VI.

Geeigneter Ausdruck der analytischen Ergebnisse, ihre Zusammenstellung und Berechnung.

A. Ausdruck der analytischen Resultate.

Die Ergebnisse der chemischen Wasseranalyse werden in verschiedener Weise zum Ausdruck gebracht. Manche Analytiker beziehen die durch die Analyse festgestellten Werthe auf 10000 Theile, andere auf 100000 Theile und wieder andere anf 1000000 Theile Wasser.

Wir übersetzen diese Verhältnisszahlen, um sie anschaulicher zu machen, in die üblichen Maasse und Gewichte.

Wenn man die analytischen Resultate stets auf 1 Liter Wasser bezieht, so erhält der soeben angeführte Satz die folgende Fassung:

Manche Analytiker geben an, wie viel Decigramme von einer durch die Analyse ermittelten Substanz sich in 1 Liter Wasser befinden, andere, wie viel Centigramme der betreffenden Substanz in 1 Liter Wasser vorkommen, und wieder andere, wie viel Milligramme von der bestimmten Substanz in 1 Liter Wasser enthalten sind.

Geht man dagegen bei der Darlegung der analytischen Ergebnisse unter allen Umständen von dem Milligramm als Gewichtseinheit aus, so lautet der obige Satz, wie folgt:

Manche Analytiker geben an, wie viel Milligramme von einer durch die Analyse ermittelten Substanz in 10 ccm Wasser vorkommen, andere, wie viel Milligramme von der betreffenden Substanz in 100 ccm Wasser vorhanden sind, und wieder andere, wie viel Milligramme von der bestimmten Substanz sich in 1 Liter Wasser vorfinden.

Da es sich in allen drei Fällen immer nur darum handelt, ein und dasselbe Verhältniss der nämlichen Zahlen zu einander in verschiedener Weise zum Ausdruck zu bringen, so ist es für den

Eingeweihten völlig gleichgültig, ob man die eine oder andere Form wählt. Gleichwohl lassen sich gewichtige Gründe für eine dieser Formen und gegen die beiden anderen geltend machen.

Um diese zu verstehen, muss man sich daran erinnern, dass die Ergebnisse der Wasseranalyse durchaus nicht ausschliesslich für Chemiker und chemische Sachverständige von Interesse sind, sondern vielmehr auch Behörden, in denen chemische Sachverständige nicht sitzen, und ausserdem dem grossen Publicum als Unterlagen für die Beurtheilung der Wasserbeschaffenheit unterbreitet werden.

Aus diesem Grunde hat man als Ausdruck der analytischen Ergebnisse eine Form zu wählen, bei welcher selbst der Schein von Unsicherheit möglichst vermieden wird. Es ist mithin im höchsten Grade erwünscht, dass diejenige Grösse, von welcher man bei den obigen Verhältnisszahlen als Einheit ausgeht, ohne allzu grosse Schwierigkeiten sicher festgestellt werden kann, und dass nicht unter Umständen mehrere oder gar eine grössere Anzahl dieser Einheiten in die unvermeidlichen Fehlergrenzen der angewandten analytischen Methoden fallen.

In vereinzelten Fällen, z. B. bei den colorimetrischen Bestimmungen des Ammoniaks, der salpetrigen Säure u. s. f., können wir bereits in einer relativ kleinen Menge, z. B. in 100 ccm Wasser, 1 Milliontheil und weniger der betreffenden Verbindung mit grosser Sicherheit, ja aus früher erläuterten Gründen genauer als grössere Mengen der nämlichen Substanz bestimmen. Abgesehen von diesen und wenig ähnlichen Fällen ist aber auch von einem sorgfältigen Wasseranalytiker im Allgemeinen nur zu verlangen, dass die absolute Genauigkeit seiner Analysen sich bis auf 1 Milligramm der dem Versuch unterworfenen, zu bestimmenden Substanz erstrecke. Die unvermeidlichen Unvollkommenheiten unserer Methoden und Instrumente verhindern in der Regel die zuverlässige Ermittelung noch kleinerer absoluter Gewichtsmengen.

Wenn man bei der Wasseranalyse die Genauigkeit bis zur sicheren Bestimmung von 1 Theil irgend einer Substanz in 1 000000 Theilen Wasser treiben will, so wird man in der Mehrzahl der Fälle zu einem einzigen Versuche 1 Liter Wasser verwenden müssen. Das verbietet sich indessen, sobald es sich um die Ausführung vieler Bestimmungen in einer grossen Anzahl von Wässern handelt.

Wenn man diesen praktisch recht erheblichen Uebelstand vermeiden will, so muss man unter Bedingungen arbeiten, wie sie in diesem Werke vorausgesetzt sind, d. h. zu einem einzelnen Versuch

möglichst nur 100 ccm Wasser verwenden. Die Genauigkeit der Analyse reicht dann aber sicher und allgemein nur bis zu 1 mg in 100 ccm, bezw. 1 Theil in 100000 Theilen Wasser.

Werden die zuletzt erläuterten Bedingungen festgehalten und die analytischen Ergebnisse trotzdem in auf 1 Liter Wasser bezogenen Milligrammen ausgedrückt, so ereignet es sich des Oefteren, dass die von zwei verschiedenen, durchaus zuverlässigen Analytikern bei der Bestimmung ein und derselben Substanz mit Hülfe der nämlichen Methode erhaltenen Resultate um mehrere Milligramme von einander abweichen. Dem einen von uns sind wiederholt von Behörden bezügliche Gutachten mit dem Ersuchen um Aufklärung zugestellt worden, welche aus den soeben angeführten Gründen beanstandet waren.

Wenn nun bei der Wasseranalyse einerseits 1 Theil irgend einer Substanz sicher und allgemein nicht ohne Weiteres in 1000000 Theilen Wasser zu bestimmen ist, so lässt sich doch, wie aus den vorstehenden Erläuterungen erhellt, andererseits die Genauigkeit ohne Mühe weiter als bis zur Ermittelung von 1 Theil irgend einer Substanz in 10000 Theilen Wasser treiben.

Aus den soeben erörterten Gründen haben wir das dazwischen liegende Verhältniss gewählt und in diesem Werke alle analytischen Ergebnisse auf 100000 Theile Wasser bezogen.

Man hat des Oefteren geltend gemacht, es sei deshalb zweckmässig, Milligramme im Liter zu bestimmen, weil die Vorstellung von diesem Gewicht und diesem Maasse sich im Volksbewusstsein bereits eingebürgert habe.

Die von uns gewählte Form des Ausdruckes der analytischen Ergebnisse schliesst indessen diese Art der Anschauung keineswegs aus. Man braucht sich nur daran zu erinnern, dass Theile in 100000 Theilen Milligramme in 100 ccm oder Centigramme im Liter bedeuten. Ueberdies ist für diejenigen, welche sich an Milligramme im Liter gewöhnt haben, nichts leichter, als Theile in 100000 Theilen in Milligramme im Liter umzurechnen; sie brauchen zu dem Ende bei den analytischen Zahlen das Komma nur um eine Stelle nach rechts zu verrücken.

Die Mengen der in Wasser gelösten Gase pflegt man allgemein als Cubikcentimeter in 1 Liter Wasser anzugeben.

Ebenso werden die bei der Analyse von Mineralwässern gewonnenen Ergebnisse, die ja in der Regel weit beträchtlicher als bei Trinkwässern sind, häufig als Theile in 1000 Theilen Wassers aufgeführt.

B. Zusammenstellung und Berechnung der analytischen Ergebnisse.

Bei der Wasseranalyse werden in der Regel die Metalle als Metalloxyde (die Alkalimetalle jedoch auch als Alkalimetallchloride), die sauerstoffhaltigen Säuren als Säureanhydride, Chlor (Brom, Jod) als solches, Schwefelwasserstoff als H_2S bestimmt.

Gewöhnlich nimmt man (ausgenommen bei der Analyse der Mineralwässer) davon Abstand, die gefundenen Säuren und Basen zu Salzen zusammenzustellen. Soll dies gleichwohl geschehen, so pflegt man dabei so vorzugehen, dass man das gefundene Chlor an Alkalimetalle bindet, den Rest der letzteren als Sulfate berechnet und die übrig bleibende Schwefelsäure als Calcium- oder Magnesiumsulfat in Rechnung bringt. Die durch Schwefelsäure nicht gebundenen Mengen der Metalle Calcium und Magnesium kommen als Carbonate in dem Wasser vor. Ist kein Chlor oder keine Schwefelsäure vorhanden, oder reicht die Menge des Chlors und der Schwefelsäure zur Sättigung der gefundenen Alkalimetalle nicht aus, so sind auch diese als Carbonate zu berechnen. Kieselsäure, Eisen und Aluminium sind in den natürlichen Wässern in der Regel in so geringer Menge vorhanden, dass man dieselben bei der Zusammenstellung der Analysen vernachlässigen darf; man führt die Kieselsäure gewöhnlich als solche, das Eisen und Aluminium zusammen als Eisenoxyd und Thonerde auf. Die salpetrige Säure kommt mit Ammoniak, vielleicht auch mit organischen Basen verbunden in dem Wasser vor; die geringen Mengen dieser Säure, welche sich zuweilen in den natürlichen Wässern finden, bedürfen bei der Zusammenstellung keiner Berücksichtigung. Die Salpetersäure nahm man bisher an Ammoniak, die darüber vorhandene an Calcium oder Magnesium gebunden an; wir werden weiter unten zeigen, dass der zweite Theil dieser Annahme, welcher völlig begründet bei reinen, von ungehörigen Zuflüssen freien natürlichen Wässern ist, bei durch organische Substanzen verunreinigten Wässern nicht zutrifft.

Wir theilen hierunter die Ergebnisse der vollständigen Analyse von vier natürlichen Wässern mit. Die dabei ausgeführten einzelnen Bestimmungen haben bei der Erläuterung der Methoden theilweise als Beispiele gedient.

In 100000 Theilen Wasser sind gefunden worden:

I.

	Feste Rückstände bei 180° getrocknet	Feste Rückstände geglüht	Kaliumchlorid $KaCl$	Natriumchlorid $NaCl$	Kalk CaO gewichtsanalytisch	Magnesia MgO gewichtsanalytisch	Ammoniak H_3N nach Miller
Wasser Nr. I	181,00	161,00	22,30	33,40	43,23	3,46	0,44
„ „ II	20,72	15,52	0,38	4,38	6,38	—	0,004
„ „ III	76,52	65,22	8,05	8,83	22,62	1,51	—
„ „ IV	36,40	29,20	1,67	5,20	11,92	—	0,18

	Eisenoxyd und Thonerde $Fe_2O_3 + Al_2O_3$	Kieselsäure SiO_2	Chlor Cl nach Mohr	Schwefelsäure SO_3 gewichtsanalytisch	Salpetersäure N_2O_5 nach Marx-Trommsdorff	Salpetrige Säure N_2O_3	Freie und halbgebundene Kohlensäure CO_2
Wasser Nr. I	0,6	3,7	20,59	43,14	10,44	—	24,3
„ „ II	0,3	1,3	2,48	—	—	Spuren	4,8
„ „ III	—	0,8	5,32	26,20	5,62	Spuren	11,1
„ „ IV	0,4	1,2	3,19	3,20	—	—	8,7

II.

Deutsche Härtegrade nach Clark.

	Gesammthärte	Bleibende Härte	Vorübergehende Härte
Wasser Nr. I	46,75	21,52	25,23
„ „ II	6,17	1,90	4,27
„ „ III	25,12	15,00	10,12
„ „ IV	11,56	3,24	8,32

III.

Zur Oxydation der organischen Substanzen in 100000 Theilen Wasser waren erforderlich nach Kubel:

Wasser Nr.	I 3,03	Thle. Kaliumpermanganat	od.	0,77	Thle.	Sauerstoff
„ „	II 1,43	„ „	„	0,36	„	„
„ „	III 1,48	„ „	„	0,37	„	„
„ „	IV 1,96	„ „	„	0,49	„	„

Die einzelnen Resultate sind im Folgenden in der oben angegebenen Weise zusammengestellt, die durch Ammoniak nicht gebundene Salpetersäure ist als Calciumnitrat und erst das durch Schwefelsäure und Salpetersäure nicht gesättigte Calciumoxyd als Calciumcarbonat berechnet:

Theile in 100000 Theilen Wasser:

	Wasser Nr. I	Wasser Nr. II	Wasser Nr. III	Wasser Nr. IV
Natriumchlorid $NaCl$	33,40	4,09	8,82	5,25
Natriumcarbonat Na_2CO_3	—	0,25	—	—
Kaliumchlorid $KaCl$	0,67	—	—	—
Kaliumsulfat Ka_2SO_4	25,33	—	9,41	1,89
Kaliumcarbonat Ka_2CO_3	—	0,33	—	—
Ammoniumnitrat $(H_4N)NO_3$	2,07	—	—	—
Calciumsulfat $CaSO_4$	53,53	—	37,18	3,96
Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$	13,74	—	8,53	—
Calciumcarbonat $CaCO_3$	29,46	11,39	7,86	18,37
Magnesiumcarbonat $MgCO_3$	7,26	—	3,17	—
Eisenoxyd u. Thonerde $Fe_2O_3+Al_2O_3$	0,60	0,30	—	0,40
Kieselsäure SiO_2	3,70	1,30	0,80	1,20
Summa	169,76	17,66	75,77	31,07

Der verhältnissmässig hohe Kieselsäuregehalt dieser Wässer, namentlich der des Wassers Nr. I, rührt von äusserst fein vertheilten thonigen Trübungen her, welche weder durch Absetzenlassen, noch durch Filtriren vollständig zu entfernen waren und daher als Kieselsäure gefunden wurden.

Der bei der Berechnung in keiner Weise ins Gewicht fallende Ammoniakgehalt des Wassers Nr. IV ist vernachlässigt worden.

Die obige Zusammenstellung trifft bei der Mehrzahl der Wässer, welche dem Untergrunde namentlich stark bevölkerter Orte entstammen, nicht in allen Punkten zu; eine allgemeine, jeder Eventualität Rechnung tragende Vorschrift zur Berechnung der Analysen giebt es aber nicht und kann es der Natur der Sache nach nicht geben. Wir werden daher im Folgenden nicht sowohl versuchen, die vorstehende, trotz dieser Mängel im Allgemeinen gute Vorschrift zu verbessern, als vielmehr uns bemühen, an Beispielen die Gründe zu entwickeln, welche die Existenz bestimmter Verbindungen in den natürlichen Wässern andeuten, um so die Verhältnisse klarer zu stellen, unter welchen eine modificirte Berechnungsweise eintreten muss.

Wenn die Voraussetzungen, welche die oben angeführte Zusammenstellung rechtfertigen, der Wirklichkeit entsprechen, so muss die Gesammtmenge der fixen Basen und des Ammoniaks, welche zur Sättigung der gleichzeitig anwesenden Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure erforderlich sind, in dem ausgekochten Wasser vorhanden sein und in ganz bestimmter Beziehung zu der durch den Versuch ermittelten bleibenden Härte des Wassers stehen.

Berücksichtigt man die längst bekannte[1]) Thatsache, dass sich Calciumbicarbonat durch Kochen nicht vollständig abscheiden lässt, dass selbst nach dem Austreiben aller sogenannten halbgebundenen Kohlensäure noch 3,5 Theile Calciumcarbonat in 100000 Theilen Wasser gelöst bleiben, welche somit 2 deutsche Grade von der bleibenden Härte jedes ursprünglich Calciumbicarbonat enthaltenden Wassers ausmachen sollten, so muss sich, immer unter der Annahme, dass die oben bezeichnete Gruppirung der einzelnen Bestandtheile die richtige sei, die bleibende Härte eines Wassers leicht berechnen lassen, wenn der Gehalt desselben an Alkalien, Ammoniak, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure bekannt ist.

Diese Rechnung ist bei den obigen vier Beispielen ausgeführt worden und die berechneten und direct gefundenen Werthe sind zum Vergleiche neben einander gestellt. Bei Wasser Nr. I hat man die durch Seifelösung bestimmte bleibende Härte durch die Kalk- und Magnesiabestimmung in dem ausgekochten Wasser controlirt und richtig befunden; die bleibende Härte der übrigen drei Wässer ist wiederholt und übereinstimmend mit Hülfe derselben Seifelösung ermittelt worden.

[1]) A. W. Hofmann, Journ. of the chem. soc. 1852 (4) **26**, 381. Birnbaum, Die Brunnenwässer der Stadt Carlsruhe, S. 8.

Bleibende Härte = Theile Kalk in 100000 Theilen Wasser:

	Berechnet	Gefunden
Wasser Nr. I	28,73	21,52
„ „ II	2,00	1,90
„ „ III	20,21	15,00
„ „ IV	3,63	3,20

Nur bei Wasser Nr. II und IV, von denen Nr. II weder Schwefelsäure noch Salpetersäure, Nr. IV nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure enthält, ergiebt sich zwischen beiden Werthen eine genügende Uebereinstimmung. Die bei den stärker verunreinigten Wässern Nr. I und III durch Rechnung erhaltenen Zahlen sind dagegen durchaus abweichende und ganz abnorme.

Dieselben zeigen unzweifelhaft, dass bei diesen Wässern die vorhandenen fixen Basen und das Ammoniak zur Sättigung der gleichzeitig anwesenden Säuren nicht ausreichen. Da indessen sowohl die ursprünglichen, wie die ausgekochten Wässer vollständig neutral reagirten, so gelangt man ungezwungen zu der Annahme, dass der durch die Analyse festgestellte Ueberschuss von Säuren an organische Basen gebunden sein muss.

Welche Säure aber mit letzteren in Verbindung vorhanden ist, lässt sich mit Bestimmtheit nicht entscheiden; man kann in Bezug hierauf nur mehr oder weniger begründete Vermuthungen hegen.

Die Ansicht, welche wir uns aus den angestellten Versuchen und vorliegenden bezüglichen Beobachtungen gebildet haben, ist die folgende:

Bei der durch Mikroorganismen eingeleiteten Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Substanzen entsteht Ammoniak und ausserdem bilden sich basische organische Verbindungen in grösserer Anzahl, wie ein Blick auf die Seite 21 aufgeführten Fäulnissproducte zeigt. Die Salpetersäuregährungen setzen ein, sobald Sauerstoff in reichlicher Menge hinzutritt. Voraussichtlich werden daher zunächst hauptsächlich Verbindungen der Salpetersäure mit Ammoniak und organischen Basen entstehen und, wenn die betreffenden Fermentationen im Boden ablaufen, auch in das Grundwasser übergehen. Mineralverbindungen von basischem Charakter wirken bei den Salpetersäuregährungen wahrscheinlich besonders dadurch förderlich, dass sie, längere Berührung vorausgesetzt,

basische stickstoffhaltige organische Substanzen aus der Verbindung mit Salpetersäure in Freiheit setzen, und so der vereinigten oxydirenden Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und der Salpetersäurebacillen preisgeben. Je nachdem dieser Process zur Zeit des Auslaugens mehr oder weniger vorgeschritten ist, wird die Salpetersäure, an grössere oder geringere Mengen einerseits von stickstoffhaltigen organischen Stoffen basischer Natur und andererseits von Metallen (Calcium) gebunden, in das Wasser übertreten. Es ist nicht wahrscheinlich, dass Nitrate mit organischer Basis sich in stark verdünnter Lösung mit Calciumbicarbonat schnell zu Calciumnitrat umsetzen. Trifft diese Voraussetzung aber zu, so darf man die in verunreinigten Wässern durch Ammoniak nicht gebundene Salpetersäure keineswegs ohne Weiteres als Calciumnitrat berechnen.

Vernachlässigt man bei der Berechnung der bleibenden Härte die Salpetersäure und das Ammoniak, so erhält man Zahlen, welche sich in folgender Weise mit den direct gefundenen Werthen vergleichen lassen:

Bleibende Härte = Theile Kalk in 100000 Theilen Wasser:

	Berechnet	Gefunden
Wasser Nr. I	24,04	21,52
„ „ II	2,00	1,90
„ „ III	17,31	15,00
„ „ IV	3,63	3,20

Die berechneten Werthe sind bei Wasser Nr. I und III noch unbedeutend zu hoch. Es ist indessen fraglich, ob grössere Mengen vorhandenen Gypses oder Magnesiumsulfats nicht die Löslichkeit des Calciumcarbonats beeinträchtigen, so zwar, dass dadurch eine vollständigere Abscheidung der Erdalkalimetallcarbonate bei längerem Kochen bewirkt werde.

Allem Anschein nach sind vorhandene Sulfate nicht ganz ohne Einfluss auf die Löslichkeit des Calciumcarbonats. Wenn man bei der obigen Berechnung der bleibenden Härte, soweit die sulfathaltigen Wässer I und III in Betracht kommen, auch die Löslichkeit des Calciumcarbonats vernachlässigt, so stimmen die berechneten und gefundenen Werthe ebenso genau wie bei den Wässern II und IV überein, wie das die folgende Zusammenstellung ersehen lässt.

Bleibende Härte = Theile Kalk in 100000 Theilen Wasser:

	Berechnet	Gefunden
Wasser Nr. I	22,04	21,52
„ „ II	2,00	1,90
„ „ III	15,31	15,00
„ „ IV	3,63	3,20

Wir haben uns wiederholt durch den Versuch überzeugt, dass in reinen wie in stark mit organischen Substanzen verunreinigten Wässern kleine Mengen hinzugefügten Calciumnitrats sich ebenso genau wie kleine Mengen hinzugesetzten Calciumchlorids sofort durch eine entsprechende Erhöhung der bleibenden Härte zu erkennen geben. Wenn man daher in solchen Wässern einerseits die bleibende Härte bestimmt und dieselbe andererseits auf die im Vorstehenden erläuterte Weise aus den gefundenen Mengen von Alkalien, Ammoniak, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure berechnet, so ergiebt sich alsbald, ob und inwieweit die gefundene Salpetersäure an Metalle, in Sonderheit Calcium, gebunden in dem untersuchten Wasser angenommen werden darf.

Da diese Art der Salpetersäurebindung bei den Wässern I und III, wie erläutert, ganz auszuschliessen ist, so hat man die in der Tabelle Seite 359 angeführten Mengen Calciumnitrat in Calciumcarbonat umzurechnen. Die durch Kohlensäure in Lösung gehaltenen Mengen Calciumcarbonat betragen demnach bei Wasser Nr. I nicht 29,46, sondern 37,84, bei Wasser Nr. III nicht 7,86, sondern 13,06 Theile.

Wenn aber Nitrate mit metallischer Basis auch in dem ursprünglichen Wasser nicht vorhanden sind, so ist es doch wahrscheinlich, dass sie sich bei dem Eindampfen durch Umsetzung bilden. Nimmt man an, dass diese Umsetzung eine vollständige sei, so ist durch die zuerst gemachte Zusammenstellung (Tabelle Seite 359) wenigstens die wirkliche Zusammensetzung der in dem Verdampfungsrückstande enthaltenen Mineralsubstanz gegeben. Aus der Differenz zwischen dem gefundenen Gewichte des Verdampfungsrückstandes und dem aus den Resultaten der Analyse auf die zuerst angegebene Weise berechneten Gewichte der anorganischen Salze muss sich alsdann die Menge der in dem Wasser vorhandenen nicht flüchtigen organischen Substanzen ergeben.

Wir haben bereits Seite 75 darauf hingewiesen, dass man auch diesen Weg bei der Bestimmung der im Wasser vorhandenen, nicht flüchtigen organischen Substanzen unter Umständen einschlägt. Man erlangt dabei um so genauere Resultate, je geringer die Anzahl der im Abdampfrückstande vorhandenen Mineralsubstanzen ist, da unter diesen Umständen die bei der Bestimmung und Berechnung der einzelnen Mineralsalze gemachten kleinen Fehler nicht allzu sehr ins Gewicht fallen. Das ist weit mehr der Fall, wenn das untersuchte Wasser eine grössere Anzahl von Mineralverbindungen, namentlich Säuren, enthält. Wenn man in dem Abdampfrückstande die Kohlensäure nicht besonders bestimmt hat, was unbequem ist und noch am leichtesten nach der Seite 237 erläuterten Methode geschehen kann, so ergiebt sich bei allen stärker verunreinigten Wässern eine weitere Unsicherheit aus der Ungewissheit, ob die obige Gruppirung der Mineralsalze thatsächlich der Wirklichkeit entspricht. Es ist leicht verständlich, dass man eine grössere Menge Kohlensäure in Rechnung stellen müsste, wenn ein Theil der gefundenen Mineralsäuren (Salpetersäure) auch in dem Abdampfrückstande an organische Basen gebunden wäre.

Auf andere Fehlerquellen der soeben erläuterten Methode (unvollständiges Austreiben von Krystallwasser, partielle Zersetzung organischer Stoffe bei 180°) haben wir schon Seite 74 aufmerksam gemacht.

Die erörterten Verhältnisse bedingen, dass man mit Hülfe der soeben erläuterten Differenzbestimmung im Allgemeinen ebenfalls nur annähernd genaue Resultate erhält.

Wir geben im Folgenden die auf diese Weise in den obigen vier Wässern bestimmten Mengen nicht flüchtiger organischer Substanzen:

1) Der Verdampfungsrückstand des Wassers Nr. I beträgt 181,00 Gewichtstheile, es sind darin nach der obigen Zusammenstellung 169,76 Gewichtstheile anorganischer Salze enthalten; in 100000 Theilen Wasser finden sich demnach 181,00 — 169,76 = 11,24 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

2) 100000 Theile Wasser Nr. II enthalten also 20,72 — 17,66 = 3,06 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

3) 100000 Theile Wasser Nr. III enthalten somit 76,52 — 75,77 = 0,75 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

4) 100000 Theile Wasser Nr. IV enthalten mithin 36,40 — 31,07 = 5,33 Theile nicht flüchtige organische Substanzen.

Aus den im Vorstehenden erläuterten Gründen darf man die für die Wässer Nr. II und IV so festgestellten Werthe als ziemlich genaue aussprechen, während die für die Wässer Nr. I und III ermittelten Zahlen der Wirklichkeit nur annähernd entsprechen werden.

Wir stellen hierunter die sich aus den obigen Differenzen ergebenden Mengen nicht flüchtiger organischer Substanzen den Gewichtsverlusten gegenüber, welche die bei 170 bis 180° getrockneten Abdampfrückstände der vier Wässer beim Glühen an der Luft erleiden.

Theile in 100000 Theilen Wasser:

	Nicht flüchtige organ. Stoffe aus der obigen Differenz	Glühverlust
Wasser Nr. I	11,24	20,00
„ „ II	3,06	5,20
„ „ III	0,75	11,40
„ „ IV	5,33	7,20

Wenn nun auch die in der ersten Columne angeführten Zahlen im Allgemeinen nur annähernde sind, so zeigt die obige Zusammenstellung doch unzweideutig, dass man aus dem Glühverlust durchaus nicht auf die Menge der in dem Wasser vorhandenen, nicht flüchtigen organischen Substanzen schliessen darf; namentlich, wenn in dem untersuchten Wasser, wie in den Wässern Nr. I und III, gleichzeitig Schwefelsäure und Salpetersäure, die durch verbrennende organische Stoffe ersetzt werden, in grösserer Menge vorkommen. Der zu hohe Glühverlust der Wässer Nr. II und IV ist durch geringe Mengen von Alkalimetallchloriden bedingt, welche sich bei der Verbrennungstemperatur der von den organischen Substanzen herrührenden Kohle verflüchtigt haben.

Die obigen Zahlen bestätigen die Seite 76 abgedruckten, auf die Ursachen des Glühverlustes bezüglichen Erläuterungen.

Wenn man auch annehmen darf, dass die grosse Mehrzahl der verunreinigten Wässer ihre bleibende Härte, so lange dieselbe hoch ist und 12 Härtegrade übersteigt, fast ausschliesslich gelösten Sulfaten des Calciums und Magnesiums verdankt und dass auch die niederen permanenten Härtegrade darin nur durch diese Salze

und sehr geringe Mengen von Calciumcarbonat (bis 2 Theilen Kalk entsprechend) veranlasst werden, so kann man doch aus der bekannten bleibenden Härte durchaus nicht die Gesammtmenge der vorhandenen Schwefelsäure erschliessen oder die gefundene Schwefelsäure, wie dies früher zuweilen geschehen ist, ausschliesslich als Calciumsulfat (Gyps) in Rechnung bringen; dies erhellt z. B. aus folgenden Zahlen:

Theile Schwefelsäure (SO_3) in 100000 Theilen Wasser:

	Aus der bleibenden Härte berechnet, bei IV nach Abzug von 2 Härtegraden für Calciumcarbonat	Gefunden
Wasser Nr. I	30,7	43,1
„ „ II	21,4	26,2
„ „ IV	1,8	3,2

Wohl aber erlaubt die Differenz zwischen der so berechneten und wirklich gefundenen Schwefelsäuremenge in allen Fällen, wo nicht auch Nitrate der Erdalkalimetalle einen Theil der bleibenden Härte veranlassen — nach unseren bereits mitgetheilten Erfahrungen also bei der Mehrzahl der verunreinigten, selbst salpetersäurehaltigen Wässer —, einen berechtigten Schluss auf die Menge der vorhandenen Alkalimetallsulfate und speciell des Kaliumsulfats.

Diese Voraussetzung steht im Einklange mit der bisherigen Berechnungsweise, wonach das gefundene Chlor als Alkalimetallchlorid, der Rest der Alkalimetalle als Sulfate berechnet werden. Die Rechnung selbst ist nur umgekehrt, da sie bei den Erdalkalimetallsulfaten beginnt; sie wird durch folgende Zahlen gestützt:

Theile Kaliumsulfat in 100000 Theilen Wasser:

	Aus der obigen Differenz berechnet	Aus dem nicht an Chlor gebundenen Kalium berechnet
Wasser Nr. I	26,9	25,4
„ „ II	10,4	9,4
„ „ IV	2,1	1,9

Ein bedeutender Unterschied zwischen der gefundenen und der aus der bleibenden Härte berechneten Schwefelsäuremenge, das heisst also ein bedeutender Gehalt an Kaliumsulfat, zeigt sich gewöhnlich nur bei stark verunreinigten Wässern: man darf daher eine grosse derartige Differenz rückschliessend als eines der Zeichen für die Verunreinigung des Wassers gelten lassen.

Eine frühere Annahme, wonach dem gefundenen Chlor die Gesammtmenge der vorhandenen Alkalien entsprechen soll, trifft bei vielen reineren Wässern zu; aber schon die zuletzt angeführten Zahlen zeigen, dass diese Voraussetzung bei verunreinigten Brunnenwässern durchaus unrichtig ist. Dies erhellt noch mehr aus einem Vergleiche der durch die Analyse direct gefundenen Werthe mit den aus dem vorhandenen Chlor berechneten Zahlen:

Theile in 100000 Theilen Wasser:

	Gefundene Gesammtmenge der Alkalien als Natriumchlorid berechnet	Gesammtmenge der Alkalien aus dem vorhandenen Chlor als Natriumchlorid berechnet
Wasser Nr. I	51,1	33,9
„ „ II	4,6	4,1
„ „ III	15,1	8,8
„ „ IV	6,5	5,3

Auch hier zeigen die verunreinigten Wässer Nr. I und III die grössten Abweichungen.

Dagegen entspricht das gefundene Chlor sehr annähernd dem durch die Analyse direct ermittelten Gehalt eines Wassers an Natriumchlorid, wie die folgenden, schon bei der Bestimmung des Natriums Seite 112 angeführten Zahlen zeigen:

Theile Natriumchlorid in 100000 Theilen Wasser:

	Direct gefunden	Aus dem Chlorgehalt berechnet
Wasser Nr. I	33,4	33,9
„ „ II	4,4	4,1
„ „ III	8,8	8,8
„ „ IV	5,2	5,3

Man kann daher bei der Berechnung des Kaliumsulfats aus dem gefundenen Kalium die geringen, eventuell an Chlor zu bindenden Antheile des letzteren meist vernachlässigen.

Aus den vorstehenden Erläuterungen geht zur Genüge hervor, mit welchen Schwierigkeiten eine den thatsächlichen Verhältnissen nach allen Seiten hin Rechnung tragende Combinirung der durch die Analyse ermittelten Säuren und Basen zu Salzen verknüpft ist, und wie in complicirteren Fällen diese an der Hand ganz allgemeiner Regeln bewirkten Zusammenstellungen — je nach der Auffassung des Analytikers — mehr oder weniger willkürliche werden müssen. Daher sieht man, wie schon bemerkt, bei der Mittheilung der Untersuchungsergebnisse von Trinkwässern, Gebrauchswässern und Schmutzwässern gewöhnlich davon ab, die gefundenen Säuren und Basen zu Salzen zu vereinigen.

Dagegen ist es allgemeiner Brauch, bei der Analyse der **Mineralwässer** Säuren und Basen zu Salzen zu verbinden. Als Grundsatz für die Zusammenstellung gilt es dabei, die stärkere Säure mit der stärkeren Basis zu vereinigen. Zugleich berücksichtigt man die Löslichkeitsverhältnisse der Salze derart, dass man erst die schwerer löslichen construirt und allmählich zu den leichter löslichen übergeht. Daher denkt man sich die Schwefelsäure zunächst nicht an Kalium gebunden, sondern an Baryum, Strontium und Calcium. Die Löslichkeit der Salze kann aber durch die Gegenwart anderer Salze oder Gase (Kohlensäure) variirt werden, auch wird sie von der Temperatur des Wassers beeinflusst. Ferner ist die Affinität zwischen Säuren und Basen nicht nur von ihrer Qualität, sondern auch von den Wirkungen ihrer Massen abhängig. Die Auffassung über die Art ihrer Combinirung zu Salzen muss daher in vielen Fällen sehr subjectiv ausfallen. Im Allgemeinen verfährt man indessen folgendermaassen:

Zuerst wird die vorhandene Schwefelsäure auf etwa vorhandenes Baryum, Strontium und Calcium vertheilt, ein sich ergebender Ueberschuss an Schwefelsäure mit Magnesium bezw. Kalium und Natrium verbunden. Brom und Jod werden mit Magnesium, in Ermangelung dessen mit Natrium vereinigt. Ammoniak, Lithium, Kalium und Natrium werden, soweit Chlor vorhanden ist, als Chloride berechnet, ein Ueberschuss an Chlor an Calcium und Magnesium gebunden. Eisen, Mangan, sowie einen etwaigen Rest an Calcium oder Magnesium verbindet man als Bicarbonate mit Kohlensäure. In alkalischen Mineralwässern hat man auch die Alkalien mit Kohlensäure zu vereinigen. Salpetersäure pflegt man als Natrium- oder Calciumsalz, Phosphorsäure als Thonerde-,

eventuell auch als Kalkverbindung aufzuführen. Zuweilen wird Thonerde als Silicat, häufig aber auch, ebenso die Kieselsäure, für sich angeführt. Arsensäure und Borsäure denkt man sich gewöhnlich als Calcium- oder Natriumsalze vorhanden. Gebundener Schwefelwasserstoff wird als Natrium- bezw. Calciumsulfid in Rechnung gesetzt, freier Schwefelwasserstoff dem Gewicht oder Volum nach mitgetheilt, desgleichen der Rest an (völlig freier) Kohlensäure.

Die Salze werden stets als wasserfreie berechnet, quantitativ nicht mehr zu bestimmende Bestandtheile als in Spuren vorhanden aufgeführt. Zum Schluss theilt man die Befunde der Bestimmungen des Trockenrückstandes, des specifischen Gewichts und der Temperatur der Quelle mit.

Bei dem Mangel an einer sicheren, wissenschaftlichen Grundlage, oder wenigstens einem durch Vereinbarung von den Chemikern allgemein anerkannten Normalverfahren bei der Zusammenstellung von Säuren und Basen zu Salzen ist es nicht zu vermeiden, dass die von verschiedenen Analytikern ausgeführten Untersuchungen eines Mineralwassers zu scheinbar ganz abweichenden Ergebnissen führen können. Um verschiedene Analysen desselben Mineralwassers oder verschiedene Quellen nach ihrer Zusammensetzung vergleichen zu können, ist es desshalb durchaus nothwendig, stets auch die unmittelbar aus der Analyse hervorgegangenen Werthe nebst den Methoden, nach welchen sie ermittelt wurden, anzugeben.

Unter Hinweis auf die neueren Errungenschaften auf dem Gebiete der physikalischen Chemie, wonach alle Elektrolyte (Basen, Säuren, Salze) in sehr verdünnten, wässerigen Lösungen in elektropositive und elektronegative Atome oder Atomcomplexe dissociirt sind, schlägt K. von Than[1]) vor, bei der Wiedergabe der Versuchsresultate bei der Analyse von Mineralwässern von einer Combinirung der gefundenen Säuren und Basen zu Salzen überhaupt abzusehen. Er empfiehlt dagegen, von den als „Ionen“ bezeichneten Dissociationsproducten ausgehend, die analytischen Ergebnisse durch die Gewichtszahlen der Metalle (K, Na, Mg . . .) und Säurereste (SO_4, NO_3, PO_4, Cl . . .) auszudrücken. Mit diesem Vorschlage stimmen auch die Beschlüsse der Commission englischer Chemiker[2]), bestehend aus den Mitgliedern Dewar, E. Frankland, Percy F. Frankland, Odling und Crookes, überein, welche sich der

[1]) Tschermak's mineralogische Mittheilungen 1891, **11**, 487 und Chem. Centralbl. 1891, Bd. I, S. 950, Ref.

[2]) Chem. News **60**, 203, und Chemisches Centralblatt 1889, Band II, S. 992, Ref.

Aufgabe unterzogen hatten, einheitliche Normen für die Mittheilung der Resultate der Analysen von Trink- und Mineralwässern aufzustellen, und welche zu diesem Zweck mit einer grösseren Zahl namhafter Wasseranalytiker in Verbindung getreten waren.

Ob man die analytischen Werthe der in einem Wasser enthaltenen Bestandtheile nach Ionen, oder, wie wir es in dem vorliegendem Werke gethan haben, nach Radicalen formulirt, ist für die Zwecke der Wasseranalyse durchaus gleichbedeutend, vorausgesetzt, dass die Angaben consequent in der einen oder der anderen Form gemacht werden. Wir bevorzugen die Wiedergabe der analytischen Versuchsresultate nach Radicalen als der älteren und in Deutschland gebräuchlicheren Form.