfters kolloidal gelöste Mineralien mitführt und auch durch Störungen bei der unvermeidlichen temperaturbedingten Kalkausfällung. Das sehr harte Speisewasser muß von ca. 10 ° C auf die Badetemperatur von 24 ° C gebracht werden, wobei ein Teil der Karbonathärte ausfällt. Man gelangt bei diesem Vorgang manchmal in eine Art Gleichgewichtszustand, welcher sich dadurch anzeigt, daß das Wasser ganz leicht opalesziert. Sobald die entsprechende Kalkmenge ausfällt, tritt Klärung ein. Für die beiden zuletzt angeführten Trübungsursachen wäre der Einsatz von Flockungsmitteln von Vorteil.

Neben diesen Störungen, welche z. T. behoben werden konnten, fiel auf, daß das mit ClO_2 behandelte Wasser von auffallender Klarheit war.

d) Einfluß des pH

Gemäß allgemeinen Richtlinien wurde das pH durch Säurezusatz auf 7,3—7,4 gehalten. Dieser Wert scheint auf die Haut die günstigsten Empfindungen auszuüben. Versuchsweise wurde die Säurezufuhr abgestellt, wobei das pH auf 8 stieg. Auch bei diesem pH konnten wir weder in der bakteriziden Wirksamkeit noch im Prozeß irgendwelche Einflüsse feststellen. Prinzipiell könnte man also auch ohne pH-Regulierung arbeiten. Bei zu starkem Ansteigen des pH-Wertes dürfte aber die bakterizide Wirkung nachlassen und die Einwirkungen auf die Haut eher unangenehm werden.

e) Einflüsse auf die Sinnesorgane

Auffallend und außerordentlich wertvoll ist die Beobachtung, daß das beschriebene Verfahren vollkommen geruchlos arbeitet. Bei der mittleren Konzentration von 0,2 mg ClO_2/l und auch bei Versuchen mit der doppelten Konzentration also mit 0,4 mg ClO_2/l traten absolut keine Geruchsbelästigungen auf.

Unsere lang andauernden Beobachtungen führten auch zur Feststellung, daß Reizungen auf die Schleimhäute, z. B. auf die Augenbindehaut sehr selten waren und entsprechende Klagen äußerst selten einliefen. Aussagen von Schwimm- und Tauchvereinen bestätigten unsere Beobachtungen.

VI. Diskussion

Methodisch sind, wie bereits angegeben, 2 Herstellungsverfahren im Gebrauch. Die Entwicklung von ClO_2 aus Natriumchlorit und Chlor und das beschriebene Säureverfahren.

Beim ersterwähnten Verfahren muß bei durchlaufender ClO_2-Zugabe zum Badewasser in gewissen Abständen, zweckmäßigerweise während der Nachtstunden noch mit Chlorgas behandelt werden, um das angeblich rückgebildete bzw. angereicherte Natriumchlorit umzuwandeln. Eine Chloritrückbildung ist bei unseren Versuchen nie festgestellt worden und ist auch nicht denkbar. Chlorit kann nach unserer Auffassung bei den üblichen pH-Werten nicht rückgebildet werden, sondern gelangt lediglich bei unvollständiger Umsetzung, d. h. bei nicht 100%iger Ausbeute, als nicht umgesetztes Chlorit ins Badewasser. Auf recht unliebsame Art fanden wir für diese Ansicht eine Bestätigung, als beim ersten Versuchslauf nach einigen Tagen sich die Einstellungswerte bildeten, stieg der D-Wert noch unaufhaltsam weiter und zwar bei konstanter Treibwassermenge. Die Ueberprüfung aller funktionellen Teile der Anlage ergab, daß die Ausbeute im Entwicklungsgefäß kaum 80 % betrug. Nach Auswechseln der Kolonne hörte diese Erscheinung schlagartig auf und der D-Wert blieb seither dauernd auf einem minimalen Wert.

Ueber die Entstehung des verbleibenden, allerdings sehr kleinen D-Wertes, sind wir uns nicht vollends im klaren. Theoretisch wird angenommen, daß die Reduktion des ClO_2 im alkalischen Milieu bei der Chloritstufe stehen bleibt und erst im sauren Gebiet weiter zum Chlorid abläuft. Im stärker alkalischen Gebiet dürfte demnach auch der D-Wert ansteigen.

Großversuche zeigten hingegen, daß dies nicht der Fall war und bei einem pH-Wert von 8 der D-Wert nicht anstieg.

Denkbar wäre, daß bei der D-Titration noch andere Körper miterfaßt bzw. an der Potentialbildung beteiligt wären und der D-Wert somit nicht ganz als Chlorit berechnet werden dürfte. Mitspielen dürften hier die vollkommen unübersichtlichen Einflüsse von Abbau- bzw. Belastungsstoffen eines Badewassers wie Fette, Talge, Hautschuppen, Seifenreste, Haut- und Körperpflegemittel. Ein Teil dieser Verschmutzungsstoffe wird nicht filtriet, sondern gehen als ganz oder teilweise oxydierte organische Körper in Lösung. Ueber die Natur dieser Oxydations- bzw. Abbauprodukte ist nichts mit Sicherheit bekannt. Anzunehmen ist, daß sie die Analytik zu beeinflussen vermögen.

Damit sei hingewiesen auf eine gewisse Problematik bei der ganzen Badewasseruntersuchung.

Aus dem analytischen Teil geht hervor, daß in reinem Wasser z. B. die ABCD-Methode (Analysenmethodik 1) und die kolorimetrische Betriebsmethode (Analysenmethodik 4) allein und miteinander verglichen ausgezeichnete Werte ergeben und zwar für sehr kleine und auch relativ hohe Chlordioxid-Konzentrationen. Uebertragen auf belastetes Wasser treten mehr oder weniger starke Schwankungen auf (Tabelle 3).

Während die oberen Werte (Eintrittswerte) bei der potentiometrischen ClO_2-Bestimmung noch recht gut mit den eingesetzten Chemikalienmengen übereinstimmen, was rechnerisch ermittelt werden kann, zeigt Tabelle 3 doch, daß die kolorimetrische Bestimmungsmethode streut und somit noch nicht ganz befriedigt.

Es ist anzunehmen, daß bei anderen Entkeimungsverfahren die Verhältnisse nochmals anders sind.

Diskutabel dürfte der Vorschlag sein, wenn sich die Untersucher auf eine gemeinsame Analytik einigen könnten und sich die Untersuchungen im gleichen Rahmen wie beschrieben auch auf andere Desinfektionssysteme erstrecken würden, d. h. auf Badeanlagen, welche mit Chlorgas, Javellwasser und ClO_2 (Chlor/Chlorit) betrieben werden.

Zusammenfassung

1. Es wird über ein neues Badewasser-Entkeimungsverfahren mit Chlordioxid berichtet und auf die zwei möglichen Herstellungsverfahren hingewiesen.
2. Es werden die möglichen Reaktionsabläufe bei der ClO_2-Herstellung nach dem modifizierten Säureverfahren besprochen.
3. Die technischen Anlagen und der Herstellungsprozeß für ClO_2 werden kurz beschrieben.
4. Es werden Bestimmungsmethoden für ClO_2 angegeben und geprüft. Eine modifizierte Methode zur Bestimmung von ClO_2 neben Cl_2, Chlorit und Chloramin wird beschrieben und geprüft.
5. Es werden die Ergebnisse von systematischen, chemischen und bakteriologischen Badewasseruntersuchungen angegeben und besprochen.
6. Es wird darauf hingewiesen, daß eine Chloritrückbildung beim Säureverfahren nicht beobachtet wurde, Chlorit aber entsteht, wenn der Entwicklungsprozeß nicht richtig geführt wird.
7. Es wird auf eine gewisse Problematik bei der heutigen Badewasseranalytik hingewiesen.

Résumé

1. Il est question d'un nouveau procédé de désinfection d'eau de bain avec le dioxide de chlore et des deux possibilités de production de celui-ci.
2. On y parle des possibilités de réaction lors de la production du ClO_2 par le procédé chlorite/acide chlorhydrique.
3. On y trouve la déscription des installations techniques et l'opération de production du ClO_2.
4. Des méthodes de détermination pour ClO_2 y sont indiquées et examinées. Une méthode modifiée pour la détermination du ClO_2 avec Cl_2, chlorite et chloramine y est indiquée et examinée.
5. Des résultats d'analyses systématiques chimiques et bactériologiques sont indiqués et débatus.
6. Il est indiqué qu'un développement rétrograde de chlorite n'avait pas été observé lors du procédé chlorite/acide. Le chlorite se forme lorsque le processus de développement n'est pas correctement effectué.

7. Il est fait mention d'un certain doute existant actuellement dans l'analyse de l'eau de bain.

Summary

1. A new desinfection system for swimming-pools with chlorine-dioxide is described and it is refered to the two possible preparation methods.
2. The possible reactions in preparing ClO_2 by the modified acid method is discussed.
3. The technical installation and the preparation of ClO_2 are described.
4. Methods of analysing ClO_2 are described and examined. A modified method to determine ClO_2 beside Cl_2, chlorite and chloramine is described and examined.
5. The results of systematic chemical and bacteriological analyses of swimming-pool water are indicated and discussed.
6. It is reported that a retrogradation oft chlorite is not observed when employing the above mentioned acid method. Chlorite is formed when the processing is carried out correctly.
7. The problematic side of the swimming-pool water analysis is discussed.

Literatur

1. *Masschelin M.:* «Chimie et Industrie» 1/2 (1967).
2. *Berndt:* «Städtehygiene» 7 (1960).
   Berndt: «Städtehygiene» 11 (1960).
3. *Schaetzle:* «Chem. Rundschau» 18 (1965).
4. *Froehler:* «Wasser und Luft» 8/9 (1961).
5. *Meier-Erwert:* «Städtehygiene» 11 (1960).
6. *Karge:* Z. Analyt. Chem. Bd. 200, **1**, 1964 (S. 57—68).
7. *Haller J. F.:* USA Patent Nr. 2617715.
8. *Hodgen & Ingols:* Analyt. Chem. 27, **7**, 1224 (1954).
9. *Haller J. F. & Listek:* Analytic. Chem. 20, **7**, 1—2 (1948).
10. *Hettche:* Z. Hyg. **138**, 94—100 (1953).
11. *Post & Moore:* Analyt. Chem. **31**, 1972 (1959) und Z. Analyt. Chem. **176**, 295 (1960).
12. Private Mitteilung der Schweiz. Sodafabrik.
13. Schw. Pat. Nr. 3464 (1964), 12377 (1966).
14. *Schilling:* «Vom Wasser» XXII, 8, 95 (1956).
15. *Kurzmann:* «Wasser, Luft, Betrieb», Hft. 6, **147** (1958).
16. Werkschrift der *Degussa,* «Chlordioxid zur Trinkwasserbehandlung».
17. *Staehli:* Mont. Bull. SVGW, Nr. 10 (1962).
18. *Benarde, Israel:* Appl. Mineralog. 13, **5**, 776 (1965).
19. Chem. Z. 1952, S. 4829.
20. *Belchert/Nutte/Steffen:* Analyt. Chemist. 26, **4**, 772 (1954).
21. Z. Analyt. Chem. **144**, 205 (1954).
22. *Holluta/Unger:* «Vom Wasser» 1954.