

Messungen der Exhalation von Schwefelwasserstoff aus Schwefelwasserstoffwässern

Ein Beitrag zur Badeklimaforschung

Von

W. KOSMATH

Aus der naturwissenschaftlichen Abteilung des Bäderwissenschaftlichen Institutes
Baden bei Wien, Vorstand: Prof. Dr. K. HÖFLER

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 14. 12. 1942. Vorgelegt in der Sitzung am 17. 12. 1942)

1. Einleitung.

In dieser Arbeit wird *versucht*, die Exhalation von Schwefelwasserstoff aus der freien Oberfläche verschieden konzentrierter und temperierter Schwefelwasserstoffwässer in einem Konzentrationsbereich bis 100 mg/l , der demjenigen der natürlichen Schwefelwasserstoffquellen entspricht, im Temperaturbereich von 0° bis 100°C bei ruhiger und bewegter Oberfläche unter dem herrschenden Luftdruck direkt zu messen¹. Ferner besteht die Aufgabe dieser Arbeit darin, die Abhängigkeit der Schwefelwasserstoffexhalation von der Wasser- H_2S -Konzentration und der Wassertemperatur festzustellen und auch die Abhängigkeit der H_2S -Exhalation von der Bewegtheit der exhalierenden Oberfläche zu prüfen. Eine wertvolle Zusammenstellung unseres bisherigen Wissens über die Aufnahme und Abgabe von Gasen in bzw. aus Flüssigkeiten ist die erst kürzlich in der Zeitschrift „Der Balneologe“ [9 (1942) 145, 173] erschienene Arbeit E. WOLLMANN'S betitelt: „Aufnahme und Abgabe des Kohlendioxyds durch Wasser“. Aus dieser Arbeit ist in diesem Zusammenhang der Satz: „Die schwierigen Vorgänge der Gasaufnahme und Gasabgabe von Flüssigkeiten sind jedenfalls noch nicht einmal in grundsätzlicher Hinsicht eindeutig geklärt“, der treffend unser derzeitiges Wissen über diese Vorgänge kennzeichnet, besonders hervorzuheben.

Ist m der Zahlenwert der H_2S -Masse, die in z Zeiteinheiten aus f Flächeneinheiten bei gleichbleibender Wassertemperatur und gleichbleibender H_2S -Konzentration des Wassers von diesem ab-

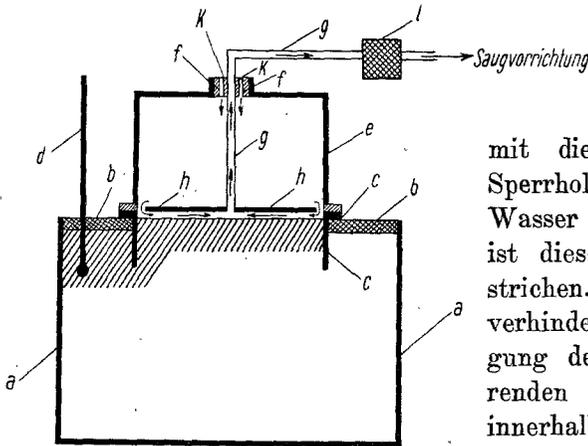
¹ Diese Messungen sind von anfangs Februar 1942 bis anfangs Mai 1942 durchgeführt worden.

gegeben wird, so besteht zwischen den Zahlenwerten der genannten Größen die Gleichung (1) $m = \varepsilon \cdot f \cdot z$. Diese Gleichung (1) besagt, daß die Größe ε , die den Namen „Exhalation“ führt, numerisch der H_2S -Masse gleich ist, die in der Zeiteinheit aus der Flächeneinheit ausgeschieden wird, oder anders ausgedrückt, daß ε durch die H_2S -Masse gemessen wird, die von der Flächeneinheit in der Zeiteinheit exhaliiert wird.

H_2S -Exhalationsmessungen sind badeklimatisch von Bedeutung, weil man dadurch einen quantitativen Beitrag zur Erklärung der in den Badeklimaten der Heilbäder mit Schwefelwasserstoffquellen festgestellten Luftschwefelwasserstoffkonzentrationen aus den H_2S -Konzentrationen der Heilwässer erhält.

2. Methode.

Ein zylindrisches emailliertes Gefäß *a* (Durchmesser: 21 cm, Höhe: 20 cm, Inhalt: 6,3 l) ist oben mit einem Sperrholzdeckel *b* mittels Picein wasserdicht abgedeckt (Fig. 1). In die mittlere kreisförmige Öffnung dieses Deckels *b* ist ebenfalls mit Picein



Apparatur zur Messung der
 H_2S -Exhalation

Fig. 1.

der Exhalationsmessung wird das Meßgefäß *a* mit destilliertem Wasser zunächst fast vollgefüllt. Dieses wird dann auf die gewünschte Versuchstemperatur erwärmt, die an dem durch eine Öffnung im Sperrholzdeckel *b* in das Meßwasser hineinragenden Thermometer *d* abgelesen wird. Hierauf wird zu dem Meßwasser im Gefäß *a*, um ein Schwefelwasserstoffwasser (H_2S -

der Glaseinsatz *c* mit einer lichten Weite von 14,5 cm eingekittet. Damit die Innenseite der Sperrholzdeckels *b* durch Wasser unbenetzbar wird, ist diese mit Picein bestrichen. Der Glaseinsatz *c* verhindert eine Verunreinigung der freien exhalierenden Wasseroberfläche innerhalb des Glaseinsatzes *c* durch ölige Substanzen, die bei hohen Wassertemperaturen vom Picein ausgeschieden werden. Vor

Wasser 1) der gewünschten H_2S -Konzentration aus dem Bereich bis 100 mg/l zu erhalten, ein entsprechendes Volumen eines stark konzentrierten H_2S -Wassers (H_2S -Wasser 2), das für jeden Versuch frisch hergestellt werden muß, zugesetzt und dieses mit einem Glasstab verrührt, um eine gleichmäßige Verteilung des H_2S im Wasser des Meßgefäßes *a* herzustellen. Dann wird noch destilliertes Wasser bis zur Einstellung der freien horizontalen Wasseroberfläche innerhalb des Glaseinsatzes *c* in die an der Innenseite desselben angebrachte Markierung hinzugegossen, bzw. eine entsprechende Wassermenge aus dem Meßgefäß bis zur Marke abpipettiert. Während der Vorbereitung des H_2S -Wassers 1 sinkt die Wassertemperatur im Meßgefäß *a* ein wenig. Daher muß abermals bis zur Untersuchungstemperatur erwärmt werden. Dann wird das H_2S -Wasser 1 im Meßgefäß vor der Messung der Exhalation abermals gründlich durchgerührt.

Das H_2S -Wasser 2, mit dem das H_2S -Wasser 1 erzeugt wird, erhält man dadurch, daß man H_2S , das in einem kleinen Kipp-Apparat durch Einwirkung von Salzsäure auf Schwefeleisen entsteht, durch destilliertes Wasser, das in einer Waschflasche aufgefangen ist, ungefähr eine Viertelstunde lang langsam hindurchströmen läßt. Mit diesem H_2S -Wasser 2 wird dann eine automatische Füllbürette gefüllt und hierauf in bekannter Weise die H_2S -Konzentration dieses Schwefelwasserstoffwassers festgestellt. Dazu werden zu einer überschüssigen, mit Salzsäure etwas angesäuerten Jodlösung, die in etwa 100 cm^3 destilliertem Wasser aufgenommen ist und aus einer $n/10$ Jodlösung gewonnen wird, 10 cm^3 H_2S -Wasser 2 aus der Füllbürette zufließen gelassen, und zwar derart, daß dieses unterhalb der freien Oberfläche der überschüssigen Jodlösung in einem Becherglas zufließt. Dies wird so erreicht, daß man die äußere Mündung des Hahnes der Füllbürette vor dem Öffnen desselben unterhalb der freien Oberfläche der Jodlösung einstellt. Durch diese Vorsichtsmaßregel wird ein Entweichen von H_2S aus der zu untersuchenden Wasserprobe hintangehalten. Hierauf wird nach Zusatz von Stärkelösung mit einer $n/10$ Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung rücktitriert. Nun kann man aus diesem Konzentrationswert die Anzahl der Kubikzentimeter berechnen, die man dem Meßwasser zur Herstellung des H_2S -Wassers 1 zusetzen muß, um darin ungefähr die gewählte H_2S -Konzentration zu erhalten. Soll z. B. die H_2S -Konzentration im Meßwasser (dem H_2S -Wasser 1) 20 mg/l betragen und hat man festgestellt, daß die Konzentration des kon-

zentrierten H_2S -Wassers 2 zufällig gerade 2 mg/cm^3 beträgt, so müssen 1 Liter Meßwasser 10 cm^3 und daher den $6\cdot3$ Litern im Meßgefäß a $6\cdot3 \times 10$ also 63 cm^3 H_2S -Wasser 2 zugesetzt werden. Diese 63 cm^3 werden dann aus der Füllbürette in ein Becherglas derart abgefüllt, daß man, um ein Entweichen von H_2S während der Abfüllung zu vermeiden, das Becherglas vom Boden aus füllt, indem man die äußere Mündung des Bürettenhahnes fast bis zum Boden des Becherglases einstellt. Aus diesem Becherglas wird dann das H_2S -Wasser 2 dem Meßwasser zur Herstellung des H_2S -Wassers 1 rasch zugegeben.

Nach der zuvor erwähnten letzten Durchrührung des H_2S -Wassers 1 wird abgewartet, bis dieses vollkommen zur Ruhe gekommen ist. Dann wird erst mit der Exhalationsmessung begonnen: Zu diesem Zweck wird auf dem Glaseinsatz c des Meßgefäßes a die Glasglocke e aufgesetzt. Durch den Gummistopfen f führt das Glasrohr g , an dessen unterem inneren Ende die Glas-scheibe h angekittet ist. Der Gummistopfen f besitzt seitlich mehrere Bohrungen k . Das Glasrohr g ist an seinem äußeren Ende mit einem GEISSLERSchen Absorptionsgefäß 1 verbunden, das mit 15 cm^3 einer 10%igen NaOH -Lösung gefüllt ist. Daran schließt sich die Saugvorrichtung, die bei den Luftschwefelwasserstoffmessungen in *Baden bei Wien*, *Bad Wiessee* und *Bad Deutsch-Altenburg* benützt worden ist.

Gleich nach dem Aufsetzen der Glasglocke e wird die Saugvorrichtung betätigt und die Sauggeschwindigkeit auf $0\cdot2 \text{ l/min}$ eingestellt. Der Saugversuch dauert 20 Minuten. Während des Saugens strömt Zimmerluft durch die seitlichen Öffnungen k des Gummistopfens f in das Innere der Glasglocke e und dann entsprechend den in der Fig. 1 eingezeichneten Pfeilen über den Rand der Glasscheibe h radial über die exhalierte Wasseroberfläche von $1\cdot65 \text{ dm}^2$ hinweg und nimmt dabei das exhalierte H_2S mit, das dann weiter durch das Rohr g in das Absorptionsgefäß 1 geführt wird. Dort wird es chemisch bei der Sauggeschwindigkeit von $0\cdot2 \text{ l/min}$ vollständig absorbiert. Bei dieser geringen Sauggeschwindigkeit ist eine Saugwirkung der Luftströmung auf die exhalierte Oberfläche nicht zu befürchten.

Die Zimmerluft, die in den Exhalationsapparat einströmt, muß frei von H_2S sein. Daher wird vor Beginn der Exhalationsmessung der Arbeitsraum, in dem der Apparat, vor mechanischen Erschütterungen möglichst geschützt, aufgestellt ist, gründlichst gelüftet. Alle Manipulationen, bei denen ein Entweichen von H_2S

möglich ist, werden in abliegenden Nebenräumen bzw. im Freien weit abseits von den Fenstern dieses Arbeitsraumes durchgeführt. Damit während des Saugens bei höheren Versuchstemperaturen eine Kondensation von Wasserdampf an der Glasscheibe *h* usw. möglichst hintangehalten wird, ist der Glasglocke in einem Thermostaten jeweils eine Temperatur gegeben worden, die ungefähr 10°C höher als die Versuchstemperatur des Meßwassers war. Überdies war die Glasglocke außen thermisch durch einen Holzwoollmantel vor einer allzu raschen Abkühlung geschützt. Es hat sich übrigens gezeigt, daß durch eine Kondensation von Wasserdampf an den Innenwänden der Apparatur der titrimetrische Effekt der NaOH-Lösung des Absorptionsgefäßes nicht merklich erniedrigt wird, was durch Parallelversuche mit vorgewärmten Glasglocken und Glasglocken von Zimmertemperatur mehrmals experimentell festgestellt werden konnte.

Daß eine vollständige Absorption des H_2S in der NaOH-Lösung bei der verwendeten Sauggeschwindigkeit von 0.2 l/min. eintritt, konnte durch Versuche mit zwei in Serie geschalteten gefüllten Absorptionsgefäßes erwiesen werden. Im zweiten Absorptionsgefäß konnte kein Titrationseffekt festgestellt werden. Die Einrichtung der Glasglocke *e* entspricht dem Exhalationsapparat, den seinerzeit JOLY und SMYTH und der Verfasser zur Messung der Exhalation der Radiumemanation aus dem Erdboden benützt haben.

Bei höheren Versuchstemperaturen kann die Wassertemperatur durch entsprechende Regulierung eines Gasbrenners während des Saugens zeitlich bis auf $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden.

Nach Beendigung des Saugversuches wird die NaOH-Lösung aus dem Absorptionsgefäß 1 einer überschüssigen mit Salzsäure angesäuerten Jodlösung, die aus einer $n/10$ bzw. $n/100$ Jodlösung je nach dem zu erwartenden Effekt, hergestellt wird, unter ständigem Umrühren zufließen gelassen. Dann wird unter Zusatz von Stärkelösung als Indikator mit einer $n/10$ oder $n/100$ Natriumthiosulfatlösung rüchtitriert. Die überschüssige Jodlösung wird erzeugt, indem man eine entsprechende Anzahl von Kubikzentimetern der genannten Jodlösungen 50 cm^3 destilliertes Wasser in einem Becherglas zusetzt und dann 6 cm^3 Salzsäure (verdünnt im Verhältnis 1:1) zugibt. Unter diesen Bedingungen führt die beim Zugießen der NaOH-Lösung in der überschüssigen angesäuerten Jodlösung frei werdende Reaktionswärme nur zu einer

unbedenklichen Temperaturerhöhung des Flüssigkeitsgemisches von 1° bis 2° C.

Nach Beendigung des Saugversuches wird sofort der H_2S -Gehalt des Meßwassers (des H_2S -Wassers 1) nach dem gleichen Verfahren, wie es für das konzentrierte H_2S -Wasser 2 oben beschrieben worden ist, bestimmt. Zur Entnahme der Wasserprobe

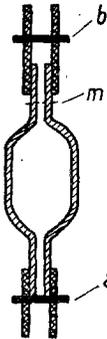


Fig. 2.

aus dem Meßgefäß *a* wird in das H_2S -Wasser 1 ein pipettenähnlich gestaltetes Glasgefäß (Inhalt: 50 oder 100 cm^3) bis zur Marke *m* (Fig. 2) langsam nach vorheriger Entfernung des Quetschhahnes *a* eingesenkt. Hierauf wird das äußere obere Ende dieses Entnahmegerätes mit dem Quetschhahn *b* verschlossen, das gefüllte Glasgefäß aus dem Meßwasser langsam herausgezogen und nun der Quetschhahn *a* unten angesetzt. Bei Versuchstemperaturen oberhalb 20° C wird dann dieses mit der Wasserprobe gefüllte Gefäß im Wasserleitungsstrahl bei geöffnetem Quetschhahn *b* abgekühlt. Dann wird der Hahn *b* verschlossen, der Quetschhahn *a* samt dem dazugehörigen Schlauchstück abgenommen, hierauf bei geöffnetem Quetschhahn *b* diese Wasserprobe einer überschüssigen Jodlösung zufließen gelassen und dann in bekannter Weise weiter behandelt.

Die Berechnung der Exhalation erfolgt mit Hilfe der Gleichung (2) $\varepsilon = \frac{m}{f \cdot z}$ in der man für die darin enthaltenen Größen *m*, *f* und *z* die beobachteten Zahlenwerte einsetzt. Das *m* findet man aus der Titration der NaOH-Lösung, für *z* hat man den Wert 20, wenn man die Zeit in Minuten, und für *f* den Wert 1,65 einzusetzen, wenn man die Fläche in dm^2 mißt, wie dies in der vorliegenden Arbeit geschieht. Die H_2S -Masse *m* wird in *mg* und die Konzentration in *mg/l* angegeben. So erhält man die Exhalation in $mg/dm^2 \cdot min.$ ausgedrückt; so wird also hier ε durch die Anzahl der Milligramm H_2S , die in einer Minute aus einem Quadratdezimeter ausgeatmet wird, gemessen.

Die mittels des vorliegenden Verfahrens über eine Saugzeit von 20 Minuten gewonnenen Durchschnittswerte der Exhalation werden dem Mittelpunkt der Saugzeit, also dem Zeitpunkt 10 Minuten nach Beginn des Saugversuches, zugeordnet. Die dem Saugversuch unmittelbar folgenden Wasser- H_2S -Gehaltsbestimmungen sind ebenfalls diesem Zeitpunkt zuzuordnen. Doch müssen zuvor diese Meßresultate korrigiert werden, da infolge der Exhalation

Die mittels des vorliegenden Verfahrens über eine Saugzeit von 20 Minuten gewonnenen Durchschnittswerte der Exhalation werden dem Mittelpunkt der Saugzeit, also dem Zeitpunkt 10 Minuten nach Beginn des Saugversuches, zugeordnet. Die dem Saugversuch unmittelbar folgenden Wasser- H_2S -Gehaltsbestimmungen sind ebenfalls diesem Zeitpunkt zuzuordnen. Doch müssen zuvor diese Meßresultate korrigiert werden, da infolge der Exhalation

des H_2S sich die Wasser- H_2S -Konzentration im Meßgefäß zeitlich während des Saugversuches vor allem bei Wassertemperaturen über $50^\circ C$ ändert. Um diesen Konzentrationsabfall in der Apparatur während der Exhalationsmessung innerhalb von 20 Minuten verhältnismäßig gering zu halten, ist das Volumen des Meßgefäßes mit 6,3 l absichtlich verhältnismäßig groß gewählt. Bis $50^\circ C$ liegt der prozentuelle Konzentrationsabfall unter 2%, dann steigt er bis $90^\circ C$ auf 9% an. In der Tabelle 1 sind die prozentualen Wasser- H_2S -Konzentrationsverluste abgerundet für eine Saugdauer von 20 Minuten vermerkt.

Tabelle 1.

Wassertemperatur in $^\circ C$	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Konzentrationsverlust in %	0,5	0,7	1,0	1,3	2,0	3,0	4,2	6,0	9,0

Es wird näherungsweise ein linearer zeitlicher Konzentrationsabfall im Meßwasser (H_2S -Wasser 1) der Meßapparatur angesetzt. Der Konzentrationswert 10 Minuten nach Beginn des Saugversuches wird berechnet, indem man die mittels Titration festgestellte H_2S -Masse, die während des Saugversuches von 20 Minuten ausgeschieden wird, zunächst durch 20 dividiert. So erhält man den H_2S -Verlust aus dem Meßwasser in einer Minute. Dividiert man nun diese Zahl durch die Anzahl der Liter Meßwasser, also durch 6,3, so findet man den Konzentrationsverlust an H_2S in einer Minute. Multipliziert man nun diesen Wert mit der Anzahl der Minuten vom Zeitpunkt 10 Minuten nach Beginn des Saugens bis zum Zeitpunkt, in dem die Wasserprobe aus dem Meßwasser nach Beendigung des Saugversuches zur H_2S -Gehaltmessung desselben entnommen wird, und addiert dann diesen Wert zu dem gemessenen Konzentrationswert hinzu, so erhält man den gesuchten Konzentrationswert im Mittelpunkt der Saugzeit.

Zur ersten orientierenden experimentellen Prüfung der Abhängigkeit der H_2S -Exhalation von der Bewegtheit der exhaliierenden Oberfläche sind an der Unterseite der Glasscheibe *h* (Fig. 1) diametral einander gegenüber kleine Schaufeln angebracht und weiterhin ist die Apparatur dazu derart abgeändert worden, daß der Teil der Glasglocke *e*, bestehend aus der Scheibe *h* mit den Schaufeln und dem Glasrohr *g*, mittels der Hand während einer Saugzeit von 5 Minuten im Sinn und im Gegensinn des Uhrzeigers mit einer Amplitude von 90° pendelartig hin und her gedreht werden konnte.

Da bei der Füllung der Badewanne das in der Badewanne aufgefangene Heilwasser durch den einströmenden Wasserstrahl im allgemeinen stark durchmischt wird, die Durchmischung während des Besteigens der Wanne durch den Badegast fortgesetzt und auch während des Badens nicht ganz eingestellt wird, weil sich der Badegast trotz der in den Heilbädern mit Schwefelwasserstoffquellen geübten Badevorschrift, sich während des Wasserbades möglichst ruhig zu verhalten, dennoch unwillkürlich bewegt, wird diese Tatsache bei den vorliegenden Exhalationsmessungen, die vom Standpunkt der Badeklimaforschung aus durchgeführt werden, dadurch nachgeahmt, daß das Meßwasser (das H_2S -Wasser 1) vor jedem Saugversuch gründlich durchgerührt wird.

Ferner wird angenommen, daß sich innerhalb der Saugzeit von 20 Minuten kein vertikales H_2S -Konzentrationsgefälle im Meßwasser ausbildet und ebensowenig sich ein solches im Badewasser während des Badens einstellen kann, weil sich der Badende im Badewasser bewegt. Zwischen dem Badewasser und dem darüberliegenden Luftraum besteht ein Temperatursprung von einer Wassertemperatur von im allgemeinen $36^\circ C$ auf eine Lufttemperatur von $28^\circ C$ unmittelbar über dem Badewasser. Durch die dadurch entstehenden Wärmeströmungen, durch das Atmen und die Bewegungen des Badegastes, dürfte die Luftschicht unmittelbar über dem Badewasser während des Badens einer mehr oder minder starken Ventilation unterworfen sein. Ihr ist die schwache Luftströmung über die exhalierende Oberfläche des Meßwassers im Versuch nachgebildet.

In den Baderäumen der Heilbäder *Baden bei Wien*, *Bad Deutsch-Altenburg* und *Bad Wiessee* sind in der Luft 10 cm über dem Badewasser während des Badens Luftschwefelwasserstoffkonzentrationen von 6 γ/l bis 50 γ/l im Mittel festgestellt. Diesen Werten stehen die Wasser- H_2S -Konzentrationen von ca. 4 mg/l bzw. 77 mg/l gegenüber. Somit sind die Luft- H_2S -Konzentrationen in den angeführten Bädern gegenüber den Wasser- H_2S -Konzentrationen derart gering, daß man in erster Annäherung jene hinsichtlich der Exhalation vernachlässigen darf. Und daher dürfte man dazu berechtigt sein, beim Laboratoriumsversuch H_2S -freie Luft über die exhalierende Oberfläche strömen zu lassen.

Vor allem aus der Tatsache, daß beim Versuch die exhalierende Oberfläche durch die Glasglocke *e* abgedeckt ist, geht hervor, daß die vorliegende Versuchsanordnung nur Durchschnitts-

werte liefern kann, die man als mehr oder minder gute Annäherungen an die Wirklichkeit ansprechen darf. Weitere Versuche mit prinzipiell verschiedenen Versuchsanordnungen könnten vielleicht zur Erfassung des Annäherungsgrades der hier gefundenen Meßergebnisse an die Wirklichkeit führen.

Schwefelwasserstoffwässer sind, wenn sie der Luft exponiert werden, leicht zersetzlich. Bei längerem Stehen in offenen Gefäßen werden H_2S -Wässer infolge Oxydation des H_2S durch den Luftsauerstoff zu elementarem, fein verteiltem Schwefel milchig trüb. Die Geschwindigkeit des Zersetzungs Vorganges von Schwefelwasserstoffwässern ist von der H_2S -Konzentration und der Wassertemperatur abhängig. Daher sind bei den vorliegenden Versuchen stets frisch hergestellte Schwefelwasserstoffwässer verwendet und diese nicht allzulange der Luft ausgesetzt worden. Aus diesen Gründen schien es vorteilhaft, die H_2S -Exhalation direkt zu messen und nicht indirekt, etwa dadurch, daß man das Abklingen der Wasser- H_2S -Konzentration in verschieden temperierten und konzentrierten Schwefelwasserstoffwässern über längere Zeitstrecken beobachtet, um dann daraus die Exhalation zu berechnen.

3. Experimenteller Teil.

a) Die Abhängigkeit der H_2S -Exhalation von der Wasser- H_2S -Konzentration.

In den Tabellen 2 u. 3 sind die Ergebnisse der H_2S -Exhalationsmessungen aus einer ruhigen freien Oberfläche vermerkt. Bei jedem der angeführten Temperaturpunkte sind je 10 Messungen mit verschiedenen konzentrierten H_2S -Wässern im Konzentrations-

Tabelle 2.

Temperatur in °C	Gleichungen	c
10	$\epsilon = 1'0 \cdot 10^{-3} k$	$1'0 \cdot 10^{-3}$
22	$\epsilon = 1'4 \cdot 10^{-3} k$	$1'4 \cdot 10^{-3}$
36	$\epsilon = 2'2 \cdot 10^{-3} k$	$2'2 \cdot 10^{-3}$
51	$\epsilon = 3'8 \cdot 10^{-3} k$	$3'8 \cdot 10^{-3}$
66	$\epsilon = 6'9 \cdot 10^{-3} k$	$6'9 \cdot 10^{-3}$
81	$\epsilon = 12'4 \cdot 10^{-3} k$	$12'4 \cdot 10^{-3}$
91	$\epsilon = 17'4 \cdot 10^{-3} k$	$17'4 \cdot 10^{-3}$

$\epsilon \rightarrow H_2S$ -Exhalation in $mg/dm^2 \cdot min.$

$k \rightarrow$ Wasser- H_2S -Konzentration in $mg/l.$

$c \rightarrow H_2S$ -Exhalationskoeffizient in $dm/min.$

10° C			22° C			36° C			51° C		
<i>k</i>	ε	<i>c</i>									
12'5	12'9	1'03	7'5	10'7	1'42	5'2	11'5	2'22	8'3	31	3'8
20'3	20'5	1'01	15'2	20'7	1'36	12'7	27'0	2'13	16'5	61	3'7
25'4	24'7	0'97	21'3	30'0	1'40	19'3	43'3	2'25	25'3	102	4'0
38'3	37'6	0'98	30'4	43'5	1'43	25'2	57'5	2'28	31'4	114	3'6
45'6	45'6	1'00	40'2	55'5	1'38	31'4	67'3	2'13	43'2	160	3'7
52'4	54'0	1'03	48'0	66'0	1'37	42'8	93'0	2'17	52'3	203	3'9
63'0	64'3	1'02	53'4	77'0	1'44	50'5	115'0	2'28	64'7	265	4'1
72'3	70'5	0'97	61'5	85'0	1'38	57'7	126'0	2'18	78'4	298	3'8
84'5	87'0	1'03	75'3	107'5	1'42	63'8	145'0	2'27	82'3	338	4'1
91'0	92'0	1'01	95'0	130'0	1'36	74'3	168'0	2'25	93'4	347	3'7
Mittel	. . .	1'0			1'4			2'2			3'8

k → Wasser-H₂S-Konzentration in mg/l.

ε → H₂S-Exhalation in 10⁻³ mg/dm² · min.

c → Exhalationskoeffizient in 10⁻³ dm/min.

$$c = \frac{\varepsilon}{k}$$

bereich bis 100 mg/l durchgeführt worden. Es hat sich gezeigt, daß die H₂S-Exhalation in jedem Temperaturpunkt zwischen 0° C und 100° C im angegebenen Konzentrationsbereich proportional der Wasser-H₂S-Konzentration ist (Tabelle 3). Daher besteht für jede Wassertemperatur eine Gleichung (3) von der Form $\varepsilon = c \cdot k$, worin ε den Zahlenwert der Exhalation und *k* den Zahlenwert der dazugehörigen Wasser-H₂S-Konzentration bedeuten. Setzt man in der Gleichung (3) *k* = 1, dann geht diese Gleichung in die Gleichung (4) $\varepsilon = c$ über. Dies besagt, daß die Größe *c* durch die Exhalation gemessen wird, die einer Wasser-H₂S-Konzentration *k* = 1, also hier von 1 mg/l entsprechen würde. Der Zahlenwert von *c* ist abhängig von der Wahl der Einheiten für ε und *k*. In dieser Arbeit wird ε in mg/dm² · min. und *k* in mg/l bzw. mg/dm³ ausgedrückt. Das *c* wird somit in dm/min. gemessen. Das PERMANSCHE Gesetz über die Proportionalität der Exhalation eines Gases aus einer Flüssigkeit mit der Konzentration dieses Gases in der Flüssigkeit gilt also auch für die Exhalation von Schwefelwasserstoff aus „reinen Schwefelwasserstoffwässern“ in einem H₂S-Konzentrationsbereich bis 100 mg/l unter den vorliegenden Versuchsbedingungen².

² Das PERMANSCHE Gesetz in der allgemeinen Fassung C. WAGNERS lautet: „Die Zahl der Molekeln des gelösten Stoffes, die je Zeiteinheit aus der Gasphase

belle 3.

66° C			81° C			91° C		
<i>k</i>	<i>ε</i>	<i>c</i>	<i>k</i>	<i>ε</i>	<i>c</i>	<i>k</i>	<i>ε</i>	<i>c</i>
11'3	75	6'6	9'1	109	12'0	7'1	126	17'8
17'5	124	7'0	16'3	203	12'4	16'8	290	17'2
23'6	170	7'2	22'5	275	12'2	21'3	358	16'8
29'5	198	6'7	31'5	377	12'0	30'5	530	17'3
37'8	267	7'1	42'4	548	12'9	38'2	687	18'0
45'3	300	6'6	53'2	670	12'6	46'5	809	17'2
54'2	370	6'8	64'2	775	12'1	54'3	945	17'4
62'5	450	7'2	75'1	963	12'8	61'2	1020	16'7
70'3	470	6'7	86'3	1030	11'9	78'4	1380	17'6
86'2	601	7'0	91'0	1150	12'6	85'0	1510	17'8
6'9			12'4			17'4		

*b) Die Abhängigkeit des H₂S-Exhalationskoeffizienten *c* von der Wassertemperatur *t*.*

Aus der Spalte *c* der Tabelle 2 sieht man, daß die Zahlenwerte von *c*, des sogenannten „H₂S-Exhalationskoeffizienten aus Wasser“ mit zunehmender Wassertemperatur *t* rasch ansteigen. Bei 36° C ist der Exhalationskoeffizient *c* ungefähr doppelt so groß wie bei 10° C, bei 51° C fast viermal, bei 81° C zwölfmal und bei 91° C ungefähr siebzehnmals größer als bei 10° C.

In Fig. 3 ist der Verlauf der Funktionen α , α' , $q \cdot 10^4$, p und des Exhalationskoeffizienten *c* als Funktionen der Wassertemperatur *t* dargestellt. Dazu sind die Tabellen der Arbeit WOLLMANN'S „Aufnahme und Abgabe des Kohlendioxyds durch Wasser“ benützt worden, in denen der „BUNSENSche Absorptionskoeffizient“ α , die „OSTWALDSche Löslichkeit“ α' , die Größe $q \cdot 10^4$ für H₂S in Wasser und der Dampfdruck p des Wassers in der Abhängigkeit von der Wassertemperatur *t* enthalten sind. An der linken Ordinatenachse beziehen sich die Zahlen 1000, 2000, 3000 usw. auf die Größe $q \cdot 10^4$, die angibt, wieviel mg H₂S bei der Wassertemperatur *t* in einem kg destillierten Wassers bei einem Gesamtdruck von 760 mm Hg bis zur Sättigung aufgenommen werden können, und die Zahlen 1, 2, 3 usw. auf den „BUNSENSchen Absorptionskoeffizienten“ α und die „OSTWALDSche Löslichkeit“ α' .

in die Lösung übergehen, ist proportional dessen Konzentration in der Gasphase, während die Zahl der Molekeln des gelösten Stoffes, die je Zeiteinheit aus der Lösung in die Gasphase übergehen, proportional dessen Konzentration in der Lösung ist.“

Die Zahlen an der rechten Ordinatenachse 1, 2, 3 usw. beziehen sich auf den Exhalationskoeffizienten c , wobei $1 \cdot 10^{-8} \text{ dm/min}$. als Einheit gewählt ist, und die Zahlen 100, 200, 300 usw. auf den Dampfdruck p des Wassers, ausgedrückt in mm Hg .

Zunächst ist auffallend, daß die Dampfdruckkurve p des Wassers der Temperaturkurve des Exhalationskoeffizienten c sehr ähnelt. Beide Größen steigen mit der Wasser-

temperatur rasch an. Entgegengesetzt verhalten sich die Größen α, α' und $q \cdot 10^4$, die mit zunehmender Wassertemperatur t rasch absinken. Ein mathematisch formulierbarer Zusammenhang zwischen den Größen $c, \alpha, \alpha', q \cdot 10^4, p$ und t konnte nicht erkannt werden.

In der Tab. 4 sind die mittleren Zuwächse bzw. Abfälle pro Grad Celsius von $\alpha, \alpha', q \cdot 10^4, p$ und c nämlich $\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}, \frac{\Delta \alpha'}{\Delta t}, \frac{\Delta q \cdot 10^4}{\Delta t}, \frac{\Delta p}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ eingetragen, worin $\frac{\Delta q \cdot 10^4}{\Delta t}$ in $\frac{\text{mg}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$, $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ in $\frac{\text{mm Hg}}{^\circ\text{C}}$ und $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ in $10^{-8} \frac{\text{dm}}{\text{min} \cdot ^\circ\text{C}}$ ausgedrückt sind.

In Fig. 4 sind diese Werte graphisch dargestellt und dem Mittelpunkt der entsprechenden Temperaturintervalle zugeordnet. Auf der positiven Ordinatenachse gehören die Zahlen 0,1, 0,2, 0,3 usw.

zur Größe $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ und die Zahlen 2, 4, 6 usw. zur Größe $\frac{\Delta p}{\Delta t}$. Auf der negativen Ordinatenachse gehören die Zahlen 0,01, 0,02, 0,03 usw. zu den Größen $\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta \alpha'}{\Delta t}$, die Zahlen 50, 100, 150

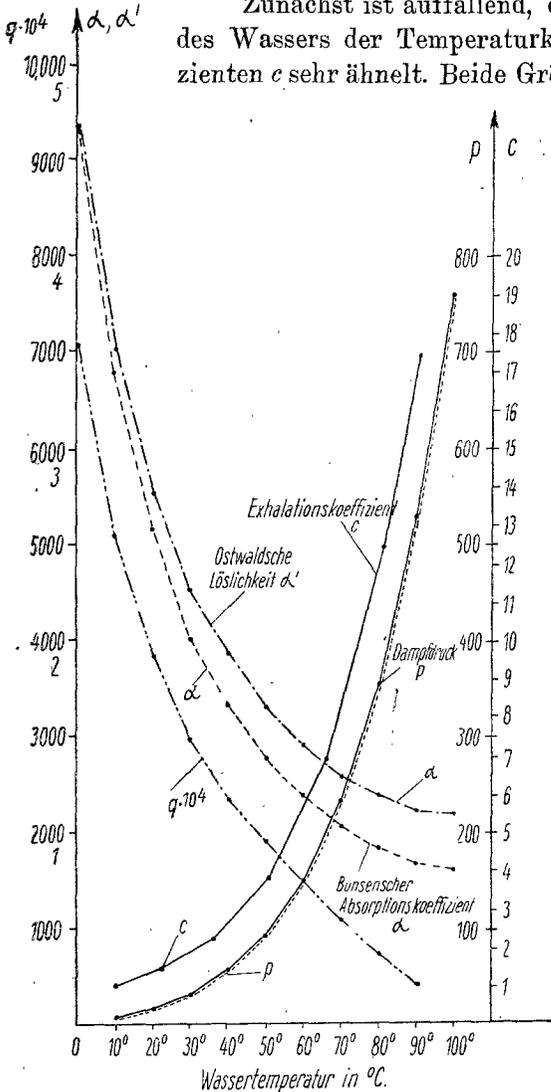


Fig. 3.

und 200 zu $\frac{\Delta q \cdot 10^4}{\Delta t}$. Daraus erkennt man, daß die Zuwüchse der Größen c und p pro Grad Celsius $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ mit zunehmender Wassertemperatur t stark ansteigen, dagegen die absoluten Beträge der Abfälle der Größen α , α' und $q \cdot 10^4$ pro Grad Celsius $\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$, $\frac{\Delta \alpha'}{\Delta t}$ und $\frac{\Delta q \cdot 10^4}{\Delta t}$ mit zunehmender Wassertemperatur t schnell abklingen.

So ist z. B. $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ zwischen 30° und 40°C ungefähr 2mal, zwischen 60° und 70°C fast 9mal und zwischen 80° und 90°C fast 17mal größer als im Temperaturintervall zwischen 10° und 20°C . $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ ist z. B. zwischen 30° und 40°C 3mal, zwischen 60° und 70°C ungefähr 10mal und zwischen 80° und 90°C ungefähr 15mal größer als zwischen 10° und 20°C . Bei der Größe $\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$ dagegen beträgt der absolute Betrag zwischen 30° und 40°C $\frac{1}{2}$, zwischen 60° und 70°C fast $\frac{1}{5}$ und zwischen 80° und 90°C fast $\frac{1}{12}$ des Wertes zwischen 10° und 20°C . Ungefähr gleich liegen die Verhältnisse bei der Größe $\frac{\Delta \alpha'}{\Delta t}$. Bei der Größe $\frac{\Delta q \cdot 10^4}{\Delta t}$ ist festzustellen, daß der absolute Wert zwischen 30° und 40°C ungefähr $\frac{1}{2}$, zwischen 60° und 70°C ungefähr $\frac{1}{3}$ des Wertes zwischen 10° und 20°C ist.

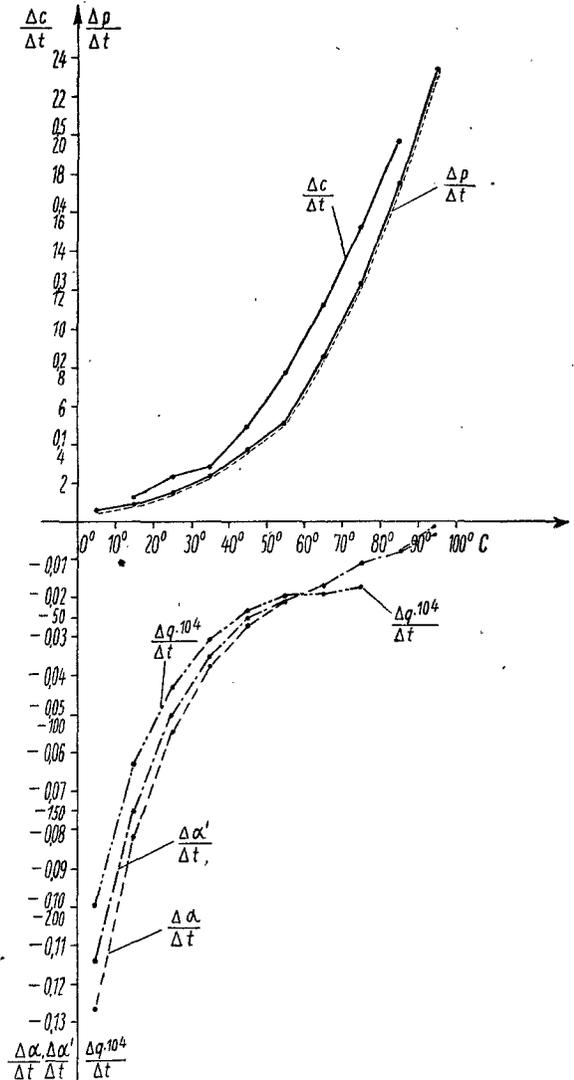


Fig. 4.

Tabelle 4.

Temperatur in °C	$\frac{\Delta c}{\Delta t}$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$\frac{\Delta \alpha}{\Delta t}$	$\frac{\Delta \alpha'}{\Delta t}$	$\frac{\Delta q \cdot 10^4}{\Delta t}$
0—10	—	0'46	—0'1271	—0'1147	—195'4
10—20	0'03	0'83	—0'0817	—0'0752	—126'6
20—30	0'06	1'43	—0'0545	—0'0510	—86'3
30—40	0'07	2'35	—0'0377	—0'0358	—62'2
40—50	0'12	3'72	—0'0268	—0'0256	—47'8
50—60	0'19	5'70	—0'0202	—0'0196	—40'3
60—70	0'26	8'50	—0'0168	—0'0167	—37'9
70—80	0'36	12'17	—0'0105	—0'0099	—33'6
80—90	0'49	17'05	—0'0077	—0'0069	—
90—100	—	23'40	—0'0030	—0'0010	—

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} \text{ in } 10^{-3} \frac{dm}{^{\circ}\text{C} \cdot \text{min.}} \quad \frac{\Delta p}{\Delta t} \text{ in } \frac{mm \text{ Hg}}{^{\circ}\text{C}} \quad \frac{\Delta q \cdot 10^4}{\Delta t} \text{ in } \frac{mg}{kg \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

c) Die Abhängigkeit des H_2S -Exhalationskoeffizienten c von der Bewegtheit der exhalierenden Oberfläche.

Es sind stichprobenartig bei verschiedenen Wassertemperaturen 25 Exhalationsmessungen bei bewegter Oberfläche durchgeführt worden. Es hat sich gezeigt, daß der Exhalationskoeffi-

Tabelle 5.

Temp.	c_b	c	n	Temp.	c_b	c	n
10° C	2'8	1'0	2'8	36° C	12'3	2'2	5'6
	7'2	1'0	7'2		18'5	2'2	8'4
	7'6	1'0	7'6		20'3	2'2	9'2
	10'7	1'0	10'7		24'8	2'2	11'3
	11'3	1'0	11'3		25'3	2'2	11'5
	11'8	1'0	11'8		33'7	2'2	15'3
22° C	6'3	1'4	4'5	51° C	25'8	3'8	6'8
	9'1	1'4	6'5		30'8	3'8	8'1
	10'6	1'4	7'6		39'5	3'8	10'4
	12'2	1'4	8'7		46'0	3'8	12'1
	14'0	1'4	10'0		48'6	3'8	12'8
	19'2	1'4	13'7		53'2	3'8	14'0
21'7	1'4	15'5					

c_b → Exhalationskoeffizient bei bewegter exhalierender Oberfläche in 10^{-3} dm/min.

c → Exhalationskoeffizient bei ruhiger exhalierender Oberfläche in 10^{-3} dm/min.

n → Bewegtheitsfaktor: $n = \frac{c_b}{c}$.

zient ϵ bei gleichbleibender Wassertemperatur mit zunehmender Stärke der Bewegtheit der exhalierenden Oberfläche stark zunimmt (Tabelle 5). Er ist bei bewegter Oberfläche n -mal größer als bei ruhiger Oberfläche. Der „Bewegtheitsfaktor“ n kann schon bei verhältnismäßig geringen Bewegtheiten Werte zwischen 1 und 15 annehmen. Bei diesen Exhalationsmessungen sind die Bewegtheiten, die bei der Füllung der Badewannen von unten in den Kabinenbädern von *Baden bei Wien* und *Bad Deutsch-Attenburg* und während der Strombäder auftreten, nachgeahmt worden.

d) Abschätzung des H_2S -Verlustes aus dem Badewasser während eines Wannenbades und während einer Wannenfüllung von unten.

Ist m die H_2S -Masse, die in einer Minute aus f dm^2 von v Litern Badewasser mit einer H_2S -Konzentration von k mg/l bei einer Wassertemperatur $t = 36^\circ C$ (gebräuchliche Badetemperatur) ausgeschieden wird, so erhält man für den zeitlichen Wasser- H_2S -Konzentrationsabfall im Badewasser im Zeitpunkt z , gerechnet vom Beginn des Wasserbades aus, die Gleichung (5) $\frac{dk}{dz} = -\frac{m}{v} \cdot m$ kann nach Gleichung (1) durch $\epsilon \cdot f$ und ϵ nach Gleichung (3) durch $c \cdot k$ und somit m durch $c \cdot k \cdot f$ ersetzt werden. Dann geht die Gleichung (5) in die Gleichung (6) $\frac{dk}{dz} = -\frac{c \cdot k \cdot f}{v} = -\frac{c \cdot f}{v} \cdot k$ über. Integriert man diese Gleichung (6), so erhält man für die Wasser- H_2S -Konzentration k im Zeitpunkt z die Gleichung (7) $k = k_0 \cdot e^{-\frac{c \cdot f}{v} \cdot z}$ ($e = 2.718\ 281 \dots$). Darin ist für c je nach dem Grad der mittleren Bewegtheit der exhalierenden Wasseroberfläche ein entsprechendes Vielfaches des c -Wertes für eine ruhige Oberfläche ($n = 1$) von $2.2 \cdot 10^{-3}$ $dm/min.$ einzusetzen. Da der Badegast sich nach der im allgemeinen in den Bädern mit Schwefelwasserstoffquellen bestehenden Badevorschrift während des Badens möglichst ruhig verhält, so wird man, um der Wirklichkeit nahe zu kommen, eine Verdoppelung bzw. Verdreifachung ansetzen, d. h. also für den Bewegtheitsfaktor n , womit der c -Wert bei ruhiger Oberfläche zu multiplizieren ist, um den c -Wert für eine bewegte Oberfläche zu erhalten, die Werte 2 und 3 wählen können.

Setzt man z. B. $f = 100$ dm^2 , $v = 300$ l , $z = 20$ Minuten und $n = 3$, Werte, die einem Wasserbad von 20 Minuten in einer verhältnismäßig kleinen Badewanne entsprechen, so erhält man für den absoluten Betrag des Exponenten der Gleichung (7) $\left(-\frac{c \cdot f \cdot z}{v}\right)$

den kleinen Wert von $4.4 \cdot 10^{-2}$. Für kleine Werte von x kann e^x durch $(1+x)$ ersetzt werden, demnach $e^{-\frac{c \cdot f \cdot z}{v}}$ durch $\left(1 - \frac{c \cdot f \cdot z}{v}\right)$ und dann geht die Gleichung (7) in die einfache Gleichung (8) $k = k_0 \left(1 - \frac{c \cdot f \cdot z}{v}\right)$ über. Hiemit erhält man für die Berechnung des prozentuellen H_2S -Konzentrationsverlustes des Badewassers k_p innerhalb z -Minuten ausgedrückt in Prozenten der Anfangskonzentration k_0 zu Beginn des Wasserbades die Gleichung (9)

$$(9) \quad k_p = \frac{(k_0 - k)}{k_0} \cdot 100 = \frac{\left[k_0 - k_0 \left(1 - \frac{c \cdot f \cdot z}{v}\right)\right]}{k_0} \cdot 100 = \\ = \frac{\left[k_0 - k_0 + k_0 \frac{c \cdot f \cdot z}{v}\right]}{k_0} \cdot 100 = \frac{k_0 \cdot \frac{c \cdot f \cdot z}{v}}{k_0} \cdot 100 = \frac{c \cdot f \cdot z}{v} \cdot 100.$$

Mittels der Gleichung (9) kann man die k_p -Werte für die in der Tabelle 6 vermerkten Fälle, in denen die Dimensionen ge-

Tabelle 6.

f	v	z	k_p $n=1$	k_p $n=2$	k_p $n=3$
100	300	20	1'46	2'92	4'38
150	500	20	1'32	2'64	3'96
200	1000	20	0'88	1'76	2'64

f → Exhalierende Oberfläche in dm^2 .

v → Volumen des Badewassers in Liter.

z → Badezeit in Minuten.

k_p → Prozentueller Wasser- H_2S -Konzentrationsverlust in %.

n → Bewegtheitsfaktor.

bräuchlicher Wannengrößen berücksichtigt sind, für ein Wasserbad von 20 Minuten bei einer Wassertemperatur von 36°C unter der Annahme, daß für die natürlichen Schwefelwasserstoffwässer, die mehr oder minder konzentrierte Salzlösungen darstellen, ungefähr die gleichen Exhalationsverhältnisse gelten, die hier bei reinen H_2S -Wässern gefunden worden sind, berechnen. Die so berechneten Konzentrationsverluste liegen zwischen 1'5 % und 5 %.

Der prozentuelle Wasser- H_2S -Konzentrationsverlust während einer Wannenfällung von unten in 5 Minuten bei einer Wassertemperatur von 36°C kann ebenfalls mittels der Formel (9) berechnet werden. Darin ist nur für c der Wert des Exhalationskoeffizienten für eine stärker bewegte exhalierende Oberfläche einzusetzen. Da sich die Oberfläche des in der Wanne aufgefan-

genen Wassers infolge des einströmenden Wasserstrahles während der Wannenfällung in einer relativ stärkeren Bewegtheit befindet, so muß der Wert für eine ruhige Oberfläche von $2.2 \cdot 10^{-3} \text{ dm/Minute}$ mit den Zahlen $n=5, 10, 15$ multipliziert werden, um die H_2S -Exhalationskoeffizienten c während der Wannenfällung zu erhalten. Für z ist die Zahl 5 einzusetzen, da eine Wannenfällung von 5 Minuten angenommen wird. Für f und v sind die in der Tabelle 6 eingetragenen Werte zu benützen. In der Tabelle 7 sind die Resultate dieser Berechnungen zusammengestellt.

Tabelle 7.

f	v	z	$\frac{k_p}{n=5}$	$\frac{k_p}{n=10}$	$\frac{k_p}{n=15}$
100	300	5	1.85	3.70	5.55
150	500	5	1.65	3.30	4.95
200	1000	5	1.10	2.20	3.30

$f \rightarrow$ Exhalierende Oberfläche in dm^2 .

$v \rightarrow$ Volumen des Badewassers in Liter.

$z \rightarrow$ Fällungsdauer der Wanne in Minuten.

$k_p \rightarrow$ Prozentueller Wasser- H_2S -Konzentrationsverlust in $\%$.

$n \rightarrow$ Bewegtheitsfaktor.

Diese Werte liegen zwischen 1.5% und 6% also fast in dem gleichen Intervall, in dem die berechneten Werte des prozentuellen Wasser- H_2S -Konzentrationsverlustes während eines Wasserbades von 20 Minuten bei 36°C fallen.

e) Berechnung von Luft- H_2S -Konzentrationsanstiegen in Badekabinen mit Badewannen, die von unten nicht sprudelnd mit Schwefelwasserstoffwässern gefüllt werden, und ein Vergleich dieser berechneten Werte mit den in den Badehäusern von Baden bei Wien und Bad Deutsch-Altenburg experimentell festgestellten Luft- H_2S -Konzentrationsanstiegen.

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse der durchgeführten H_2S -Exhalationsmessungen kann man unter Vernachlässigung des Luft- H_2S -Verlustes durch den Luftaustausch zwischen der Kabinenluft und der Luft in den Gängen und der Freiluft durch die Fenster und Türfugen bzw. durch eingebaute Ventilationsvorrichtungen und unter der Annahme, daß die H_2S -Exhalationswerte aus reinen H_2S -Wässern in erster Annäherung auch für die natürlichen H_2S -Wässer gelten, den Luft- H_2S -Konzentrations-

anstieg³ in Badekabinen während einer Wannenfällung von unten berechnen, wenn man eine gleichmäßige Verteilung des H₂S im Luftraum der Badekabinen nach Beendigung der Wannenfällung annimmt. Der während der Fällung der Badewanne auftretende H₂S-Konzentrationsabfall im aufgefangenen Badewasser wird bei diesen Berechnungen nicht berücksichtigt.

Tabelle 8.

k	z	f	V	k_l $n=1$	k_l $n=5$	k_l $n=10$	k_l $n=15$
5	5	100	10.000	0'6	2'8	5'5	8'3
5	5	100	20.000	0'3	1'4	2'8	4'1
5	5	100	30.000	0'2	0'9	1'8	2'8
10	5	100	10.000	1'1	5'5	11'0	16'5
10	5	100	20.000	0'6	2'8	5'5	8'3
10	5	100	30.000	0'4	1'8	3'7	5'5
20	5	100	10.000	2'2	11'0	22'0	33'0
20	5	100	20.000	1'1	5'5	11'0	16'5
20	5	100	30.000	0'7	3'7	7'4	11'1
30	5	100	10.000	3'3	16'5	33'0	49'5
30	5	100	20.000	1'7	8'3	16'5	24'7
30	5	100	30.000	1'1	5'5	11'1	16'5
50	5	100	10.000	5'5	27'5	55'0	82'5
50	5	100	20.000	2'8	13'8	27'5	41'3
50	5	100	30.000	1'8	9'2	18'5	27'5
70	5	100	10.000	7'7	38'5	77'0	115'5
70	5	100	20.000	3'9	19'2	38'5	57'8
70	5	100	30.000	2'6	12'8	25'9	38'8
100	5	100	10.000	11'0	55'0	110'0	165'0
100	5	100	20.000	5'5	27'5	55'0	82'5
100	5	100	30.000	3'7	18'5	37'0	55'5

k → Wasser-H₂S-Konzentration in mg/l.

z → Fällungsdauer der Badewanne in Minuten.

f → Exhalierende Oberfläche in dm².

V → Volumen der Badekabine in Liter bzw. dm³.

k_l → Luft-H₂S-Konzentrationsanstieg in γ/l .

n → Bewegtheitsfaktor.

³ Konzentration am Ende der Wannenfällung („nach“) minus der Konzentration vor Beginn der Wannenfällung („vor“).

Beträgt die H_2S -Konzentration des einströmenden Heilwassers k mg/l , dauert die Wannenfällung von unten z Minuten und beträgt die mittlere exhaliierende Oberfläche des aufgefangenen Heilwassers in der Badewanne f dm^2 — diese ändert sich während der Wannenfällung, weil sich im allgemeinen der Wannenschnitt in der lotrechten Richtung vom Boden der Wanne bis zum Wannrand ändert — und die Wassertemperatur $36^\circ C$, so erhält man für die während der Wannenfällung aus dem einströmenden Heilwasser ausgeschiedene H_2S -Masse m die Gleichung

Tabelle 9.

k	z	f	V	k_l $n=1$	k_l $n=5$	k_l $n=10$	k_l $n=15$
5	5	150	10.000	0·8	4·2	8·2	12·4
5	5	150	20.000	0·4	2·0	4·1	6·2
5	5	150	30.000	0·3	1·4	2·8	4·1
10	5	150	10.000	1·6	8·3	16·5	24·8
10	5	150	20.000	0·8	4·1	8·3	12·4
10	5	150	30.000	0·6	2·8	5·5	8·3
20	5	150	10.000	3·3	16·5	33·0	49·5
20	5	150	20.000	1·7	8·3	16·5	24·8
20	5	150	30.000	1·1	5·5	11·0	16·5
30	5	150	10.000	5·0	24·8	49·5	74·3
30	5	150	20.000	2·5	12·4	24·8	37·1
30	5	150	30.000	1·7	8·3	16·5	24·8
50	5	150	10.000	8·3	41·3	82·5	123·8
50	5	150	20.000	4·1	20·7	41·3	61·9
50	5	150	30.000	2·8	13·8	27·5	41·3
70	5	150	10.000	11·6	57·8	115·5	173·3
70	5	150	20.000	5·8	28·9	57·8	86·6
70	5	150	30.000	3·9	19·3	38·5	57·8
100	5	150	10.000	16·5	82·5	165·0	247·5
100	5	150	20.000	8·3	41·2	82·5	123·5
100	5	150	30.000	5·5	27·5	55·0	82·5

k → Wasser- H_2S -Konzentration in mg/l .

z → Füllungsdauer der Badewanne in Minuten.

f → Exhalierende Oberfläche in dm^2 .

V → Volumen der Badekabine in Liter bzw. dm^3 .

k_l → Luft- H_2S -Konzentrationsanstieg in γ/l .

n → Bewegtheitsfaktor.

chung (11) $m = ckfz$, ausgedrückt in mg . Dividiert man dann diese Zahl m durch die Anzahl der Liter Luft V , die im Bade-
raum enthalten sind, so erhält man den Luft- H_2S -Konzentrations-
anstieg während der Wannenfällung k_i ausgedrückt in mg/l .

$k_i = \frac{m}{V} = \frac{c \cdot k \cdot f \cdot z}{V}$. Multipliziert man diesen Wert mit 1000, da
 $1 mg = 1000 \gamma$, so erhält man für den Luft- H_2S -Konzentrations-
anstieg in der Badekabine ausgedrückt im γ/l die Berechnungs-
formel (11) $k_i = \frac{c \cdot k \cdot f \cdot z}{V} \cdot 1000$, also k_i in jener Einheit, in der

Tabelle 10.

k	z	f	V	k_i $n=1$	k_i $n=5$	k_i $n=10$	k_i $n=15$
5	5	200	10.000	1'1	5'5	11'0	16'5
5	5	200	20.000	0'6	2'8	5'5	8'3
5	5	200	30.000	0'4	1'8	3'7	5'5
10	5	200	10.000	2'2	11'0	22'0	33'0
10	5	200	20.000	1'1	5'5	11'0	16'5
10	5	200	30.000	0'7	3'7	7'3	11'0
20	5	200	10.000	4'4	22'0	44'0	66'0
20	5	200	20.000	2'2	11'0	22'0	30'0
20	5	200	30.000	1'5	7'3	15'0	22'0
30	5	200	10.000	6'6	33'0	66'0	99'0
30	5	200	20.000	3'3	16'5	33'0	49'5
30	5	200	30.000	2'2	11'1	22'0	33'3
50	5	200	10.000	11'0	55'0	110'0	165'0
50	5	200	20.000	5'5	27'5	55'0	82'5
50	5	200	30.000	3'7	18'5	37'0	55'5
70	5	200	10.000	77'0	77'0	154'0	231'0
70	5	200	20.000	7'7	38'5	77'0	115'5
70	5	200	30.000	5'1	25'9	51'8	77'7
100	5	200	10.000	22'0	110'0	220'0	330'0
100	5	200	20.000	11'0	55'0	110'0	165'0
100	5	200	30.000	7'4	37'0	74'0	111'0

$k \rightarrow$ Wasser- H_2S -Konzentration in mg/l .

$z \rightarrow$ Füllungsdauer der Badewanne in Minuten.

$f \rightarrow$ Exhalierende Oberfläche in dm^2 .

$V \rightarrow$ Volumen der Badekabine in Liter bzw. dm^3 .

$k_i \rightarrow$ Luft- H_2S -Konzentrationsanstieg in γ/l .

$n \rightarrow$ Bewegtheitsfaktor.

Tabelle 11.

	k	z	f	V	Berechnet				Gemessen	Name des Bades	Bewegtheit der Wasseroberfläche
					k_l $n=1$	k_l $n=5$	k_l $n=10$	k_l $n=15$	k_l in γ/l		
Heilbad Baden bei Wien	10	5	160	32.000	0'6	2'8	5'5	8'3	3'0	Herzoghof gewöhnl. Bad	mittel stark
	10	5	160	32.000	0'6	2'8	5'5	8'3	5'0	Herzoghof Strombad	stark
	10	5	160	30.000	0'6	2'9	5'8	8'5	10'0	Johannesbad gewöhnl. Bad	sehr stark
	10	5	160	30.000	0'6	2'9	5'8	8'5	9'0	Johannesbad Strombad	sehr stark
Jodschwefelbad Deutsch-Altenburg	77	5	100	27.000	3'1	15'7	31'4	47'1	11'1 (A) 13'4 (B) 23'9 (C) 16'1 (M)	Kabinen 1. Klasse	sehr schwach
	77	5	110	37.000	2'5	12'5	25'0	37'5	8'3 (A) 8'7 (B) 14'7 (C) 10'6 (M)	Kabinen 2. Klasse	sehr schwach
	77	7'5	110	35.000	4'0	19'0	39'7	59'5	13'1 (A) 12'8 (B) 24'9 (C) 16'9 (M)	Kabinen Salon	sehr schwach

k → Wasser- H_2S -Konzentration in mg/l .

z → Füllungsdauer der Wanne in Minuten.

f → Exhalierende Oberfläche in dm^2 .

V → Volumen der Badekabine in Liter.

k_l → Luft- H_2S -Konzentrationsanstieg während der Wannenföllung in γ/l .

n → Bewegtheitsfaktor.

(A) → Lüftung A.

(B) → Lüftung B.

(C) → Lüftung C.

(M) → Gesamtmittel.

das Luft- H_2S gewöhnlich gemessen wird. Für c sind in Gleichung (11) die Werte für eine stark bewegte Oberfläche, die bei der Berechnung des H_2S -Verlustes aus dem Badewasser während einer Wannenfällung von unten zuvor verwendet worden sind, einzusetzen.

In den Tabellen 8, 9 und 10 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen eingetragen.

Stellt man die in der Tabelle 11 zusammengestellten berechneten Werte den in den Kabinen des Heilbades *Baden bei Wien* und *Bad Deutsch-Altenburg* experimentell festgestellten Luft- H_2S -Konzentrationsanstiegen während der Wannenfällung von unten gegenüber, so erkennt man, daß die gemessenen Werte in dem Bereich der entsprechenden berechneten Werte liegen ⁴.

4. Zusammenfassung.

In dieser Arbeit wird zunächst *versucht*, die Exhalation von H_2S aus reinen Schwefelwasserstoffwässern in einem Wasser- H_2S -Konzentrationsbereich bis 100 mg/l , der demjenigen der natürlichen Schwefelwasserstoffwässer entspricht, in einem Temperaturintervall von 0° bis 100°C des exhalierenden Wassers *direkt* zu messen. Es konnte zunächst festgestellt werden, daß die H_2S -Exhalation unter den vorliegenden Versuchsbedingungen bei gleichbleibender Wassertemperatur proportional zur Wasser- H_2S -Konzentration verläuft (PERMANSCHES Gesetz). Die Exhalation wird durch die H_2S -Masse gemessen, die in der Zeiteinheit aus der Flächeneinheit der freien Oberfläche ausgeschieden wird. Ferner hat sich gezeigt, daß der Proportionalitätsfaktor zwischen der Exhalation und der Wasser- H_2S -Konzentration, der sogenannte „ H_2S -Exhalationskoeffizient“ mit zunehmender Wassertemperatur

⁴ Dazu ist zu bemerken, daß zu Beginn der Wannenfällung von unten anfänglich sowohl in *Baden bei Wien* als auch in *Deutsch-Altenburg* das einströmende Thermalwasser mehr oder minder stark zum Sprudeln kommt. Das durch diesen Vorgang aus dem Wasser in dem Luftraum ausgeschiedene Luft- H_2S ist bei den Messungen mit erfaßt. Die gemessenen Werte stellen demnach nicht den Effekt dar, der *allein* durch die Exhalation von H_2S aus der bewegten Wasseroberfläche während der Wannenfällung verursacht ist.

Ferner ist daran zu denken, daß die gemessenen Luft- H_2S -Werte in einer Höhe von 10 cm über der exhalierenden Wasseroberfläche, also in unmittelbarer Nähe derselben festgestellt worden sind. Diese Werte könnten bedeutend höher sein als die mittlere durchschnittliche Luft- H_2S -Konzentration im Baderaum, auf die sich die berechneten Werte beziehen, da eine räumliche, vor allem vertikale Verteilung des Luft- H_2S in den Badekabinen während des Badens möglich ist.

und zunehmender Bewegtheit der exhalierenden Oberfläche stark zunimmt.

Auf Grund dieser Resultate wird dann im Überschlagn, der Wasser-H₂S-Konzentrationsabfall im Badewasser während einer Wannenfällung von 5 Minuten, nicht sprudelnd von unten, bei einer Wassertemperatur von 36° C berechnet und ebenso derselbe während eines Wasserbades von 20 Minuten. Ferner wird gezeigt, daß die in den Badekabinen von *Baden bei Wien* und *Bad Deutsch-Altensburg* seinerzeit experimentell festgestellten Luft-H₂S-Konzentrationsanstiege während einer Wannenfällung von unten sich aus den Wasser-H₂S-Konzentrationen der Heilwässer erklären lassen, wenn man die in der vorliegenden Arbeit festgestellten H₂S-Exhalationswerte dazu benützt.

Vom Standpunkt der Badeklimaforschung aus wäre es sehr wertvoll, derartige Exhalationsstudien fortzusetzen und diese auf eine möglichst breite Basis zu stellen.

Schrifttum.

- V. F. HESS, Die elektr. Leitfähigkeit d. Atmosphäre u. ihre Ursachen. Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn, 1926.
- E. WOLLMANN, *Balneologie* 9 (1942) 145, 173.
- W. KOSMATH, *Balneologie* 9 (1942) 92.
- W. KOSMATH, *Balneologie* 7 (1940) 365.
- W. KOSMATH u. E. JEKEL, S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 151 (1942) 1; *Mh. Chem.* 74 (1942) 67.
- W. KOSMATH u. E. JEKEL, *Wien. med. Wschr.* 92 (1942) 463.
- W. KOSMATH u. E. JEKEL, *Balneologie* 9 (1942) 312.
- W. KOSMATH, *Wien. med. Wschr.* 92 (1942) 749.
- W. D. TREADWELL, *Lehrb. analyt. Chem.* Wien, Fr. Deuticke, 1940.
- FR. HÖLZL, *Anl. zur Maßanalyse.* Wien, Fr. Deuticke, 1933.
- W. KOSMATH, *Gerl. Beitr. Geophys.* 40 (1933) 226 u. 43 (1934) 258.