

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Oktober 2007 (18.10.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/115556 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2007/000617

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. April 2007 (05.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 016 822.4 7. April 2006 (07.04.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SÖLL GMBH [DE/DE]; Fuhrmannstrasse 6, 95030
Hof (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WILLUWEIT,
Thomas [DE/DE]; Hausacker 24, 95030 Hof (DE).
STÜDEMANN, Noel [DE/DE]; Weissenburgstrasse 4,
95028 Hof (DE). HOFMANN, Maggie [DE/DE]; Indus-
trieweg 40, 24955 Harrislee (DE).

(74) Anwalt: CHRISTOPHERSEN & PARTNER; Feld-
strasse 73, 40479 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DETERMINATION OF THE VOLUME OF BODIES OF WATER

(54) Bezeichnung: VOLUMENBESTIMMUNG VON GEWÄSSERN

(57) Abstract: A method of determining the volume of open and closed hollow bodies, pits and also garden waters (V) is claimed which comprises the steps A. where necessary charging V with water, B. introducing a defined amount M_B of reactant and indicator having a defined transition point, C. addition of water from V to reactant and indicator from step B in an amount until the indicator shows a colour change, if appropriate determination of the added amount of water V_c , D. addition of a defined amount M_D of a substance which changes the properties of the water, E. addition of water from step D to a defined amount M_E of reactant indicator, until the indicator indicates a colour change, if appropriate determination of the added amount of water V_E , F. determination of the difference D between the amounts of water, V_c and V_E , added in C and F, G. determining the volume V from the measured parameters difference G, pH, hardness and/or redox potential of the water at the transition point of the indicator and the amount of substance added in step D. Using the claimed method, it is simple, even for lay persons, to determine the volumes of unknown size.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Volumenbestimmung von offenen und geschlossenen Hohlräumen, Gruben sowie Gartengewässer (V) beansprucht, welches die Schritte umfasst A. falls erforderlich Füllen von V mit Wasser B. Vorlegen einer definierten Menge M_B Reaktand und Indikator mit einem definierten Umschlagspunkt, C. Zugabe von Wasser aus V zu Reaktand und Indikator aus Schritt B in einer Menge bis der Indikator einen Farbwechsel anzeigt, ggf. Bestimmen der zugegebenen Menge Wasser V_c , D. Zugabe einer definierten Menge M_D einer Substanz, die die Eigenschaften des Wassers verändert, E. Zugabe von Wasser aus Schritt D zu einer definierten Menge M_E Reaktand Indikator, bis der Indikator einen Farbwechsel anzeigt, ggf. Bestimmen der zugegebenen Menge Wasser V_E , F. Bestimmen der Differenz D der in C und F zugegebenen Mengen Wasser V_c und V_E , G. Ermitteln des Volumens V aus den Messgrößen Differenz G, pH-Wert, Härte und/oder Redoxpotential des Wassers am Umschlagspunkt des Indikatoren und der Menge der in Schritt D zugegebenen Substanz. Mit dem beanspruchten Verfahren ist es auf einfache Weise auch für Laien möglich, Volumina unbekannter Größe zu bestimmen.

WO 2007/115556 A2

"Volumenbestimmung von Gewässern"

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Volumenbestimmung von offenen und geschlossenen Hohlkörpern, Gruben sowie Gewässern sowie ein Kit, mit dessen Komponenten die Volumenbestimmung durchgeführt werden kann.

10 Die Bestimmung von unbekanntem Volumina ist in der Praxis schwierig, wenn der Volumenkörper keine exakte geometrische Form aufweist, beispielsweise bei Wasserreservoirs, wie Gartenteichen etc.. Insbesondere im Gartenbereich werden von den Gartenbetreibern Teichanlagen bevorzugt eingesetzt, die sich durch eine besondere Gestaltungsform auszeichnen. Bei der Teichpflege stößt der Betreiber auf das Problem, dass ohne genaue Kenntnis des Wasservolumens Fischbestand und Bepflanzung oder Auslegung
15 der Teichtechnik nur ungefähr abgeschätzt werden können. Auch der Zusatz von Futtermittel, Teichpflegemitteln etc. ist vom Wasservolumen abhängig.

20 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit welchem auch Laien Volumina von Hohlkörpern, einschließlich Behältern, Gruben, Becken, Gewässern unbekannter Größe ermitteln können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Volumenbestimmung von offenen und geschlossenen Hohlkörpern, Gruben sowie Gartengewässer (V), welches die Schritte umfasst

- 25 A1. falls erforderlich Füllen von V mit Wasser
- B1. Vorlegen einer definierten Menge M_{B1} Reaktand und Indikator mit einem definierten Umschlagspunkt,
- C1. Zugabe von Wasser aus V zu Reaktand und Indikator aus Schritt B1 in einer Menge bis der Indikator einen Farbwechsel anzeigt, ggf. Bestimmen der zugegebenen Menge
30 Wasser V_{C1} ,
- D1. Zugabe einer definierten Menge M_{D1} einer Substanz, die die Eigenschaften des Wassers verändert,
- E1. Zugabe von Wasser aus Schritt D zu einer definierten Menge M_{E1} Reaktand Indikator, bis der Indikator einen Farbwechsel anzeigt, ggf. Bestimmen der zugegebenen Menge
35 Wasser V_{E1} ,

06 124

- 2 -

- F1. Bestimmen der Differenz D der in C und F zugegebenen Mengen Wasser V_{C1} und V_{E1} ,
G1. Ermitteln des Volumens V aus den Messgrößen Differenz G , pH-Wert, Härte und/oder Redoxpotential des Wassers am Umschlagspunkt des Indikators und der Menge der in Schritt D zugegebenen Substanz.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Volumenbestimmung von offen und geschlossenen Hohlkörpern, Gruben sowie Gartengewässern (V), welches die Schritte umfasst

A2. falls erforderlich Füllen von V mit Wasser

10

B2. Vorlegen einer definierten Menge Wasser V_{B2}

C2. Zugabe eines Reaktand M_{C2} und Indikator mit einem definierten Umschlagspunkt zum Wasser Schritt B bis der Indikator einen Farbwechsel anzeigt, ggf. Bestimmen der zugegebenen Menge Reaktand M_{C2} ,

15

D2. Zugabe einer definierten Menge einer Substanz M_D , die die Eigenschaften des Wassers verändert,

E2. Zugabe von Reaktand M_{E2} und pH-Indikator mit einem definierten Umschlagspunkt zu einer definierten Menge Wasser aus Schritt D2 bis der Indikator einen Farbwechsel anzeigt, ggf. Bestimmen der zugegebenen Menge Wasser V_E ,

20

F2. Bestimmen der Größendifferenz D aus den in C2 und F2 zugegebenen Mengen Reaktand,

G2. Ermitteln des Volumens V aus den Messgrößen Differenz D , pH-Wert, Härte und/oder Redoxpotential des Wassers am Umschlagspunkt des Indikators und der Menge der in Schritt D zugegebenen Substanz.

25

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es auf einfache Weise möglich Volumina unbekannter Größe zu bestimmen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch von Laien durchgeführt werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass zur Durchführung des Verfahrens preiswerte, im Handel erhältliche Substanzen und Geräte eingesetzt werden können, die nach der Volumenbestimmung ohne weiteres entsorgt werden können.

30

Werden die Volumina von Gewässern bestimmt, können aus den erhaltenen Messgrößen neben dem Volumen auch die Wasserhärte oder die Pufferkapazität des Wasser ermittelt werden. So gibt das erfindungsgemäße Verfahren zusätzlich Informationen über die Wasserqualität.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht im Wesentlichen auf der Eigenschaft von Wasser, das sich der pH-Wert von Wasser durch Zugabe von Säuren und/oder Basen sehr schnell

ändert und diese Änderung auch von Laien festgestellt und quantifiziert werden kann. Auch die Änderungen des Redoxverhältnisses oder der Wasserhärte vollziehen sich rasch und können vom Laien in vorbereiteten Kits problemlos ermittelt werden.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Volumenbestimmung von beliebigen Hohlkörpern, einschließlich offenen Hohlkörpern, wie Behältern, Erdgruben, Becken, Gewässern, z. B. Gartengewässern, Teichen, flüssigkeitsgefüllten Kavernen, eingesetzt werden. Besonders geeignet ist das Verfahren zur Bestimmung von Volumina, die zur Aufnahme von Wasser bestimmt sind, wie natürliche und künstliche Gewässer. Im Folgenden
10 wird das Volumen, das zu bestimmen ist mit V bezeichnet. Für den Fall, dass das zu bestimmende Volumen ungefüllt ist, wird dieses in einem ersten Verfahrensschritt A mit Wasser gefüllt.

Die beiden beanspruchten Verfahren unterscheiden sich dadurch, dass im zuerst genannten
15 Verfahren der Reaktand als konstante Größe und die zugegebene Menge Wasser eine Variable ist und im zweiten Verfahren wird die Menge Wasser konstant gehalten und die Menge Reaktand variiert in Abhängigkeit vom vorgelegten Wasser.

20 Die Verfahrensschritte D1 und D2, F1 und F2 sowie G1 und G2 sind in der Regel gleich.

Im Verfahrensschritt B1 werden eine definierte Menge M_B Reaktand und ein Indikator mit definiertem Umschlagspunkt vorgelegt. Anschließend (Verfahrensschritt C) wird Wasser aus
25 Volumen V zum Gemisch aus Reaktand und Indikator gegeben, bis der Indikator einen Farbumschlag zeigt. Die bis zum Erreichen des Umschlagspunktes zugegebene Menge Wasser kann, falls erforderlich, bestimmt werden und wird mit V_C bezeichnet.

Im Verfahrensschritt B2 wird eine definierte Menge Wasser V_{B2} vorgelegt und eine Menge M_B Reaktand und ein Indikator mit bekanntem Umschlagspunkt zum Wasser gegeben, bis der
30 Indikator einen Farbumschlag zeigt. Die bis zum Erreichen des Umschlagspunktes zugegebene Menge Reaktand wird ermittelt.

Als Reaktanden sind solche Verbindungen geeignet, die die Eigenschaften von Wasser in einer Weise verändern können, dass diese mit einem geeigneten Indikator angezeigt werden.
35 Beispiele für Reaktanden sind Säuren, Basen, Reduktionsmittel, Oxidationsmittel, Puffer, Komplexbildner, usw. Als Säuren sind beliebige anorganische und organische Säuren geeignet, beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure,

Salpetersäure, Essigsäure, Alkalihydrogensulfate, organische Säuren wie Zitronensäure, Weinsäure etc. Als Basen kommen beliebige anorganische Stoffe in Betracht, vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalioxide, -hydroxide, -carbonate, hydrogencarbonate. Beispiele für Reduktionsmittel sind $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Jodide, wie NaI , Vitamin C, als Oxidationsmittel können Nitrit-, Permanganat-, Hypochlorit-, Chlorat, Peroxoanionen oder, Peroxide, eingesetzt werden. Als Komplexbildner sind solche geeignet, die dazu in der Lage sind, Erdalkalitionen, insbesondere Ca^{2+} und Mg^{2+} , komplex zu binden, wobei bevorzugt Substanzen eingesetzt werden, die in Maßlösungen zur Titration verwendet werden können, Chelatbildner wie Polyoxycarbonsäuren, Polyaminen, EDTA, NTA etc, (Römp-Chemie-Lexikon, Thieme Verlag Stuttgart/New York).

Der erfindungsgemäß eingesetzte Indikator wird geeigneterweise mit der vorgelegten Substanz abgestimmt, d.h. ist der Reaktand eine Säure, Lauge oder ein Puffer sollte ein pH-Indikator verwendet werden, bei Einsatz einer reduzierenden oder oxidierenden Verbindung ein Redoxindikator und wird als Reaktand eine komplexierende Verbindung vorgelegt, wird ein mit dieser Verbindung abzustimmender Metallochrom-Indikator, ein entsprechendes Indikatorgemisch oder -system eingesetzt.

Als pH-Indikator wird üblicherweise ein Indikator oder Indikatorgemisch eingesetzt. Der Indikator weist vorzugsweise einen deutlich wahrnehmbaren Farbwechsel auf. Vorzugsweise wird ein in einem Umschlagsbereich gewählt, der einen Abstand von mindestens 1 bis 2 pH-Einheiten zum pH-Wert des Wassers im Volumen V aufweist. Dadurch wird sichergestellt, dass der Umschlagspunkt und somit die zugegebene Menge an Wasser aus dem Volumen V Menge Reaktand eindeutig ist.

Geeignete Indikatoren sind z.B. Kongorot, Bromphenolblau, Bromchlorphenolblau, Methylorange, α -Naphthylrot, Bromkresolgrün, 2,5-Dinitrophenol, Alizarinrot, Anilinblau, Methylrot, Ethylrot, Karminsäure, Phenolphthalein oder Mischungen aus 2 oder mehr Indikatoren. Der Farbwechsel des Indikators erfolgt bei einem bestimmten pH-Wert, der vom jeweils ausgewählten Indikator abhängt und bekannt ist. Ein Farbwechsel des Indikators in dem pH-Bereich zwischen 3,0 und 5,5 bzw. 7,8 und 9,3 ist bevorzugt. Das bedeutet, wenn der Farbwechsel des Indikators eintritt, ist der pH-Wert des Indikators und somit die H^+ -Ionen-Konzentration bzw. die Pufferkapazität bekannt.

Geeignete Redoxindikatoren sind z.B. Methylenblau, Ferroin-Indikator oder Jod-Stärke-Lösung, vgl. a. Römp-Chemie-Lexikon, Thieme Verlag Stuttgart/New York und dort genannte Indikatoren, die in Kombination mit komplexierenden Verbindungen verwendet werden

können, sind z.B. Eriochrom-Farbstoffe, Calcein, Aurintricarbonsäure, Calmagnit, Calconcarbonsäure, Zincon, Thorin, Murexid etc..

5 In einer möglichen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Säure vorgelegt. Leitungswasser zeigt einen pH-Wert von ca. 7,8, stehende Gewässer, wie Gartenteiche und ähnliche Gewässer weisen einen pH-Wert $> 7,5$ und in einigen Fällen sogar über 8,3 auf. Der pH-Wert von Gewässern liegt also im schwach basischen Bereich, selten im sauren Bereich unter pH 4,3. Ein Wechsel des pH-Wertes vom alkalischen in den sauren Bereich hat weiter den Vorteil, dass Indikatoren mit einem deutlichen Farbumschlagpunkt eingesetzt werden können. Geeignete Indikatoren sind oben beschrieben.

10 Gemäß einer weiteren Ausführungsform können als Reaktand ein Reduktionsmittel und als Indikator ein entsprechender Redoxindikator vorgelegt werden. In dieser Ausführungsform ist die Substanz, die in Verfahrensschritt D zugegeben wird vorzugsweise ein Oxidationsmittel. Enthält das Reservoir keine natürlicherweise vorhandenen Oxidationsmittel, so wird sich als V_c kein Wert ermitteln lassen. Dann ist die Größe V_E alleine umgekehrt proportional der Teichgröße.

20 In einer anderen möglichen Ausführungsform werden ein Komplexbildner als Reaktand und ein auf diesen Komplexbildner abgestimmter Indikator eingesetzt. Eine mögliche Kombination aus Reaktand und Indikator ist EDTA und Murexid. In dieser Ausführungsform sollte in das zu prüfende Volumen (V) in Schritt D eine Menge M_0 Härtebildner oder ebenfalls ein Komplexbildner eingebracht. Aufgrund der Änderung der messbaren Wasserhärte vor und nach der Zugabe wird die Differenz aus V_C und V_E ermittelt.

25 Im nächsten Verfahrensschritt D wird dem Volumen V eine definierte Menge M_D einer Substanz gegeben, die die Eigenschaften des Wassers verändert. Die Substanz M_D kann beispielsweise den pH-Wert des Wasser verändern, puffernde, redoxaktive und/oder wasserhärtebildende Eigenschaften zu V aufweisen. Durch den Zusatz dieser Substanzen verändert sich die Pufferkapazität, und/oder der pH-Wert des Wassers und/oder Wasserhärte und/oder es ändert sich das Redoxpotential. Der in Verfahrensschritt B vorgelegte Reaktand, der Indikator sowie die in Verfahrensschritt D zugesetzte Substanz werden geeigneterweise aufeinander abgestimmt.

35 Wird in Schritt D eine puffernde oder pH-Wert verändernde Substanz verwendet, so sollte der Reaktand eine Säure oder Lauge und der Indikator ein pH-Indikator sein.

Wird in Schritt D eine redoxaktive Substanz verwendet, so ist der Reaktand vorzugsweise ein Reduktionsmittel oder ein Oxidationsmittel und der Indikator ein geeigneter Redoxindikator.

5 Wird eine härtebildende oder komplexierende Substanz verwendet, so ist der Reaktand vorzugsweise ein Chelatbildner und der Indikator ein geeigneter ein Metallochromindikator.

Beispiele für Verbindungen, die den pH-Wert des Wassers verändern sind Säuren oder Laugen, wobei Salzsäure bevorzugt ist. Geeignete Substanzen mit Pufferwirkung zur Verwendung in Schritt D sind Alkali- oder Erdalkali-, -oxide, -carbonate, -hydrogencarbonate, insbesondere NaHCO_3 , KHCO_3 .

15 Als redoxaktive, oxidierende Substanzen zur Verwendung in Schritt D können Alkali- und/oder Erdalkaliperoxide, wie $2\text{NaCO}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O}_2)$, $2\text{KCO}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O}_2)$, CaO_2 , MgO_2 , H_2O_2 Peressigsäure, Hypochlorid oder Nitrite genannt werden. Als redoxaktive, reduzierende Substanzen können u.a. Thiosulfate, Vitamin C, Oxalsäure etc. genannt werden.

20 Als Verbindungen mit mit wasserhärtebildenden Eigenschaften zur Verwendung in Schritt D, die komplexiert werden können, können Erdkalimetallchloride, -sulfate, -carbonate und/oder -nitrate genannt werden, es können aber auch Zubereitungen wie sie im europäischen Patent 0 737 169 beschrieben sind Verwendung finden. Als Substanzen zur Senkung der messbaren Wasserhärte zur Verwendung in Schritt D kommen u.a. Chelatbildner in Betracht.

Neben der bereits genannten Indikatoren und Puffersystemen können beliebige weitere dem Fachmann bekannte Komponenten verwendet werden. Weitere Beispiele können der analytischen Literatur entnommen werden.

25 In Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Wasser ist es auch möglich, die für den Verfahrensschritt D genannten Verbindungen M_D als Reaktanden in den Schritten B und E einzusetzen und in Schritt D die für die Schritte B und E genannten Substanzen zu verwenden.

30 Um eine ausreichende Vermischung des Wassers aus dem Volumen V mit der zugegebenen Substanz und im Falle, dass die Substanz in fester Form zugesetzt wird, auch die Auflösung zu erreichen, kann das Wasser in dem Volumen bewegt, gerührt oder auf ähnliche Weise vermischt werden. Nach einem Zeitraum von einigen Minuten, üblicherweise 10 bis zu 3
35 Stunden, wird in Verfahrensschritt E1 Wasser, welches mit der Substanz gemäß Verfahrensschritt D versetzt wurde, zu einer definierten Menge M_E Reaktand und Indikator gegeben. Je nach Größe des Hohlkörpers kann dieser Zeitraum 10 bis 20 Minuten betragen,

wenn bei geringer Größe eine schnelle Durchmischung erreicht wird, oder bis zu 2 bis 3 Stunden bei größeren Gewässern, Becken etc. Vorzugsweise werden in diesem Verfahrensschritt der gleiche Reaktand M_E und Indikator eingesetzt wie in Schritt B. Das Wasser wird, wie auch in Schritt B, in einer solchen Menge zugesetzt wird, bis der Indikator
5 einen Farbwechsel anzeigt. Anschließend kann die in Schritt E zugegebene Menge Wasser V_E bestimmt werden.

In der zweiten Verfahrenvariante wird in Verfahrensschritt E2 eine definierte Menge Wasser V_{E2} vorgelegt, Indikator wird zugegeben und eine Menge Reaktand M_{F2} wird zugegeben, bis
10 der Umschlagspunkt des Indikators erreicht ist. Anschließend kann die Menge M_{F2} ermittelt werden.

Das Bestimmen der Wassermengen V_{C1} und V_{E1} bzw. der Mengen an Reaktand M_{C2} bzw. M_{E2} in den Verfahrensschritten C und E kann in sich bekannter Weise durch einfache
15 Volumenbestimmung bzw. Mengenbestimmung erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe von Wasser in zwei getrennten Behältern, die vorzugsweise eine Skalierung aufweisen. Durch einen Vergleich der Füllhöhen in den Behältern und bilden der Differenz aus diesen Füllhöhen kann die Volumendifferenz zwischen den in den Verfahrensschritten C und E zugegebenen Mengen Wasser V_C und V_E bestimmt werden. Kann die Volumendifferenz D
20 zwischen den Volumina V_C und V_E direkt aus der Skalierung der Gefäße abgelesen werden, ist es nicht erforderlich die einzelnen Werte für V_C und V_E separat zu bestimmen.

Die Volumenbestimmung der in C und F zugegebenen Wassermenge kann in an sich bekannter Weise in üblichen Messbehältern erfolgen. Vorzugsweise werden die Säure und
25 der Indikator in den Schritten B und E in einem Volumen vorgelegt, welches eine Skalierung aufweist, so dass die Differenz in den Skalenteilen die Differenz in dem Wasservolumen D wiedergibt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Volumen S dazu geeignet, auch das Wasser aus dem Volumen V zu entnehmen. Geeignete Vorrichtungen hierfür sind handelsübliche Pipetten, Spritzen oder Kolben. Es können auch beliebige andere
30 Behälter eingesetzt werden, die eine Volumenbestimmung ermöglichen. Der Reaktand und der Indikator können im Gefäß S vorgelegt werden. Als günstig hat sich die Vorlage in pulverisierter Form oder als Tablette erwiesen.

Im letzten Verfahrensschritt F erfolgt die Ermittlung des Volumens V aus der Differenz D dem
35 pH-Wert des Wassers, der Redoxaktivität und/oder Wasserhärte bzw. komplexierenden Eigenschaften am Umschlagspunkt und der Menge der in Schritt D zugegebenen Substanz. Die Berechnung des Volumens V aus den oben genannten variablen und konstanten

5 Meßgrößen kann in an sich bekannter Weise durch dem Fachmann bekannte Formeln erfolgen. Um dem Verbraucher die Volumenbestimmung zu erleichtern, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Abhängigkeit zwischen dem Volumen V und der Differenz D des in den Schritten C und F zugesetzten Wassers grafisch darzustellen, so dass der Verbraucher aus der Differenz D unmittelbar auf das Volumen V des Hohlkörpers bzw. Gartengewässers schließen kann.

10 Wenn die Wasserqualität bzw. Ausgangswerte des Wassers, wie Wasserhärte, erkennen lassen, dass die relative Volumendifferenz zu gering ist, um eine genaue Bestimmung durchführen zu können, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn vor dem Schritt C eine der Substanz M_C bzw. M_C komplementäre Substanz (z.B. der Reaktand) in äquimolarer Masse zugesetzt wird. Dies kann beispielsweise erforderlich sein, wenn die Wasserhärte sehr hoch ist.

15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Kit zur Durchführung des oben beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung des Volumens V von offenen und geschlossenen Hohlräumen sowie Gartengewässern und Erdgruben, das folgende Komponenten umfasst:

- a) eine definierte Menge eines Reaktanden,
- b) Indikator,
- 20 c) mindestens 1 Gefäß für die Aufnahme von Reaktand und Indikator sowie Wasser aus dem Volumen V ,
- d) eine definierte Menge einer Substanz, die puffernde, redoxaktive und/oder wasserhärtebildende oder komplexierende Eigenschaften aufweist..

25 Dieses erfindungsgemäße Kit ermöglicht es auch einem Laien, auf einfache und unkomplizierte Weise das Volumen V von z.B. Gartengewässern zu bestimmen. Das Kit enthält mindestens ein Gefäß für die Aufnahme von Reaktand und Indikator sowie für das zu entnehmende Wasser aus dem Volumen V . Nachdem das Wasser in einem ersten Durchgang entnommen und dem Reaktanden und dem Indikator in einer Menge zugesetzt wurde, bis der Umschlagspunkt des Indikators erreicht war, wird das Volumen bzw, die Füllhöhe des zugegebenen Wassers bestimmt. Nachdem die definierte Menge einer puffernden, redoxaktiven und/oder wasserhärtebildende oder -komplexierende Substanz zu dem Volumen V gegeben wurde, wird in einem zweiten Schritt Wasser aus dem Volumen V zur weiteren definierten Menge Reaktand und einem Indikator gegeben und die zugegebene Menge Wasser bestimmt. Aus der Differenz D der jeweils zugegebenen Wassermenge wird
35 das Volumen V bestimmt. Um dem Laien die Bestimmung des Volumens V aus den

erhaltenen Daten zu erleichtern, ist dem Kit eine grafische Darstellung beigelegt, aus der ausgehend von der Differenz D das Volumen V unmittelbar ermittelt werden kann.

In einer bevorzugten Ausgestaltung enthält das erfindungsgemäße Kit mindestens zwei
5 Gefäße, in das der Reaktand und der Indikator gefüllt werden können bzw. die bereits damit gefüllt sind. Vorzugsweise weisen diese Gefäße eine Skalierung auf. In diese beiden Gefäße werden jeweils vor und nach Zugabe der puffernden, redoxaktiven und/oder wasserhärtenden Substanz entsprechende Mengen Wasser zugegeben, bis der Indikator einen Farbwechsel anzeigt.

10 Weist das Wasser in dem Reservoir, dessen Volumen bestimmt werden soll nur eine sehr geringe Wasserhärte oder Pufferkapazität auf, besteht die Gefahr, dass die zuzugebende Wassermenge V_C zu groß für eine praktische Handhabung ist. In diesem Fall hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn dem Volumen vor dem Schritt C ein Puffer oder Härtebildner
15 zugesetzt wird. Umgekehrt kann bei Wasser mit einem hohen Härte- oder Pufferungsgrad die zuzugebende Wassermenge V_C sehr gering sein, sodass die Bestimmung fehlerbehaftet ist. In einem solchen Fall hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn dem Volumen vor dem Schritt C ein Komplexbildner bzw. eine Säure zugesetzt wird.

20 In der Regel ist die Wasserhärte/Karbonathärte bekannt. Sollte diese nicht bekannt sein, kann der erfindungsgemäße Kit einen Test zur Bestimmung der Wasserhärte enthalten.

Für diese Fälle kann das Kit von vorneherein mit 2 Substanzen M_E ausgestattet werden, die sich ihrerseits zu Reaktanden ergänzen würden.

25 Ist die eine Substanz ein Puffer oder eine Base, so ist die ergänzende Substanz im Kit eine Säure. Bzw. umgekehrt.

Ist die Substanz ein Oxidationsmittel, so ist die ergänzende Substanz im Kit ein Reduktionsmittel, bzw. umgekehrt.

Ist die Substanz ein Härtebildner, so ist die ergänzende Substanz im Kit ein Komplexbildner,
30 bzw. umgekehrt.

Werden Substanz und ergänzende Substanz in äquimolaren Mengen verwendet, so heben sich die jeweiligen Wirkungen auf die Wasserchemie entsprechend auf.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. das erfindungsgemäße Kit hat den Vorteil, dass es neben der Bestimmung des Volumens V des Hohlkörpers bzw. Gewässers auch dazu verwendet werden kann, die Wasserqualität, beispielsweise die Carbonathärte

(Pufferungskapazität) des Wassers zu bestimmen. Aus den ermittelten Daten kann über eine einfache Gleichung die Carbonathärte errechnet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist dem erfindungsgemäßen Kit in der grafischen Darstellung zur Ermittlung des Volumens V eine weitere Darstellung zur Bestimmung der Carbonathärte beigelegt.

5

Beispiel:

10 In zwei Reagenzgläsern $V = 20$ ml werden 4,1 mg Natriumhydrogensulfat und ein pH-Indikator mit einem Umschlagspunkt (K_s -Wert) von 4,3 (Bromkresolgrün + Alizarinrot S) vorgelegt. Aus einem Gartenteich wird eine Wasserprobe entnommen und das 1. Reagenzglas wird damit langsam aufgefüllt, bis ein Farbumschlag von Gelb nach Blau auftritt. Die Füllhöhe im Versuch betrug 15 cm. In den Gartenteich werden 84 g
15 Natriumhydrogencarbonat (vorher gelöst) gut verteilt. Nach 15 Minuten Wartezeit für eine gute Vermischung wird eine zweite Wasserprobe entnommen und das zweite Reagenzglas wird damit aufgefüllt, bis der Farbumschlag eintritt. Die Füllhöhe betrug im Experiment 10 cm.

20 4,14 mg Natriumhydrogensulfat neutralisieren die Alkalinität von 15 ml Wasser mit einer Carbonathärte von 2mmol HCO_3/l .

Die Zugabe von einer "Packung" NaHCO_3 (84 g (1 MOL)) zum Teich erhöht die Alkalinität entsprechend dem vorhandenen Wasservolumen. Bei einem Wasservolumen von 1 m^3 wird die Alkalinität um 1 mmol/l erhöht; die vorgelegte Säuremenge wird bei Wasserzugabe nun
25 ausreichend sein, um 10 ml Wasser zu neutralisieren. Der Versuchsteich hatte eine Größe von 1 m^3 .

Hätte der Teich eine andere Ausgangsalkalinität gehabt, so wäre die Differenz zwischen beiden Carbonathärten dennoch umgekehrt proportional des Teichvolumens. Durch den
30 Vergleich müssen keine absoluten Messwerte ermittelt werden; allein das Volumen V_c und die Volumendifferenz V_c zu V_E sind signifikant für die Bestimmung der Teichgröße.

Sollen große und kleine Wassermengen mit diesem Verfahren bestimmt werden, so muss die Zahl an eingesetzten Packungen variiert werden. Daraus ergibt sich ein direkt proportionaler
35 Faktor für die Errechnung der Teichgröße.

06 124

- 11 -

Die Reagenzgläser werden mit der Säure und dem Indikator in stets gleicher Konzentration vorher gefertigt. (Es können auch Tabletten gefertigt werden). Für unser Beispiel haben wir eine Lösung von Natriumhydrogensulfat und Indikator volumetrisch in die Reagenzgläser gegeben und diese Lösung im Trockenschrank eingedampft.

5

Berechnungsvorschrift:

M (NaHSO₄*H₂O) = 138,07 g/mol

10 M (NaHCO₃) = 84 g/mol

Vorlagegefäß Nennvolumen 20 ml; Höhe 20 cm, 1cm/ml.

Einwaage Säure m (NaHSO₄*H₂O) = 4,14 mg

Indikator: Mischindikator aus Bromkresolgrün und Alizarinrot S.

15 Aus einer Stammlösung, die 41,4 g NaHSO₄*H₂O und 50 ml Mischindikator je Liter enthielt, wurde in jedes Vorlagegefäß 0,1 ml dosiert und zur Trockene eingengt.

Die vorgelegte Säuremenge wird durch die im Wasser vorhandene Pufferkapazität verbraucht, der Äquivalenzpunkt ist durch den Farbumschlag von Gelb (sauer) nach Blau (pH = 4,3) zu erkennen.

20 Durch die Zugabe des Natriumhydrogencarbonates zum Reservoir V, wird dort die Hydrogencarbonatkonzentration erhöht.

Die im 2. Gefäß vorgelegte Menge an Säure wird also früher verbraucht sein. Das Volumen an Wasser ~ Füllhöhe wird also geringer.

25 Die Karbonathärte des Wassers ist umgekehrt proportional der Füllhöhe bzw. des Volumens im Messgefäß: Die Zunahme an Karbonathärte ist sinkt mit steigender Größe des Wasserreservoirs. Es gelten die einfachen Zusammenhänge:

$$KH_0 [\text{mmol} / \text{l}] = \frac{0,03 \mu\text{mol}}{V_1 [\text{ml}]}$$

$$KH_1 [\text{mmol} / \text{l}] = \frac{0,03 \mu\text{mol}}{V_2 [\text{ml}]}$$

$$KH_1 - KH_0 = \frac{n_{\text{zugegeben}} [\text{mol}]}{V_{\text{Reservoir}} [\text{m}^3]}; n = 1 \text{ für 1 Einheit (Packung) mit 1 mol Bicarbonat}$$

$$V_{\text{Reservoir}} [\text{m}^3] = \frac{n_{\text{zugegeben}} [\text{mol}]}{KH_1 - KH_0}$$

06 124

- 12 -

Am Messgefäß oder auf einer beiliegenden Skala ist die Karbonathärte und nicht die Füllhöhe an zu bringen, damit die Auswertung für Laien einfach möglich ist.

5 Soll die Volumenbestimmung mittels Härteerhöhung, Erhöhung des Redoxvermögens o.a ermittelt werden, gilt die gleiche Berechnungsvorschrift, es sind die Größen zu ersetzen.

$V_1 = \text{Verbrauch bei 1. Messung [ml]}$

$V_2 = \text{Verbrauch bei 2. Messung [ml]}$

$n = \text{vorgelegte Säuremenge in } \mu\text{mol / L}$

$n_d = \text{eingebraachte Menge Bicarbonat in mol / L}$

$V_T = \text{zubestimmendes Volumen [m}^3\text{]}$

$KH = \text{Karbonathärte in mmol / L}$

$$KH_1 = \frac{n}{V_1}; V_1 = \frac{n}{KH_1}$$

$$KH_2 = \frac{n}{V_2}; V_2 = \frac{n}{KH_2}$$

$$KH_2 = KH_1 + \Delta KH$$

$$\Delta KH = \frac{n_d}{V_T} = KH_1 - KH_0 = \frac{n_d}{V_T}; n = 1, \text{ für 1 Einheit (Packung) mit 1 mol Bicarbonat}$$

$$V_1 - V_2 = \frac{n}{KH_1} - \frac{n}{KH_1 + \frac{n_d}{V_T}}$$

$$(V_1 - V_2) * (KH_1 + \frac{n_d}{V_T}) = \frac{n * ((KH_1 + \frac{n_d}{V_T}))}{KH_1} - n$$

$$\frac{V_1 - V_2}{V_2} = \frac{n_d}{KH_1 * V_T} = \frac{n_d * V_1}{n * V_T}$$

$$\frac{V_1 - V_2}{V_2 * V_1} * \frac{n}{n_d} = \frac{1}{V_T}$$

$$V_T [\text{m}^3] = \frac{V_1 * V_2}{V_1 - V_2} * \frac{n_d}{n * 1000} = \frac{n_d [\text{mol}]}{KH_1 - KH_2}$$

Patentansprüche

1. Verfahren zur Volumenbestimmung von offenen und geschlossenen Hohlkörpern (V),
5 welches die Schritte umfasst
- A1. falls erforderlich Füllen von V mit Wasser
- B1. Vorlegen einer definierten Menge M_B Reaktand und Indikator mit einem definierten Umschlagspunkt,
- C1. Zugabe von Wasser aus V zu Reaktand und Indikator aus Schritt B in einer
10 Menge bis der Indikator einen Farbwechsel anzeigt, ggf. Bestimmen der zugegebenen Menge Wasser V_C ,
- D1. Zugabe einer definierten Menge einer Substanz M_D , die die Eigenschaften des Wassers verändert,
- E1. Zugabe von Wasser aus Schritt D zu einer definierten Menge M_E Reaktand und
15 pH-Indikator mit einem definierten Umschlagspunkt bis der Indikator einen Farbwechsel anzeigt, ggf. Bestimmen der zugegebenen Menge Wasser V_E ,
- F1. Bestimmen der Größendifferenz D aus den in C und F zugegebenen Mengen Wasser.
- G1. Ermitteln des Volumens V aus den Messgrößen Differenz D, pH-Wert, Härte
20 und/oder Redoxpotential des Wassers am Umschlagspunkt des Indikators und der Menge der in Schritt D zugegebenen Substanz.
2. Verfahren zur Volumenbestimmung von offen und geschlossenen Hohlkörpern (V),
25 welches die Schritte umfasst
- A2. falls erforderlich Füllen von V mit Wasser
- B2. Vorlegen einer definierten Menge Wasser V_{B2}
- C2. Zugabe eines Reaktand M_{C2} und Indikator mit einem definierten Umschlagspunkt
zum Wasser Schritt B bis der Indikator einen Farbwechsel anzeigt, ggf.
Bestimmen der zugegebenen Menge Reaktand M_{C2} ,
- 30 D2. Zugabe einer definierten Menge einer Substanz M_D , die die Eigenschaften des Wassers verändert,
- E2. Zugabe von Reaktand M_{E2} und pH-Indikator mit einem definierten Umschlagspunkt zu einer definierten Menge Wasser aus Schritt D2 bis der Indikator einen Farbwechsel anzeigt, ggf. Bestimmen der zugegebenen Menge
35 Wasser V_E ,
- F2. Bestimmen der Größendifferenz D aus den in C2 und F2 zugegebenen Mengen Reaktand,

G2. Ermitteln des Volumens V aus den Messgrößen Differenz D, pH-Wert, Härte und/oder Redoxpotential des Wassers am Umschlagspunkt des Indikators und der Menge der in Schritt D zugegebenen Substanz.

- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen V eine Grube, ein Becken, ein natürliches oder künstliches Gewässer oder eine Kaverne ist.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktand oder die Substanz ausgewählt ist aus Säuren, Basen, Reduktionsmittel, Oxidationsmittel, Puffer, Komplexbildner, usw.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure ausgewählt ist aus anorganischen oder organischen Säuren mit einem KS- -Wert kleiner als 6,5.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure ausgewählt ist aus Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Alkalihydrogensulfate, organischen Säuren wie Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Oxalsäure.
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der der Indikator ausgewählt ist aus pH-Indikatoren, Redoxindikatoren oder Metallochromindikatoren.
- 30 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt D zugegebene Substanz M_D den pH-Wert des Wassers ändert oder puffernde, redoxaktive und/oder wasserhärtebildende bzw. -komplexierende Eigenschaften aufweist zu V.
- 35 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Substanz M_D puffernde Eigenschaften aufweist und ausgewählt ist aus Alkali- oder Erdalkali-, -oxiden, -carbonaten, -hydrogencarbonaten, insbesondere NaHCO₃, KHCO₃, oder Säuren oder Laugen, insbesondere Salzsäure, Schwefelsäure, Hydrogensulfate, Essigsäure.
- 40 10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Substanz M_D mit redoxaktiven Eigenschaften ausgewählt ist aus Alkali- und/oder Erdalkaliperoxiden, , wie 2NaCO₃*3(H₂O₂), 2KCO₃*3(H₂O₂), CaO₂, MgO₂, oder Peroxverbindungen oder Peressigsäure, H₂O₂, Hypochlorite, Ozon, Chlor oder Nitrit.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Substanz M_D mit wasserhärtebildenden oder -senkenden Eigenschaften ausgewählt ist aus Erdkalimetallchloriden, -sulfaten, -carbonaten und/oder -nitrat, aus einer Zusammensetzung aus $CaCl_2$, $CaCO_3$ und $Alkali_2CO_3$ besteht, aus komplexierenden Stoffen, wie Chelatbildnern..
12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Substanz ein Oxidationsmittel, der Reaktand ein Reduktionsmittel mit einem Redoxindikator ist, bei dem nur das Volumen V_e zu ermitteln ist, um die Größe V zu bestimmen.
13. Verfahren nach Anspruch 1, in welchem vor dem Schritt C eine der Substanz M_D bzw. M_C komplementäre Substanz (z.B. der Reaktand) in äquimolarer Masse zugesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass Reaktand und Indikator in den Schritten B und E gleich sind.
15. Verfahren nach einem der Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass Reaktand und Indikator in den Schritten B und E in einem Volumen S mit Skalierung vorgelegt werden.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass Volumen S dazu geeignet ist, Wasser aus dem Volumen V zu entnehmen.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass Volumen S in Form einer Pipette, Spritze, Kolben, Reagenzglas ausgestaltet ist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz E aus einem Graphen oder einer Tabelle abgelesen wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Auswertgleichung die allgemeine Form: $V_T = n_d/(A-B) =$

$$\underline{\underline{V_T[m^3] = f * \frac{V_1 * V_2}{V_1 - V_2} * \frac{n_d}{n * 1000} \text{ hat.}}}$$

20. Kit zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Komponenten umfasst:
- a) eine definierte Menge eines Reaktanden,
 - b) Indikator,
 - 5 c) mindestens 1 Gefäß für die Aufnahme von Reaktand und Indikator sowie Wasser aus dem Volumen V ,
 - d) eine definierte Menge einer Substanz, die die Eigenschaften des Wassers verändert.
21. Kit nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass es 2 Gefäße enthält, die mit Reaktand und Indikator gefüllt sind.
- 10
22. Kit nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktanden M_B und M_E in flüssiger Form und die Substanz M_D in fester Form oder die Reaktanden M_B und M_E in fester Form und die Substanz M_D in flüssiger Form vorliegen.
- 15
23. Kit nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Gefäße eine Skalierung aufweisen.
24. Kit nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass es eine graphische Darstellung oder Tabelle enthält, mit der aus der die Differenz D das Volumen abgelesen werden kann.
- 20
25. Kit nach einem der Ansprüche 20 bis 24, das neben der Substanz M_d eine zusätzliche Substanz enthalten ist, wobei M_D vorzugsweise ein Bicarbonat ist und st die zusätzliche Substanz eine Säure.
- 25