Die Zeitungen berichteten über bedeutenden Schaden in Remich, wo Häuser abgedeckt und Bäume entwurzelt wurden. Im Merterter Schloßpark wurden cirka 60 Bäume entwurzelt. Aehnliche Meldungen liefen aus Trintingen, sowie aus Mörsdorf (Sauer) ein. In Luxemburg war der Schaden an Telephon- und Telegraphenleitungen bedeutend. Ferner berichtete die Presse über Schaden in den Weinbergen, sowie in der Vogelwelt. Sie meldete des weitern, daß der Wirbel stellenweise sprungweise vorging. Daß der Sturm sich nicht auf unser Ländchen beschränkt hat, beweisen die Berichte über ähnliche Verheerungen an der Mosel, an der Saar und am Rhein. Forts. folgt.

Härtezahl, Leitfähigkeit und Colinachweis.

Ihre Bedeutung bei der Überwachung von Trinkwasseranlagen.

von Dipl. Ing. *P. MEDINGER.*

Das Wasser, wie wir es im Haushalte benutzen, stellt bekanntlich kein chemisch reines, destilliertes Wasser dar, es enthält jedoch von diesem meist über 99,9%. Diese 999 Tausendstel spielen bei der hygienischen Würdigung eines Trinkwassers auf Grund der chemischen und bakteriologischen Untersuchung weiter keine Rolle, die Begutachtung stützt sich einzig und allein auf das eine bleibende Tausendstel: auf die im Waser gelösten oder suspendierten Gase, Salze und organischen Körper.

Die im Wasser gelösten Gase sind, soweit es sich nicht um ganz außergewöhnliche Gase, wie Schwefelwasserstoff usw. handelt, bei der hygienischen Bewertung des Wassers von nur geringer Bedeutung, indem sie praktisch lediglich die Schmackhaftigkeit des Wassers beeinflussen. Ihre Bedeutung in technischer Hinsicht kann allerdings sehr groß werden, wie ich in einer späteren Arbeit zeigen werde.

Unter den Begriff der im Wasser suspendierten organischen Körper fasse ich auch die im Wasser enthaltenen Kleinlebewesen, Bakterien, auf die ich am Schlusse dieser Arbeit zurück kommen werde.

Ich will hier vor allem die im Wasser gelösten, nicht organisierten chemischen Substanzen und Salze besprechen, die man in ihrer Gesamtheit als den Salzgehalt, Trockenrückstand oder Eindampfrückstand bezeichnet. Diese Körper teile ich ein in zwei Gruppen, und zwar: I) die in jedem Wasser enthaltenen, sich in dem vom Wasser auf seiner unterirdischen Bahn durchflossenen Boden stets vorfindenden und aus diesem entnommenen Salze. Es sind dies vor allem und fast ausschließlich die Härtebildner, Calcium und Magnesiumsalze, daneben Spuren von Kieselsäure,

Tonerde und dergl. m. Letztere können wegen ihrer geringen Menge und Bedeutung in unsern weitern Betrachtungen außer Acht gelassen werden.

Gruppe II begreift die unter normalen Umständen nur durch oberflächliche Verunreinigung ins Wasser gelangenden Substanzen, wie Alkalisalze, Chloride, Sulfate, Phosphate, Nitrate, Nitrite, organische Substanz und deren Zersetzungsprodukte: Ammoniak, salpetrige Säure, Salpetersäure usw. Gruppe I bezeichne ich als die natürlichen, Gruppe II als die accidentellen Bestandteile des Trockenrückstandes. Der Filtration, dem großen Reinigungsprozeß des verschmutzten Oberflächenwassers beim Durchdringen des Erdreiches, verdankt, wie ich an anderer Stelle[1]) gezeigt habe, die erste Gruppe ihr Entstehen, während im Gegenteil Gruppe II um so geringer ausfallen wird, je länger und intensiver die Reinigung, die Filtration des Wassers vor sich geht. Die hygienische Bedeutung der Gruppe I ist demnach an sich nur eine verhältnismäßig geringe, indem sie durch ihre relative Menge einen Rückschluß auf die der zweiten Gruppe gestattet.[2]) Dagegen ergibt sich aus dem soeben gesagten ohne weiteres die große Bedeutung, die der II. Gruppe bei der gesundheitlichen Bewertung eines Trinkwassers zukommen muß. Diese Annahme findet denn auch in der Praxis darin ihre Bestätigung, daß von jeher bei der chemischen Untersuchung der Wasser die einzelnen Vertreter dieser Gruppe qualitativ und meist auch ihrer Menge nach bestimmt wurden. In meiner Abhandlung über die Bestimmung der Phosphate[3]) habe ich die Bedeutung der einzelnen Substanzen dieser Gruppe kurz skizziert.

Die Forderung der Berücksichtigung der lokalen Verhältnisse, die sich wie ein roter Faden durch das ganze Gebiet der Wasserbegutachtung zieht, findet auch bei der hier von mir vorgeschlagenen Einteilung der Wassersalze in zwei Gruppen ihre Geltung, indem es öfter vorkommen wird, daß infolge spezieller Bodenverhältnisse bei bestimmten Wassern einzelne Körper der II. Klasse in die I. gehören, so z. B. das Chlor bei Kochsalzhaltigem Boden usw.

Auf die Besprechung der einzelnen Bestandteile des Trockenrückstandes will ich hier nicht eingehen, sondern nur die Bedeutung der einzelnen Gruppen als Ganzes und besonders ihres Verhältnisses zu einander behandeln. Daran sollen sich dann einige Angaben schließen, wie sich diese neuen Werte bei der Unter-

[1]) P. Medinger, Die Härte des Wassers und ihre hygienische Bedeutung, Mon. Ber. 1915 p 95 ff.

[2]) ebd.

[3]) P. Medinger, Phosphorsäure im Trinkwasser, ebd. p. 103.

suchung des Wassers und speziell bei der Ueberwachung einer Trinkwasserversorgungsanlage verwerten lassen.

Wie können wir nun die beiden Gruppen der Wassersalze ihrer Menge nach bestimmen? Ich will von vornherein bemerken, daß zu ihrer Verwertung wissenschaftlich genaue Zahlen gar nicht erfordert sind, da es sich hierbei nicht etwa um enggezogene Grenzzahlen handelt, sondern vorwiegend um die Bestimmung des Verhältnisses der beiden Gruppen zu einander. Eine vollständige chemische Analyse des Wassers, d. h. eine quantitative Bestimmung seiner sämtlichen Bestandteile würde diese Werte sehr genau wiedergeben. Eine solche Analyse würde aber Tage, ja Wochen zu ihrer Ausführung erfordern, und kann daher, besonders für die Ueberwachung einer Trinkwasseranlage, wo es sich darum handelt, etwaige Veränderungen in der Zusammensetzung des Wassers möglichst schnell aufzufinden und aufzuklären, gar nicht in Betracht kommen. Es können demnach hier nur annähernde, doch möglichst genaue «Schnellmethoden» zur Anwendung kommen.

Für die Gruppe I haben wir eine solche in der Härtebestimmung (da sie ja praktisch ausschließlich aus den Härtebildnern besteht), auf deren Methoden ich weiter unten näher eingehen werde. Der so ermittelte Wert sei mit *H* bezeichnet. Da wir über eine ähnliche, rasche Methode zur Bestimmung der Gruppe II nicht verfügen, so helfen wir uns so, daß wir den Abdampfrückstand *T* bestimmen und Gruppe II aus der Differenz $T - H$.

Zur Bestimmung des Trockenrückstandes dampft man ein abgemessenes Quantum Wasser, am besten ein Liter, in einer gewogenen Platinschale vollständig ein, trocknet einige Stunden bei 110° imTrockenschrank und wägt. Auf den ersten Blick mag das Verfahren ja recht einfach und sicher erscheinen, es hat aber doch seine großen Mängel. Es gibt nur annähernd richtige Werte; teils weil bei der meist gewählten Trocknungstemperatur von 110° C. nur ein mehr oder weniger großer Teil des Krystallwassers der im Trockenrückstand enthaltenen Salze verdampft, (Gyps) andrerseits weil bei dieser Temperatur bereits eine teilweise Zersetzung und Verflüchtigung besonders von organischen Stoffen eintritt. Trocknet man bei höherer Temperatur, so werden die Resultate noch weniger übereinstimmend. Vielfach bestimmt man auch einfach direkt den «Glührückstand», indem man den Trockenrückstand bis zur Gewichtskonstanz glüht. So erhält man zwar konstante Resultate, doch finden dabei so weitgehende Zersetzungen und Umsetzungen statt, daß die erhaltenen Zahlen mit dem wirklichen Salzgehalt des Wassers nicht in Einklang zu bringen sind.

Ferner ist das Eindampfen größerer Mengen Wasser eine sehr langwierige Geschichte, besonders auch deshalb, weil wegen ihres

enorm hohen Preises meist nur eine kleine Platinschale zur Verfügung steht. Man kann das Verfahren zwar dadurch wesentlich abkürzen, daß man z. B. nur 100 cc. eindampft und die erhaltenen Resultate mit 10 multipliziert. Hierbei werden aber auch wieder die der Methode anhaftenden Fehler verzehnfacht.

Es war unter diesen Umständen für die Ueberwachung von Wasserversorgungsanlagen ein außerordentlich großer Fortschritt, als zur annähernden Bestimmung des Trockenrückstandes eine neue Methode in Anwendung kam, die an Schnelligkeit, leichter Ausführbarkeit und Eleganz, bei genügender Genauigkeit in der analytischen Chemie wohl ohne Gleichen dasteht. Es besteht diese Methode in der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Trinkwassers.

Chemisch reines Wasser leitet den elektrischen Strom praktisch gar nicht; ebensowenig leiten die im Wasser enthaltenen Salze in trockenem Zustande. Löst man aber von diesen Salzen auch nur eine geringe Menge im Wasser auf, so wird das Wasser sofort leitend. Die Ionentheorie von Arrhenius lehrt uns, daß die im Wasser gelösten Salze zum größten Teil, ja bei der hier herrschenden großen Verdünnung praktisch vollständig in Ionen, d. h. in mit elektrischen Ladungen behaftete Atome, resp. Radikale dissoziiert sind. Schon lange vor Arrhenius war es bekannt, daß beim Durchgang eines elektrischen Stromes durch eine Flüssigkeit es die Ionen sind, die die elektrische Energie von der Anode zur Kathode übertragen, daß also die Ionen als die Transporteure des elektrischen Stromes in Flüssigkeiten anzusehen sind. Je mehr solcher Ueberträger der Elektrizität also im Wasser vorhanden sind, je mehr Salze es gelöst enthält, umso besser wird es den elektrischen Strom leiten. Es wird sich also aus der Leitfähigkeit des Wassers ein Rückschluß ziehen lassen auf die Menge der darin gelösten Salze.

Direkt gemessen wird in Wirklichkeit nicht die Leitfähigkeit, sondern ihr reciproker Wert: der Widerstand, den der elektrische Strom beim Durchgang durch einen Elektrolyten zu überwinden hat. Je niedriger dieser Widerstand, desto höher die Leitfähigkeit. Als Einheit des Widerstandes gilt diejenige einer Flüssigkeit, von der ein Würfel von einem Quadratcentimeter Seitenfläche einen Widerstand von einem Ohm besitzt, und als spezifischer Widerstand eines Elektrolyten bezeichnet man den Widerstand eines Kubikcentimeterwürfels dieser Flüssigkeit. Die spezifische Leitfähigkeit ist der reciproke Wert des spezifischen Widerstandes; bezeichnet man letzteren mit w, so ist die spez. Leitfähigkeit ($\varkappa$) gleich $1/w$. Zur Messung von elektrischen Widerständen bedient man sich allgemein der Wheatstone-Kohlrausch'schen Messbrücke.

Das Prinzip dieses Meßapparates, der sich in der physikalischen wie auch in der analytischen Chemie immer mehr einführt, sei hier kurz erklärt.

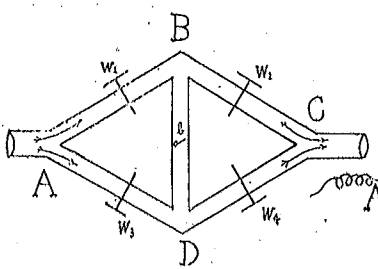


Fig. I.

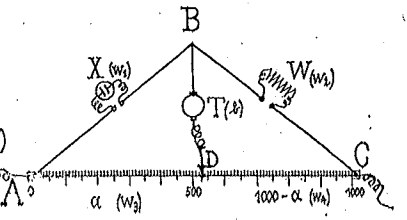


Fig. II.

Fig. I zeigt ein System von in der Richtung der Pfeile von einem Wasserstrom durchflossenen Röhren ABC und ADC. B und D sind durch eine weitere Röhre miteinander verbunden, die in der Mitte einen «Stromanzeiger» etwa in Form eines durch fließendes Wasser leicht beweglichen Blättchens (b) enthalte. Durch Schließen und Oeffnen der vier Hähne *w1, w2, w3* und *w4* lasse sich in jeden der vier Röhre AB, BC, AD und DC der Widerstand der sich dem durchfließenden Wasser bietet, beliebig ändern. Der Widerstand der vier Rohrstücke selbst sei zu vernachläßigen. Sind nun in alle vier Hähne gleichweit geöffnet, die Widerstände *w1, w2, w3* und *w4* also gleich, so wird in der Brücke BD kein Wasser fließen; sie wird «stromlos» sein und das Blättchen b bewegt sich nicht. Wegen der Gleichheit der Widerstände herrscht eben zwischen B und D keinerlei Druckdifferenz. Sowie ich aber nun einen der vier Hähne, z. B. *w1* weiter schließe, also den Widerstand in AB vermehre, wird der Druck in B geringer als in D werden, und es fließt Wasser durch die *Brücke* von D nach B: das Blättchen bewegt sich nach oben. Schalte ich aber durch gleichmäßiges Schließen von *w1* und *w3* in den Schenkeln AB und AD den gleichen Widerstand ein, so wird der Druck in B und D wieder gleich sein und die Brücke keinen Strom führen. Das gleiche Resultat wird erreicht durch gleichmäßiges Schließen von *w1* und *w2*, oder von *w2* und *w4* oder schließlich von *w3* und *w4*. Kurz und gut: es wird kein Strom durch die Brücke BD fließen, sobald das Verhältnis *w1: w3=w2: w4* zwischen den einzelnen Widerständen besteht. Ins Elektrische übertragen sieht die Sache ungefähr wie in Fig. 2 skizziert, aus. Die beiden Schenkel AB und DC sind hier durch einen sogenannten «Messdraht» gebildet, das ist ein genau 1000 mm langer, auf einer in mm geteilten Skala ausgespannter Platindraht von genau gleichmäßigem Durchmesser. X (*w1*) ist der zu messende Widerstand, w ist ein bekannter, hier eingeschalteter Vergleichswiderstand. Die Brücke BD enthält einen empfindlichen

Stromanzeiger, für Gleichstrom ein Galvanometer, für den bei Messungen von elektrolytischen Widerständen stets gebrauchten Wechselstrom ein Telephon. Der Gleichkontakt D wird auf dem Messdraht soweit nach rechts oder nach links verschoben bis die Brücke stromlos wird, was man daran erkennt, daß das Telephon keinen Ton mehr von sich gibt (oder das Galvanometer keinen Ausschlag mehr zeigt). Dann ist das oben angegebene Verhältnis erreicht. *w1* ist hier der zu messende Widerstand X; *w2* ist der bekannte Widerstand w; *w3* ist die auf der Millimeterskala des Messdrahtes ablesbare Länge a; *w4* ist dann 1000—a. Also haben wir $X : a = w : 1000 - a$, oder $x = w. \frac{a}{1000-a}$ Als einzige Unbekannte ist der Wert von x durch diese Gleichung ohne weiteres gegeben.

Um den spez. Widerstand einer Flüssigkeit zu messen, gießt man sie in ein «Leitfähigkeitsgefäß», d. h. ein Glasgefäß mit zwei eingeschmolzenen Platinelektroden zur Zu- und Ableitung des elektrischen Stromes, und schaltet dieses bei X in den Stromkreis der Messbrücke ein. Den bekannten Widerstand bei w wählt man so, daß er dem zu messenden ungefähr gleichkommt (100, 500, 1000 Ohm). Nun schließt man den Strom und verschiebt D bis der singende Ton im Telephon verstummt oder ein Minimum erreicht. a liest man auf der Millimeterskala ab und entnimmt das Verhältnis $\frac{a}{1000-a}$ einer dem Apparat beigegebenen Tabelle. Wenn die beiden Elektroden des Widerstandsgefäßes genau 1 Quadratcentimeter groß wären und in genau 1 cm Entfernung von einander ständen; wenn ferner alle Stromlinien nur innerhalb des Elektrodenraumes verlaufen würden, so wäre der so bestimmte Widerstand der spezifische. Da aber in den gebräuchlichen Widerstandsgefäßen diese Bedingungen nie erfüllt sind, so müssen wir zur Bestimmung des spez. Widerstandes erst die «Kapazität unsers Gefäßes kennen lernen, d. h. den Widerstand, den eine Flüssigkeit vom spez. Widerstand 1 in dem Gefäß zeigen würde. Das Produkt dieser Kapazität mit dem gefundenen Widerstand gibt dann den spez. Widerstand unserer Flüssigkeit. Die spezifische Leitfähigkeit ist der reciproke Wert dieser Zahl. Zur Bestimmung der Leitfähigkeitskapazität unseres Gefäßes füllen wir es mit einer Flüssigkeit, deren spez. Leitfähigkeit genau bekannt ist, und bestimmen den Widerstand. Am besten eignet sich hierzu eine bei 18° C. gesättigte Gypslösung. Der so gefundene Widerstand multipliziert mit der bekannten Leitfähigkeit der Gypslösung gibt uns die gesuchte Kapazität, die mit C bezeichnet werden soll. Ist $\varkappa$ die spez. (gesuchte) Leitfähigkeit eines Wassers, w der Widerstand den es im Leitfähigkeitsgefäß von der Kapazität C gibt, so erhalten wir die Gleichung: $\varkappa = \frac{C}{w}$

Es sei noch erwähnt, daß diese Bestimmungen von der Temperatur stark abhängig sind und daher stets bei ein und derselben Temperatur (18° C.) vorgenommen werden müssen. Die Leitfähigkeitsgefäße sind daher auch meistens mit einem empfindlichen Thermometer versehen. Am bequemsten arbeitet man bei etwas niedrigerer Temperatur und bringt dann die Flüßigkeit im Leitfähigkeitsgefäß durch Umfassen dieses mit der warmen Hand auf 18° C. Der zu diesen Messungen benötigte Wechselstrom wird durch ein kleines Induktorium geliefert.

Zur Erklärung, wie man nun von dem spezifischen Leitvermögen zum Trockenrückstand gelangen kann, will ich vor der Hand annehmen, es sei in dem Wasser nur ein Salz gelöst. In jedem einschlägigen Handbuche finden wir für jedes Salz dessen «Aequivalentleitvermögen» angegeben, d. h. das Leitvermögen berechnet für eine Lösung dieses Salzes die in 1cc ein Grammäquivalent davon gelöst enthielte. Dividieren wir also das spezifische Leitvermögen unserer Lösung durch das Aequivalentleitvermögen (Δ) des gelösten Salzes, so erhalten wir die Anzahl der im cc Wasser gelösten Grammäquivalente. Um den Salzgehalt der Lösung in Grammen pro Liter zu erhalten, haben wir diesen Wert $\frac{\varkappa}{\Delta}$ nur mehr mit dem Aequivalentgewicht (A) und mit 1000 zu multiplizieren. Also ist der Trockenrückstand:

$$T = \varkappa . \frac{A}{\Delta} \cdot 1000.$$

Nun haben wir im Wasser nicht nur ein einziges Salz, sondern eine ganze Anzahl gelöst, wir müssen also für A und Δ die mittleren Werte der verschiedenen Salze einsetzen. Die Aequivalentgewichte und Aequivalentleitvermögen der hier am meisten in Betracht kommenden Salze sind folgende:

	A		Δ	
Calciumkarbonat . .	$100 : 2 = \overline{50}$		$\overline{96}$	
Calciumsulfat	$136 : 2 = 68$		107	
Magnesiumkarbonat	$84 : 2 = 42$	Im Mittel	92	Im Mittel
Magnesiumsulfat . .	$120 : 2 = 60$	56	93	rund
Kochsalz	58		103	100
Natriumsulfat. . . .	$120 : 2 = 60$		97	

Der Faktor $\frac{A}{\Delta}$ wäre demnach theoretisch im Mittel als $\frac{56}{100}$ oder 0,56 anzunehmen.

Dieser mit der Zusammensetzung des Wassers etwas veränderliche Faktor $\frac{A}{\Delta}$ ist der wunde Punkt dieser Methode. An

besten läßt man hier jeden theoretischen Wert bei Seite und jeder Chemiker bestimme für die Haupttypen der Wässer des ihm tributären Gebietes diesen Wert ein für allemal durch eine möglichst genaue direkte Bestimmung des Trockenrückstandes. Man wird so meist einen höheren Wert finden; für die Wasser des luxemburger Buntsandsteingebietes z. B. beträgt er 0,68.

Als Beispiel sei eine Bestimmung des Trockenrückstandes am Wasser der Luxemburger Wasserleitung am 3. Januar 1916 angeführt:

Kapazität des Widerstandsgefässes: 0,2405

Gefundener Widerstand (18° C). . 713,6 Ohm

Spez. Leitfähigkeit bei 18° C ($\varkappa_{18}$) $\frac{0,2405}{713,6} = 0,000334$

Trockenrückstand $0,000334 \cdot 1000 \cdot 0,68 = 0,227$ gr.

(Trockenrückstand direkt bestimmt 0,230 gr.)

Wie man sieht, werden die Werte für $\varkappa_{18}$ sehr klein; der einfacheren Schreibweise wegen multipliziert man sie daher mit 10000, also wird oben $\varkappa_{18} \cdot 10^4$ gleich 3,34. Nehmen wir zugleich das Milligramm als Einheit, so wird die Formel für den Trockenrückstand oben: $T = 3,34 \cdot 68$ mgr pro Liter. ($T = \varkappa_{18} \cdot 10^4 \times 68$)

Im Sommer hat das Wasser oft über 18° C.; da dann das Abkühlen auf 18° umständlich und zeitraubend ist, mag man auch die Bestimmungen bei etwas höherer Temperatur ausführen, und die Resultate nach folgenden Formeln auf die Normaltemperatur von 18° reduzieren

$$W_{18^0} = W_{t^0} \ (1 + 0,023 \ (t - 18)$$

$$\varkappa_{18^0} = \frac{\varkappa_{t^0}}{1 + 0,023 \ (t - 18)}$$

Die Bestimmung der Gruppe I geschieht, wie bereits angedeutet, am raschesten und genügend genau durch die Härtebestimmung deren Prinzip ich in einer früheren Arbeit erläutert habe.[4]) Genauere Resultate erhält man mit den alkalimetrischen Verfahren (Pfeiffer-Wartha u. a.) die man gelegentlich zur Kontrolle anwenden wird. Was die Konzentration der zu diesem Zwecke in fast allen Ländern heute noch am meisten benutzten Seifenlösungen betrifft, so haben wir es hier mit den denkbar komischsten Daten der analytischen Chemie zu tun, u. man fragt sich wirklich, wie es möglich sei, daß diese Vorschriften sich in unserm Zeitalter des Dezimalsystems erhalten konnten. So arbeitet man in Frankreich und in mehreren andern Ländern noch heute ausschließlich nach Boutron und Boudet mit einer Seifenlösung von

[4]) P. Medinger, Die Härte des Wassers. Monatsber. 1915, p. 96.

solcher Konzentration, daß, wenn man 40 cc Wasser zur Bestimmung verwendet, jeder Teilstrich einer Bürette, auf der 2,4 Kubikcentimeter in 23 gleiche Teile geteilt sind (!) einem französischen Härtegrad entspricht. In Deutschland gebraucht man eine Seifenlösung, von der bei Ingebrauchnahme von 100 cc Wasser 45 cc 12 deutschen Härtegraden entsprechen! Irgend eine Notwendigkeit für die Beibehaltung dieser absonderlichen Vorschriften besteht absolut nicht. Seit 10 Jahren arbeite ich sowohl während meiner dreijährigen Fabrikpraxis, wo die Härtebestimmung des Wassers von großer Bedeutung war und täglich zweimal ausgeführt wurde, wie in Luxemburg mit einer selbsthergestellten Seifenlösung, die so eingestellt ist, daß bei Anwendung von 50 cc Wasser jeder cc einem Grad französischer Härte entspricht. Die Lösung bereite ich mir durch Verseifen irgend eines reinen Fettes oder Oeles mit der genau berechneten Menge einer alkoholischen Kalilauge, und Verdünnung mit 56 %igem Alkohol auf die gewünschte Stärke. Als Titersubstanz zur Einstellung und zur jeweiligen Kontrolle der Lösung empfehle ich die schon zur Bestimmung und Kontrolle der Widerstandskapazität empfohlene gesättigte Gypslösung. Diese stellt ein Wasser von 150° Härte dar; 5 cc mit der Pipette abgemessen und auf 50 cc mit destilliertem Wasser verdünnt, geben 15° Härte. Harte Wasser sind so zu verdünnen, daß zur Bestimmung nicht mehr wie 20 cc Seifenlösung verbraucht werden. Wenn man, was ich empfehle, vorher die Leitfähigkeit bestimmt, so hat man daran einen Anhaltspunkt für die vorhandene Härte und die notwendige Verdünnung. Die Seifenlösung, wie ich sie verwende, hat den Vorteil, genau 1/100 Normal zu sein und so mit den übrigen Titrierflüssigkeiten des Laboratoriums in Einklang zu stehen. Auch kann sie zur annähernden titrimetrischen Bestimmung anderer Körper Anwendung finden. In neuester Zeit habe ich allerdings die Seifenmethode ganz aufgegeben zu Gunsten der viel genaueren Kaliumpalmitatmethode von Blacher, die wohl in Kurzem alle Seifenmethoden vollkommen verdrängen wird.

Die Methode beruht auf demselben Prinzip wie die Seifenmethoden, nur wird hier, statt des Gemisches von Stearin-, Olein- und Palmitinsäuresalzen nur die Lösung eines chemisch reinen Salzes der Palmitinsäure, des Kaliumpalmitates zur Ausfällung der Calcium-und Magnesiumsalze verwendet. In 100 cc. Wasser wird vorerst durch Titration mit 1/10 Normal Salzsäure die Karbonathärte bestimmt (1 cc. der N/10 HCL = 5° franz. Härte). Dann wird durch Durchblasen eines Luftstromes die freie Kohlensäure zum größten Teil ausgetrieben, und nach Zusatz von etwas Phenolphtaleïnlösung mit der Palmitatlösung titriert. Durch das Ausfallen der Erdalkalipalmitate färbt sich die Flüssigkeit weiß, dagegen schlägt die Farbe sofort in Rot (rosa) um, sobald die

Ausfällung von Calcium und Magnesium vollendet ist. Der geringste Ueberschuß an Kaliumpalmitat wird nämlich als Salz einer schwachen Säure stark hydrolytisch gespalten, und die freiwerdenden OH-ionen bewirken den Farbenumschlag des Phenolphtaleïns. 1 cc. der Palmitatlösung entspricht 5° Härte. Das Verfahren ist vielfach nachgeprüft worden und wird allgemein als ein großer Fortschritt empfohlen. Im Uebrigen gewinnt man durch gleichzeitige Bestimmung der vorübergehenden = Carbonathärte und der bleibenden = Sulfathärte, (letztere erhalten durch die Differenz: Totalhärte — vorübergehende Härte) einen genaueren Einblick in die Natur der Härtebildner.

Sehen wir nun in welcher Weise die Härtegrade eines Trinkwassers uns ein Bild geben können von der Menge der Gruppe I, der natürlichen Bestandteile der Wassersalze. Ein französischer Härtegrad entspricht bekanntlich einem Grammolekul (100 gr.) Calciumkarbonat in 10 Kubikmeter Wasser, oder 10 mgr. im Liter. An der Bildung der Wasserhärte sind aber außer Calciumkarbonat noch andere Salze beteiligt. Ihre Molekulargewichte sind folgende:

$$\left.\begin{array}{l} Ca\,CO_3 \ldots\ 100 \\ Ca\,SO_4 \ldots\ 136 \\ Mg\,CO_3 \ldots\ 84 \\ Mg\,SO_4 \ldots\ 120 \end{array}\right\} \text{im Mittel: } 440 : 4 = 110.$$

Ein Härtegrad entspricht demnach annähernd 11 gr. Salze der ersten Gruppe, im Kubikmeter, oder 11 mgr. im Liter Wasser. Durch Multiplikation der Härtegrade mit 11, (oder rechnerisch einfacher und rascher durch Multiplikation mit 10 und Addition des zehnten Teiles) erhalten wir also Gruppe I genügend genau. Die auch zu dieser Gruppe gehörigen Kieselsäure, Tonerde usw. kommen wegen ihrer geringen Menge gar nicht in Betracht. Bei einem Wasser von 20° Härte wird Gruppe I also 200 + 20 = 220 mgr. im Liter betragen.

In Ländern wo man mit deutschen Härtegraden arbeitet, von denen jeder bekanntlich einem Grammolekul Calciumoxyd (also 56 gr) in 10 Kubikmeter Wasser entspricht, mag man durch Division mit 0,56 auf französische Grade umrechnen. Sollten diesem Verfahren, besonders in der heutigen Zeit, allzugroße politisch-patriotische Schwierigkeiten sich entgegenstellen, könnte man mit völlig genügender Genauigkeit, unter gänzlicher Ignorierung der französischen Grade, die deutschen Grade einfach verdoppeln, und erhielte dann als mittleres Molekulargewicht der Härtebildner die Zahl 112 statt 110. Der Unterschied wäre also ein sehr geringer. Obiges Wasser mit 20° franz. Härte hätte 11,2 deutsche Härtegrade; demnach betrüge Gruppe I 2×112 = 224 mgr pro Liter (statt 220 mgr).

Die Differenz des so erhaltenen Wertes für Gruppe I mit dem Gesamttrockenrückstand gibt uns das ungefähre Mengenverhältnis der Gruppe II. Wie ich in dieser wie auch in früheren Arbeiten wiederholt betont habe, wird im allgemeinen ein Trinkwasser in hygienischer Hinsicht als um so besser erscheinen, je näher der Wert der Gruppe I dem Trockenrückstand kommt; in andern Worten je geringer der Anteil der Gruppe II an dem Gesamtsalzgehalt ist. Diese Tatsache war es, die mich veranlaßte, seit nun etwa 5 Jahren bei der Begutachtung von Trinkwasser einen neuen Wert zu berücksichtigen: den Prozentgehalt des Trockenrückstandes an Härtebildnern. Diesen Wert $\frac{GI \cdot 100}{T}$ (GI = Gruppe I, berechnet wie oben angegeben) möchte ich unter dem Namen *Härtezahl* (HZ) *(indice hydrotimétrique)* in die Praxis der Wasserbeurteilung einführen. Das Wasser der Luxemburger Wasserleitung z. B. mit einem Trockenrückstand von 227 mgr im Liter und einer Härte von 20° (also GI = 220) hat demnach eine Härtezahl von $\frac{220}{227} \times 100 = 96{,}9$. Je höher unter normalen Umständen die Härtezahl, umso besser ein Trinkwasser. Ich will aber ausdrücklich nochmals betonen, daß hier einmal, wie bei allen Bestimmungsmethoden zur Untersuchung des Wassers die lokalen Bodenverhältnisse mit zu berücksichtigen sind, und zweitens daß, wie alle übrigen Werte der Wasseranalyse, auch dieser für sich allein nicht ausschlaggebend für die Güte oder Unbrauchbarkeit eines Trinkwassers sein soll.

Man könnte gegen die Härtezahl einwenden, daß bei Wassern von verschiedener Härte z. B. ein und derselbe Chlorgehalt einen verschieden starken Einfluß auf die Größe dieses Wertes haben wird, indem er bei weichem Wasser die Härtezahl weiter herunterdrückt als bei hartem Wasser. So wird, wenn wir einmal, der Einfachheit halber, die ganze Gruppe II als aus Chloriden bestehend annehmen, ein Wasser von 40° Härte und 20 mgr Chloriden eine HZ von $\frac{440 \cdot 100}{460} = 95{,}6$ haben, während ein Wasser vom selben Chlorgehalt und nur 10° Härte $\frac{110 : 100}{130} = 84{,}6$ als HZ ergeben wird. Aus dem bisher gesagten geht jedoch zur Genüge hervor, daß diese Erscheinung geradezu einen Vorteil der Methode bedeutet, indem dadurch zum Ausdruck kommt, daß ein und dieselbe Stärke von Gruppe II ein weiches Wasser viel verdächtiger macht als ein hartes Wasser.

(Die beschriebenen Schnellmethoden für die Bestimmung von T und GI geben, wie gesagt, nur annähernd genaue Resultate; doch bewegen sich die Abweichungen von den genauen Werten

bei beiden Methoden in derselben Richtung, so daß das Verhältnis von T undGI (die Härtezahl) dadurch fast nicht beeinflußt wird.)

Die Bestimmung des Trockenrückstandes und der Härtezahl werden bei allen Wasseruntersuchungen von großem Nutzen sein; vor allem und ganz besonders sollen sie aber bei der Ueberwachung einer Wasserversorgung Anwendung finden.

Es ist ein Hauptkriterium eines guten Quellwassers, daß es in seiner Zusammensetzung möglichst konstant bleibt. In absolutem Maße trifft diese Konstanz wohl nur äußerst selten zu; auch die besten Quellwasser zeigen periodische Schwankungen in ihrer Zusammensetzung. Starke, mehr oder weniger plötzlich auftretende Aenderungen im Salzgehalt einer Quelle deuten fast sicher auf bedenkliche Zuflüsse von Oberflächenwasser hin, und solche Quellen sind stets als verdächtig im Auge zu behalten. Geringere, allmählich auftretende Schwankungen dagegen lassen auf unterirdische Aenderungen in der Speisung der Quelle schließen. Die Quellen werden in den meisten Fällen unterirdisch von mehreren Zuflüssen gespeist, die Wasser von etwas verschiedenem Salzgehalt und Konzentration führen. Durch Schwächer- oder Stärkerwerden eines oder mehrerer Zuflüsse entstehen dann die erwähnten Konzentrationsänderungen im Quellwasser.

Aus dem zeitlichen Eintreffen dieser Schwankungen im Salzgehalt eines Wassers läßt sich ein Schluß ziehen, ob sie oberirdischen oder unterirdischen Ursprunges sind. Fallen sie regelmäßig mit Regenperioden zusammen, so sind sie augenscheinlich durch Zufluß von Oberflächenwasser entstanden; fallen sie hingegen in längere Trockenperioden, so läßt dies auf Schwankungen in unterirdischen Zuflüssen schließen. Es sei jedoch bemerkt, daß hierbei der verschiedenen Wirkung von Sommer- und Winterregen Rechnung zu tragen sein wird. Im Winter läßt der fast beständig feuchte Boden das Regenwasser schneller und leichter durch als im Sommer, wo die ausgetrocknete Erde große Mengen Wasser zurückhält, und erst bei sehr starken oder langandauernden Regenfällen ein Eindringen in größere Tiefen zu erwarten ist.

Aus alledem geht zur Genüge hervor, daß bei der Ueberwachung einer Quelle eine Methode, wie die Bestimmung der Leitfähigkeit, die es erlaubt, zu jederzeit leicht und rasch den Salzgehalt zu bestimmen, und dabei so empfindlich ist, daß sie die geringsten Aenderungen sofort sicher anzeigt, die größten Dienste leisten muß. Aber auch die Härtezahl gibt hier wertvolle Aufschlüsse. Ich habe in fünfjähriger Beobachtung feststellen können, daß durchaus einwandfreie Quellen, deren Schwankungen im Salzgehalt auf unterirdische Einflüsse zurückzuführen sind, hierbei praktisch nur Aenderungen in der *Konzentration* ihrer Härtebildner zeigen. Das heißt, Trockensubstanz und Gruppe I steigen und fallen nahezu vollkommen parallel. *Die Härtezahl*

bleibt, innerhalb sehr kleiner Grenzen, *konstant.* Es ist diese Eigenschaft eines der wichtigsten Merkmale einer guten Quelle.[4])

Bei Zufluß von unfiltriertem oder schlecht filtriertem Oberflächenwasser, besonders in bewohnten Gegenden, kommen mit diesem hauptsächlich Körper der II. Gruppe ins Wasser hinein, während die Konzentration der Gruppe I abnimmt: Die Härtezahl sinkt. Allerdings kann auch der Fall vorkommen, besonders in unbewohnten und unbebauten Gegenden, daß das Regenwasser bis zum Zudringen zur Quelle keine Gelegenheit hatte Schmutzstoffe oder Salze aufzunehmen; es werden dann wieder HZ und T gleichmäßig sinken. In solchen Fällen ist dann aber der lokalen Verhältnisse wegen die Gefahr einer Verseuchung auch äusserst gering.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit und der Härtezahl sind also die Polizeiorgane bei der Wasserkontrolle, die jede Aenderung, jeden Wechsel in der Zusammensetzung des Wassers sicher anzeigen. Geben diese Alarm, d. h. tritt eine solche Aenderung ein, so gibt uns in den meisten Fällen schon die Härtezahl einigermaßen darüber Aufschluß, ob Grund zur Beunruhigung vorliegt oder nicht. Man wird dann gegebenenfalls durch genaue chemische und bakteriologische Untersuchung der Sache weiter nachgehen müssen. Ebenso viel und häufig viel mehr wird in solchen Fällen auch die geologische Untersuchung leisten. Vor allem aber wird uns der bakteriologische Befund darüber Gewißheit verschaffen können, ob eine Verseuchung des Wassers stattgefunden hat oder nicht.

Wenn das der Quelle tributäre Gebiet in gänzlich unbewohnten Gegenden läge, so könnte sich ohne sonderliche Gefahr jahraus jahrein Oberflächenwasser aus dieser Gegend der Quelle beimengen. In bewohnten Gegenden dagegen wird die Sache sehr bedenklich, obwohl auch hier eine direkte Gefahr nur dann

[4]) Es sei hier bemerkt, daß meine heutigen Ausführungen nicht für Wasser mit starkem Gypsgehalt gelten sollen. Diese zeigen nämlich sowohl bei der Berechnung der Gruppe I, wie des Trockenrückstandes stärkere Abweichungen. Beide Werte fallen zu niedrig aus, und zwar im allgemeinen T in stärkerem Maße als GI, wodurch bei sonst reinen Wässern, d. h. bei geringer Stärke von G. II, die Härtezahl oft 100 überschreitet. Härtezahlen über 100 deuten stets auf hohen Gypsgehalt im Wasser hin, der ja auch bei der Härtebestimmung nach Blacher an der hohen bleibenden Härte sofort erkannt wird. Meine Untersuchungen über die bei diesen Wassern anzuwendenden Korrektionsfaktoren sind noch nicht beendet; ich gedenke aber in kürzester Zeit eine graphische Tabelle der je nach dem Gypsgehalt (Sulfathärte) anzuwendenden Faktoren für GI. und T. als Nachtrag zu dieser Arbeit zu veröffentlichen.

vorliegt, wenn in der betreffenden Gegend in letzter Zeit Fälle von ansteckenden Krankheiten, besonders Typhus, vorgekommen sind. So ist auch die bekannte Tatsache zu erklären, daß auf dem Lande die Leute vielfach zeitweilig Wasser trinken, das als die reinste Jauche bezeichnet werden müßte, ohne daß es dabei zu einer Erkrankung oder gar zu einer Epidemie kommt. Kommt jedoch in einer solchen Gegend ein Fall von Ruhr, Typhus und dergl. vor, oder verweilt auch nur eine Person, die von einer solchen Krankheit genesen, aber noch Ansteckungskeime von sich gibt (Typhusträger!) einige Zeit in einer solchen Ortschaft, so ist auch gewöhnlich gleich eine Epidemie da! Die Anwesenheit von Typhusbazillen im Wasser, oder auch die Wahrscheinlichkeit einer solchen, ist überhaupt der Angelpunkt, um den sich die gesamte Wasserkontrolle dreht.

Ja, wird man einwenden, wenn die Sache so einfach liegt, warum sucht man dann nicht einfach nach den Typhusbazillen im Wasser, statt sich mit den zahlreichen chemischen, physikalischen, bakteriologischen und geologischen Verfahren herumzuplagen?

So einfach wie in der Theorie ist nun leider in der Praxis die Sache nicht, besonders deshalb, weil zur Zeit das Aufsuchen von Typhusbazillen im Trinkwasser ein äußerst mühsames und langwieriges, und was noch schlimmer ist, geradezu aussichtsloses Beginnen ist. Wir besitzen eben heutzutage noch keine sichere und einigermaßen rasche Methode zum Nachweis von Typhusbazillen im Trinkwasser, und wenn man auch mit der zur Zeit besten Methode keinen Typhus gefunden hat, darf man ja nicht behaupten wollen, es sei keiner in dem Wasser gewesen! Dabei wirken besonders bei der Untersuchung von eingesandten Wasserproben noch andere Umstände mit, indem es dabei gewöhnlich zugeht wie folgt: Eine Person erkrankt am Typhus. Der Typhus hat bekanntlich eine Inkubationszeit von ungefähr einer Woche; bis der Arzt gerufen wird und die Diagnose gestellt ist, vergehen wieder einige Tage, und noch ein paar Tage später entschließt man sich, das Wasser auf Typhusbazillen untersuchen zu lassen. Nehmen wir an, der Kranke habe sich durch das Wasser infiziert, dieses habe also damals d. h. vor 2 bis 3 Wochen Typhuskeime enthalten. Letztere halten sich im Wasser nur verhältnismäßig kurze Zeit am Leben; in acht Tagen sterben sie im Durchschnitt zu 99,9 % ab. (Houston, London). Selbst mit der sichersten Methode würde man kaum Typhus in dem Wasser mehr nachweisen können, weil eben keine Keime mehr darin am Leben sein werden. Uebrigens sollen auch bereits Typhusbazillen im Wasser nachgewiesen worden sein, ohne daß es dabei nach Genuß des Wassers zu einer Erkrankung kam.[5]) Es ist sehr wahr-

[5]) Dienert, Annales de l'Institut Pasteur, XIX.

scheinlich, daß häufig Wasser mit Typhuskeimen genossen wird ohne weitere schlimmen Folgen. Es liegt dies hauptsächlich daran, daß unter gewöhnlichen Umständen es zu einer Erkrankung *virulenter, verhältnismäßig junger* Keime bedarf.

Es wird also die Hauptaufgabe der Wasserkontrolle die sein, den Zeitpunkt rasch und sicher zu bestimmen, wo eventuell junge, virulente Krankheitskeime ins Wasser gelangen können. Die Leitfähigkeit und die Härtezahl werden uns jede gefährliche Verschmutzung des Wassers durch Oberflächenwasser sicher anzeigen; zu ihrer Ergänzung bedarf es eines raschen bakteriologischen Verfahrens .Die bisher fast ausschließlich gebräuchliche Methode der Keimzählung kommt hier nicht in Betracht. Erstens dauert sie zu lange (6 bis 8 Tage), und zweitens besagt ihr Ergebnis meistens recht wenig. So kann es durch die schon erwähnten Schwankungen in der Ergiebigkeit unterirdischer Zuflüsse zur Aufwirbelung und Aufschwemmung sedimentierter, meist ganz banaler Keime kommen, wodurch die Keimzahl dann bedeutend erhöht wird.

In den letzten Jahren wurden die bakteriologischen Untersuchungsmethoden um eine ganze Anzahl von Verfahren bereichert, die alle zum Zweck den Nachweis des Colibazillus (Bacterium coli communis) haben. Der Colibazillus entstammt ausschließlich dem Darm von Menschen und Tieren (Warmblütern) und findet sich in deren Exkrementen stets in Milliarden vor. Und ebendort finden sich auch stets und fast ausschließlich die Erreger der durch das Wasser übertragbaren Krankheiten: Typhus, Ruhr, Cholera, etc. Die Vitalität dieser letzteren im Wasser ist ungefähr die gleiche wie die des Coli. Aus diesen kurzen Angaben geht zur Genüge die Bedeutung der Verfahren zum Nachweis des Coli im Wasser hervor. Enthält ein Wasser kein Coli, so findet sich sicher auch kein Typhus vor. Die Gegenwart von Coli dagegen bedingt die Möglichkeit der Anwesenheit von Krankheitskeimen, die Größe der Gefahr wird dann abhängen von dem sanitären Zustand der betreffenden Gegend. In einer Methode, die den raschen und sicheren Nachweis der Colibazillen im Wasser gestattet, hätten wir also einen, wenn auch nicht vollkommenen, so doch sehr wertvollen Ersatz für die so unsicheren und langwierigen Verfahren zum Nachweis des Typhusbazillus. Ein solches Verfahren haben wir nun in der Methode von Eijkmann, verbessert von Bulir. Sie beruht auf folgenden Tatsachen: 1) hat der Bazillus die Eigenschaft noch bei einer Temperatur von 46° C. üppig zu wachsen, während das Wachstum der meisten übrigen Wasserbakterien bei dieser Temperatur gehemmt wird. 2) Coli vergärt Zucker, eine Eigenschaft die nur einigen Wasserbakterien zukommt. 3) er produziert Säure und 4) er reduziert Neutralrot zu einem gelben, grün fluoreszierenden Farbstoff. In einen sterilisierten Gährkolben (eine

Uförmig gebogene Glasröhre mit einem langen, oben zugeschmolzenen und einem kurzen kugelförmig erweiterten offenen Schenkel) von 50 oder besser 100 cc Inhalt gibt man ca. 20 cc einer sterilen Nährlösung aus Wasser, Pepton, Zucker, Kochsalz und etwas Neutralrot bestehend, und füllt die Röhre mit dem zu untersuchenden Wasser an. Der gefüllte Gährkolben kommt dann 24 Stunden in einen konstant auf 46° C. geheizten Brutschrank. Enthielt das Wasser Coli, so ist der lange geschlossene Schenkel mehr oder weniger weit mit Gas angefüllt (Kohlensäure, entstanden durch die Vergährung des Zuckers), die Flüßigkeit reagiert sauer gegen Lakmus, und die vorher rote Farbe ist in ein schön grün fluoreszierendes Gelb umgewandelt. Fehlt eines dieser Merkmale, so handelt es sich nicht um wirklichen Coli.

Wie es sich so häufig in allen Zweigen der Wissenschaft gezeigt hat, daß ein Verfahren, eine Theorie, die wirklich einen großen Fortschritt bedeutete, außerordentlich hartnäckig und heftig von einigen Autoritäten bekämpft wurde, so erging es auch der Methode von Eijkmann und Bulir. Dabei rannte man vielfach offene Türen ein, indem man ihr Vorteile absprach, die ihr niemand zugeschrieben hatte: sie allein genüge nicht um ein Wasser für gut oder schlecht zu erklären, sie mache die Lokalinspektion und die Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse nicht überflüßig, usw., usw.

Trotz alledem hat sich die Methode außerordentlich bewährt und führt sich überall ein. Bei der Ueberwachung von Wasserversorgungsanlagen bildet sie eine höchst wertvolle Ergänzung der Bestimmung der Leitfähigkeit und der Härtezahl. Die Leitfähigkeit zeigt uns jede, auch noch so geringe Aenderung in der Zusammensetzung des Wassers sicher an; die Härtezahl sagt uns, ob die Sache bedenklich ist oder nicht, und der Colinachweis bestätigt oder zerstreut den Verdacht. Wenn ich auch zugebe, daß man bei eingesandten Wasserproben mit der Bewertung der Ergebnisse des Eijkmann sehr vorsichtig sein muß, so muß ich doch darauf pochen, daß bei der Ueberwachung einer Wasserversorgung diese Methode in sehr vielen Fällen von geradezu ausschlaggebender Bedeutung sein wird. Enthielt das betreffende Wasser bisher kein Coli und es tritt zugleich mit der durch die Leitfähigkeit angezeigten Aenderung starker Coligehalt auf, so wird die Geschichte äußerst bedenklich. Bleibt aber dabei das Wasser Colifrei, so ist auch solange jede direkte Infektionsgefahr ausgeschlossen.

Wenn ich in diesen Erörterungen stets nur von Quellwasser sprach, so gelten sie doch auch für das Wasser gut angelegter Brunnen, die ja durch das stetige Nachdringen zum Ersatz des ausgepumpten Wassers zu wirklichen Quellen werden.