

## 251. Ferd. Tiemann: Zur Beurtheilung der Methoden zur Wasseranalyse.

Fortsetzung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CLXXI.)

(Eingegangen am 17. Juli).

### Bestimmungen der Schwefelsäure.

I. Gewichtsanalytische Methode. Der Gehalt eines natürlichen Wassers an Schwefelsäure ist sicher und durchaus nicht schwierig auf gewichtsanalytischem Wege, durch Fällen der Schwefelsäure mittelst Bariumchlorids und Wägen des ausgefällten Bariumsulfats zu ermitteln.

Die Resultate dieses Verfahrens, welches lange Zeit den Ruf der genauesten gewichtsanalytischen Methode genoss, werden, wie sich später gezeigt hat, leicht ungenaue, wenn die Fällung der Schwefelsäure in einer zu concentrirten Lösung vorgenommen wird, und wenn man dazu eine zu starke Bariumchloridlösung verwendet. Auch die Anwesenheit von grösseren Mengen fremder Substanzen, namentlich von Alkalien, Nitraten etc., wirkt störend, weil Theile derselben in den gebildeten Niederschlag übergehen.

Finkener<sup>1)</sup>, welcher dieses Verhalten näher untersucht hat, gelangt dadurch zu dem Ausspruche:

Der Niederschlag, welcher durch Bariumsalze in einer Lösung hervorgebracht wird, die freie Schwefelsäure oder Salze derselben enthält, ist nie ganz reines Bariumsulfat.

Die Verhältnisse gestalten sich trotzdem für die Ausführung dieser Bestimmung bei einem natürlichen Wasser besonders günstig, weil dieses von vornherein eine sehr verdünnte Sulfatlösung ist oder bei gar zu grosser Verdünnung doch leicht durch geeignetes Eindampfen auf die erforderliche Concentration gebracht werden kann, und weil die ausser der Schwefelsäure noch vorkommenden, möglicherweise störend wirkenden Verbindungen, selbst in den ungünstigsten Fällen, nur in solcher Menge vorhanden sind, dass ein Mitniedergehen irgendwie erheblicher Quantitäten derselben bei der Fällung der Schwefelsäure durchaus nicht zu befürchten ist.

Verfährt man genau nach der einmal als zweckmässig erkann- ten Vorschrift<sup>2)</sup>, fällt man also die Schwefelsäure aus dem schwach mit Salzsäure angesäuerten siedenden Wasser mittelst einer sehr verdünnten heissen Bariumchloridlösung, indem man dabei die Vorsicht gebraucht, von dem Fällungsmittel zuerst wenig, später einen nicht zu starken Ueberschuss hinzuzusetzen; lässt man endlich dem gefäll-

<sup>1)</sup> Rose, Analyt. Chemie. Sechste Auflage, Bd. II, 455.

<sup>2)</sup> Rose, Analyt. Chemie. Sechste Auflage, Bd. II, 456.

ten Bariumsulfat Zeit, sich vollständig abzusetzen, so wird dadurch, bei dem späteren Filtriren, jedes Durchgehen von Theilchen des feinen Niederschlags durch die Poren des Filters verhindert, das Auswaschen ist leicht und in kurzer Zeit ausführbar, und die Resultate dieser Bestimmung dürfen als fast absolut richtige bezeichnet werden.

Sind in 100.000 Theilen Wasser nur 4 Theile Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ) enthalten, so ist die Bestimmung, bei Anwendung von 300 CC. dieses Wassers für den Versuch, ohne jedes vorbereitende Eindampfen noch ausführbar; die in diesem Falle vorhandenen 0.012 Gr. Schwefelsäure werden ohne Schwierigkeit aus der oben angegebenen Flüssigkeitsmenge vollständig ausgefällt und die ihnen entsprechenden 0.0349 Gr. Bariumsulfat sind mit Sicherheit zu wägen.

Der Zeitverlust, welcher durch die Wägungen und das nothwendige Absetzenlassen des gebildeten Niederschlags veranlasst wird, ist, ob schon er nur wenige Stunden beträgt, der einzige stichhaltige Vorwurf, welchen man dieser Methode machen kann; um diesen zu vermeiden, also nur um Zeit zu gewinnen, sind von Wildenstein <sup>1)</sup> und von Boutron <sup>2)</sup> und Boudet die folgenden Methoden in Vorschlag gebracht und seitdem auch häufig angewandt worden.

II. Die Methode von Wildenstein. Nach dieser Methode wird die vorhandene Schwefelsäure durch eine im Ueberschuss hinzugesetzte Bariumchloridlösung von bestimmtem Gehalt ausgefällt und der Ueberschuss an Barium durch eine mit der Bariumchloridlösung titrire neutrale Kaliumchromatlösung abgeschieden. Die Endreaction erkennt man an der eintretenden Gelbfärbung der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit und Rückwärtsentfärbung der letzteren durch einige Tropfen der Bariumchloridlösung.

Da grössere Mengen von Calciumcarbonat störend einwirken, so ist es nothwendig, das Wasser bei dem Beginne des Versuches anzusäuern und später, vor dem Zusatz des Kaliumchromats, wieder genau zu neutralisiren; das Resultat des Versuchs wird ein ungenaues, wenn man diese Bedingungen nicht streng inne hält.

Diese Schwierigkeiten werden beseitigt, wenn man an Stelle des ursprünglichen das ausgekochte Wasser, welches durch destillirtes Wasser auf sein vorheriges Volum gebracht worden ist, zu dem Versuche verwendet.

Ein Einwand lässt sich jedoch gegen die Anwendung des ausgekochten Wassers erheben, nämlich der, dass möglicherweise erhebliche Mengen von Gyps gleichzeitig mit dem durch Kochen gefällten

---

<sup>1)</sup> Zeitschrift f. analyt. Chemie I, 323.

<sup>2)</sup> Trommsdorf, Zeitschrift f. analyt. Chemie VIII, 340.

Calciumcarbonat abgeschieden werden, dass also nicht unter allen Umständen die Gesamtmenge der in dem ursprünglichen Wasser vorhandenen Schwefelsäure sich in dem ausgekochten Wasser wiederfindet.

Meine dahin zielenden Versuche bestätigen diese Voraussetzung durchaus nicht; ich habe in dem durch längeres Sieden entstandenen, gut ausgewaschenen Niederschlage, wenn das bei dem Kochen verdampfte Wasser stets annähernd durch destillirtes Wasser ersetzt wurde, in den meisten Fällen überhaupt keine Schwefelsäure nachweisen können; nur einige Male wurden darin kaum erkennbare Spuren, nie aber bestimmbare Mengen dieser Säure aufgefunden.

Ferner habe ich wiederholt Schwefelsäurebestimmungen in dem ursprünglichen und dem ausgekochten Wasser nebeneinander ausgeführt, es ergaben sich dabei stets vollständig übereinstimmende Zahlen; der Verwendung des ausgekochten Wassers für den angeführten Zweck steht daher nichts im Wege.

Bei der Wildenstein'schen Methode ist ferner das Auffinden der Endreaction, die Färbung und Entfärbung einer Flüssigkeit, in welcher sich zugleich ein gefärbter Niederschlag befindet, mühselig und zeitraubend; dieser Mangel lässt sich unschwer durch die folgende Abänderung dieses Verfahrens beseitigen.

Man erhitzt 100 CC. des ausgekochten, wie oben gezeigt, auf sein ursprüngliches Volum gebrachten Wassers in einem Kochfläschen, welches bei 150 CC. eine Marke trägt, zum Sieden und fügt 10 CC., bei stark schwefelsäurehaltigem Wasser 15—20 CC., einer Bariumchloridlösung hinzu, welche im Liter  $\frac{1}{10}$  Aequivalent dieses Salzes enthält. Man kocht einige Minuten und lässt darauf von einer gleichwerthigen Lösung von neutralem Kaliumchromat eine solche Menge hinzufliessen, dass die über dem, sich für diesen Zweck genügend schnell absetzenden Niederschläge stehende Flüssigkeit schwach aber deutlich gelb gefärbt erscheint. Nach dem Erkalten, welches durch Einstellen des Kochfläschchens in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein ungenässtes Filter.

100 CC. des Filtrats werden in einen engen Cylinder von farblosem Glase gebracht, in welchem diese Flüssigkeitsmasse eine 15 bis 20 C<sup>m</sup> hohe Schicht einnimmt. Darauf versetzt man 100 CC. destillirtes Wasser in einem gleichen Cylinder mit so viel der obigen Kaliumchromatlösung, dass die Flüssigkeitsschichten in beiden Cylindern genau denselben Farbenton zeigen.

Es lassen sich die Farbentöne, welche durch 0.1—0.6 CC. der  $\frac{1}{10}$  Kaliumchromatlösung in 100 CC. Wasser hervorgebracht werden, genau unterscheiden.

Die auf diese Weise bestimmte Menge überschüssig hinzugesetzter

Kaliumchromatlösung, mit  $\frac{1}{2}$  multiplicirt, wird von der, zu dem zu prüfenden Wasser gesetzten Menge dieser Lösung abgezogen; aus der Differenz zwischen den noch übrig bleibenden CC. der Kaliumchromat- und den gebrauchten CC. der Bariumchloridlösung berechnet sich dann leicht der Gehalt des Wassers an Schwefelsäure.

Auch Alexander Müller <sup>1)</sup> hat eine ähnliche Modification des Wildenstein'schen Verfahrens in Vorschlag gebracht.

III. Die Methode von Boutron und Boudet. Bei diesem Verfahren fällt man die Schwefelsäure aus dem gekochten Wasser von bekannter bleibender Härte durch überschüssige Bariumchloridlösung, deren Titer auf Seifelösung gestellt ist, filtrirt nach dem Absetzen von dem entstandenen Niederschlage und bestimmt die im Filtrat noch vorhandenen Härtegrade durch Seifelösung.

Addirt man zu den bleibenden Härtegraden des Wassers die Härtegrade, welche der hinzugesetzten Bariumchloridlösung entsprechen, und zieht man davon die in dem obigen Filtrat wiedergefundenen Härtegrade ab, so erhält man in der Differenz einen Werth, aus welchem sich der Gehalt des Wassers an Schwefelsäure leicht berechnen lässt.

Von verschiedener Seite ist in Vorschlag gebracht worden, die Bariumchloridlösung durch eine Lösung des bequemer abzuwägenden Bariumnitrats zu ersetzen; nach dem oben erörterten Verhalten der Nitrats gegen sich abscheidendes Bariumsulfat ist dies unzulässig.

Auf Grund meiner früher mitgetheilten Erfahrungen <sup>2)</sup> ziehe ich auch bei dieser Methode die Anwendung einer verdünnten der einer concentrirten Seifelösung vor; man verfährt daher zweckmässig wie folgt:

100 CC. des ausgekochten Wassers werden in einem Kochfläschchen, das bei 150 CC. eine Marke trägt, zum Sieden erhitzt und mit einer Bariumchloridlösung, von welcher jeder CC. einem deutschen Härtegrade entspricht, in geringem Ueberschuss versetzt. Nach dem Absetzenlassen des Niederschlags und dem Erkalten der Flüssigkeit füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, filtrirt durch ein ungenässtes Filter und bestimmt in 100 CC. des Filtrats die noch vorhandenen Härtegrade.

Bei der Bestimmung der Schwefelsäure nach den drei verschiedenen Methoden haben sich bei einigen natürlichen Wassern die folgenden Werthe ergeben, welche, wenn man die Resultate der Gewichtsanalyse als absolut richtige annimmt, den nebenstehenden Procenten der wirklich vorhandenen Schwefelsäure entsprechen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 881.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 278.

Theile Schwefelsäure (SO<sub>3</sub>) in 100.000 Theilen Wasser.

	D. Gewichtsanalyse.	= pCt.	N. Wilden- stein.	= pCt.	N. B. u. B.	= pCt.
Wasser No. I.	43.10	<b>100.0</b>	43.60	<b>101.1</b>	42.69	<b>99.0</b>
„ III.	26.20	<b>100.0</b>	26.00	<b>99.2</b>	25.71	<b>98.1</b>
„ IX.	8.40	<b>100.0</b>	7.80	<b>92.9</b>	6.86	<b>81.7</b>
„ VIII.	5.85	<b>100.0</b>	5.80	<b>99.1</b>	3.93	<b>67.2</b>
„ IV.	3.20	<b>100.0</b>	3.00	<b>93.8</b>	0.95	<b>29.7</b>

Um einen sicheren Vergleich zu ermöglichen, habe ich bei den beiden zuletzt angeführten Methoden stets 100 CC. Wasser zu einem Versuche verwandt; die gewichtsanalytischen Bestimmungen, bei denen es besonders auf absolute Richtigkeit ankam, sind dagegen stets mit einer grösseren Menge Wasser (bis zu 800 CC.) ausgeführt worden.

Die Resultate des gewichtsanalytischen und des Wildenstein'schen Verfahrens zeigen eine genügende Uebereinstimmung; auch durch die Methode von Boutron und Boudet findet man nahezu dieselben Zahlen, so lange der Schwefelsäuregehalt eines Wassers nicht zu gering ist und nach meinen bisherigen Erfahrungen mindestens 8 bis 10 Theile Schwefelsäure in 100.000 Theilen Wasser beträgt; bei der Bestimmung kleinerer Mengen erhält man stets mehr oder weniger zu niedrige Resultate. Der Grund hiervon ist vornehmlich der, dass sehr kleine Quantitäten Schwefelsäure nur dann vollständig durch Bariumchlorid aus der Lösung abgeschieden werden, wenn man den entstehenden Niederschlag längere Zeit lässt, sich abzusetzen und wenn man einen grösseren Ueberschuss des Fällungsmittels anwendet, was in diesem Falle durch zu starke Erhöhung der Härte nach einer anderen Richtung hin zu Unzuträglichkeiten führen würde. Bei der Wildenstein'schen Methode befördert das mitgefällte Bariumchromat die schnelle und vollständige Abscheidung selbst sehr geringer Mengen von Bariumsulfat. Es sind daher nach Wildenstein noch 2 bis 3 Theile Schwefelsäure (wasserfrei gedacht) in 100.000 Theilen Wasser zu bestimmen; will man aber so geringhaltige Wasser mit Hilfe des Verfahrens von Boutron und Boudet untersuchen, so empfiehlt es sich, dieselben zuvor auf die Hälfte oder ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens einzudampfen; dabei muss natürlich die bleibende Härte des concentrirten Wassers von Neuem durch den Versuch ermittelt werden.

Die in dem, einem verunreinigten Untergrunde entstammenden Wasser vorkommenden Verbindungen, speciell die Sulfate, Chloride und Nitrate, und ihre Berechnung aus den durch die Analyse festgestellten Zahlen.

Im Anschluss an die vorstehende Notiz über Schwefelsäurebestimmungen sei es mir gestattet, der Gesellschaft einige Beobachtungen mitzutheilen, welche ich bei dem Zusammenstellen der durch die Analyse festgestellten Zahlen wiederholt und bei verschiedenen Wassern gemacht habe. Die bleibende Härte des Wassers, der Gehalt desselben an Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure, Alkalien und Ammoniak kommen hierbei besonders in Frage.

Ich werde versuchen, meine Beobachtungen und die sich daraus ergebenden Schlussfolgerungen an den, bei der genauen Analyse von vier Wassern gewonnenen Resultaten zu erläutern:

Man pflegt die durch die Wasseranalyse ermittelten Werthe in der Weise zusammenzustellen, dass man das gefundene Chlor an Alkalien bindet, den Rest der letzteren als Sulfate berechnet und die übrigbleibende Schwefelsäure als Calcium- oder Magnesiumsulfat in Rechnung bringt. Die Salpetersäure nimmt man an Ammoniak, die darüber restirende an Kalk oder Magnesia gebunden an.

Diese Zusammenstellung trifft in allen ihren Theilen bei der Mehrzahl der Wasser, welche dem Untergrunde namentlich stark bevölkerter Orte entstammen, durchaus nicht zu.

Wenn die Voraussetzungen, welche die obige Zusammenstellung rechtfertigen, der Wirklichkeit entsprechen, so muss die Gesamtmenge 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<sup>1)</sup> Thatsache, dass sich Calciumbicarbonat durch Kochen nicht vollständig abscheiden lässt, dass selbst nach Austreibung 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 ebenbezeichnete Gruppierung 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.

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Journ. of the chem. soc. 1852 IV. XVI, 381. Birnbaum, die Brunnenwasser der Stadt Carlsruhe S. 8.

Diese Rechnung ist bei den folgenden vier Beispielen ausgeführt worden und sind die berechneten und direct gefundenen Werthe zum Vergleich nebeneinandergestellt. Bei Wasser No. I hat man die durch Seifelösung bestimmte bleibende Härte durch die Kalk- und Magnesia-bestimmung in dem ausgekochten Wasser controlirt und richtig befunden; die bleibende Härte der übrigen drei Wasser ist wiederholt und übereinstimmend mit Hülfe derselben Seifelösung ermittelt worden.

Bleibende Härte  
= Theile Kalk in 100.000 Theilen Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
Wasser No. I	28.70	21.52
- - II	2.00	1.90
- - III	20.23	15.00
- - IV	3.62	3.20

Nur bei Wasser No. II und IV, von denen No. II weder Schwefelsäure noch Salpetersäure, No. IV nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure enthält, ergiebt sich zwischen beiden Werthen eine genügende Uebereinstimmung; die bei den stärker verunreinigten Wassern No. I und III durch Rechnung erhaltenen Zahlen sind dagegen durchaus abweichende und ganz abnorme.

Dieselben zeigen unzweifelhaft, dass bei diesen Wassern die vorhandenen fixen Basen und das Ammoniak zur Sättigung der gleichzeitig anwesenden Säuren nicht ausreichen, und da sowohl die ursprünglichen, wie die ausgekochten Wasser vollständig neutral reagierten, 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 ich mir aus den angestellten Versuchen und gemachten Beobachtungen gebildet habe, ist die folgende:

Die in den, einem verunreinigten Untergrunde entstammenden Wassern vorhandene Salpetersäure ist, wie nach einer anderen Richtung hin ein Theil der darin vorkommenden Kohlensäure, das Endprodukt eines oxydirend wirkenden Verwesungsprocesses stickstoffhaltiger organischer Substanzen. Dieser repräsentirt jedoch erst die zweite Phase von Umwandlungen, welche letztere erleiden, sie sind vorher bereits durch einen vorzugsweise reducirend wirkenden Fäulniss-process chemisch verändert worden.

Als Endprodukt dieses ersten Umwandlungsprocesses tritt Ammoniak auf; es bleibt jedoch die Möglichkeit durchaus nicht ausgeschlossen, sondern es ist vielmehr wahrscheinlich, dass zwischen Ammoniak

und den ursprünglichen, stickstoffhaltigen, organischen Stoffen eine Reihe von Uebergangsprodukten bestehen, welche als mehr oder weniger hochconstituirte, substituirt Ammoniak aufzufassen sind und mit mehr oder weniger basischen Eigenschaften begabt sein werden.

Da nach eigenen und den mir vorliegenden Analysen die in derartigen Wassern beobachteten Mengen Ammoniak zu keiner Zeit in einem Verhältniss zu der darin (gleichzeitig oder später) aufgefundenen Salpetersäure stehen, so ist die Annahme einer directen Bildung der Salpetersäure aus den soeben erwähnten Uebergangsprodukten gerechtfertigt. Da diese Körper basische Eigenschaften haben werden, so kann es nicht auffallen, wenn sie bei einem raschen Auslaugeprocess, wie er im Boden vor sich geht, in Verbindung mit Salpetersäure bleiben und so in die Brunnenwasser gelangen.

Es ist durchaus kein Grund vorhanden, weshalb in dem Brunnenwasser, das doch stets nur eine verdünnte Lösung der verschiedenen Stoffe ist, sofort und selbst durch Kochen eine Umsetzung zwischen den Ammonium- und substituirt Ammoniumnitraten auf der einen und den gleichzeitig gelösten Erdalkalibicarbonaten auf der anderen Seite eintreten soll.

Das Vorhandensein starker Basen oder basischer Carbonate wirkt bei der Salpeterbildung vielleicht nur dadurch fördernd, dass diese Substanzen bei längerer Berührung die organischen Basen aus ihrer Verbindung mit Salpetersäure frei machen, sie so immer von Neuem der oxydirenden Wirkung der Luft preisgeben und dadurch die weitere, partielle Oxydation derselben zu Salpetersäure veranlassen.

Es kann gegen die Annahme des Vorhandenseins derartiger organischer Basen im Brunnenwasser der Einwand erhoben werden, dass dieselben bei den jetzt üblichen Methoden zur Bestimmung des Ammoniaks (Nessler's Probe) als Ammoniak gefunden werden müssen.

Dahin zielende Versuche haben jedoch ergeben, dass nur Ammoniak mit Nessler's Reagens die charakteristische rothe Farbenreaction giebt. Ausser Ammoniak werden allerdings auch die mono- und trisubstituirt Ammoniak der Fettreihe durch alkalisches Quecksilber-Kalium-Jodid gefällt, beide jedoch mit viel hellerer, letztere mit fast weisser Farbe, die disubstituirt und sehr hoch constituirt Ammoniak der Fettreihe, die Amine der aromatischen Reihe, Strychnin, Morphin, Chinin, reiner Harnstoff, frische Eiweisslösung geben dagegen in verdünnten Lösungen mit Nessler's Reagens weder einen Niederschlag, noch veranlassen sie irgend eine charakteristische Farbenreaction.

Ist Salpetersäure wenigstens theilweise in Verbindung mit organischen Basen vorhanden, so erklärt sich auch die sonst auffallende Erscheinung, dass in stark salpetersäurehaltigem Brunnenwasser fast ausnahmslos auch grössere Mengen organischer Stoffe gefunden werden.



Vernachlässigt man bei der Berechnung der bleibenden Härte von Wasser No. I und III die Salpetersäure und das Ammoniak, so erhält man Zahlen, welche sich in folgender Weise mit den direct gefundenen Werthen von diesen und den bereits angeführten von Wasser No. II und IV vergleichen lassen:

Bleibende Härte		
= Theile Kalk in 100.000 Theilen Wasser.		
	Berechnet.	Gefunden.
Wasser No. I	24.01	21.52
- - II	2.00	1.90
- - III	17.33	15.00
- - IV	3.62	3.20

Die berechneten Werthe sind bei Wasser No. I und III noch unbedeutend zu hoch; aber es ist auch fraglich, ob grössere Mengen vorhandenen Gypses oder Magnesiumsulfats nicht die Löslichkeit des Calciumcarbonats beeinträchtigen, so zwar, dass dadurch eine vollständigere Abscheidung der Erdalkalibarbonate bei längerem Kochen bewirkt werde.

Bisher hat es mir an Zeit gefehlt, diese Frage durch Versuche endgültig zu entscheiden; aus den wenigen bisher gemachten Beobachtungen und Versuchen glaube ich jedoch folgern zu dürfen, dass bereits 20—22 Theile Gyps (entsprechend 12 Theilen Kalk) in 100000 Theilen Wasser eine nahezu vollständige Abscheidung des Calciumbicarbonats beim Kochen veranlassen.

Die berechnete, bleibende Härte von Wasser No. I und III stellt sich, nach Abzug von 2 für gelöstes Calciumcarbonat früher in Rechnung gebrachten Härtegraden, im Vergleich mit der direct gefundenen Härte dieser und derjenigen der reineren Wasser No. II und IV wie folgt:

Bleibende Härte		
= Theile Kalk in 100.000 Theilen Wasser.		
	Berechnet.	Gefunden.
Wasser No. I	22.01	21.52
- - II	2.00	1.90
- - III	15.33	15.00
- - IV	3.62	3.20

Die so berechneten Zahlen stimmen, wie ersichtlich, nahezu mit den durch den Versuch gefundenen überein und zeigen nur geringe Abweichungen, wie sie sich innerhalb der Beobachtungsfehler auch bei den reinern Wassern No. II und IV ergeben.

Wenn es somit im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dass die Salpetersäure in den verunreinigten Brunnenwassern im Allgemeinen nicht als Calcium- oder Magnesiumsalz vorkommt, so bleibt doch der

Fall nicht ausgeschlossen, dass Nitrate, ja auch Chloride der letztgenannten Metalle auf irgend eine Weise in ein solches, wie überhaupt in ein natürliches Wasser gelangen können; dieselben geben sich aber sofort durch eine entsprechende Erhöhung der bleibenden Härte zu erkennen. Durch wiederholte Versuche, bei denen ich stark verunreinigtes Wasser mit sehr kleinen Mengen dieser Salze versetzte, habe ich dies unzweifelhaft nachweisen können.

Wenn man ferner annehmen darf, dass die grosse Mehrzahl der verunreinigten Wasser 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 Th. Kalk entsprechend) veranlasst werden, so kann man doch aus der bekannten bleibenden Härte durchaus nicht die Gesamtmenge der vorhandenen Schwefelsäure erschliessen; dies erhellt z. B. aus folgenden Zahlen:

Theile Schwefelsäure ( $\text{SO}_3$ ) in 100.000 Theilen Wasser.

Wasser No.		Aus der bleibenden Härte berechnet, bei IV nach Abzug von 2 Härtegraden für Calciumcarbonat.	
			Gefunden.
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 den meisten Fällen einen berechtigten Schluss auf die Menge der vorhandenen Alkalisulfate und speciell des Kaliumsulfats.

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

Theile Kaliumsulfat in 100.000 Theilen Wasser:

Wasser No.		Aus der obigen Differenz berechnet.	Aus dem nicht an Chlor gebundenen Kalium berechnet.
		I	26.9
-	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 Wassern; man darf daher eine grosse

derartige Differenz rückschliessend als eines der Zeichen für die Verunreinigung eines Wassers gelten lassen.

Eine frühere Annahme, wonach dem gefundenen Chlor die Gesamtmenge der vorhandenen Alkalien entsprechen soll, trifft bei reineren Wassern zu; aber schon die zuletzt angeführten Zahlen zeigen, dass sie bei den verunreinigten Brunnenwassern absolut falsch ist. Dies erhellt noch mehr aus einem Vergleich der durch die Analyse direct gefundenen Werthe, mit den aus dem vorhandenen Chlor berechneten Zahlen:

Theile in 100.000 Theilen Wasser.

	Gefundene Gesamtmenge der Alkalien als Natriumchlorid berechnet.	Gesamtmenge der Alkalien aus dem vorhandenen Chlor als Natriumchlorid berechnet.
Wasser No. I	51.1	33.9
- - II	4.6	4.1
- - III	15.1	8.7
- - IV	6.5	5.2

Auch hier zeigen die verunreinigten Wasser No. 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 folgende Zahlen zeigen:

Theile Natriumchlorid in 100.000 Theilen Wasser.

	Direct gefunden.	Aus dem Chlorgehalt berechnet.
No. I	33.4	33.9
- II	4.4	4.1
- III	8.8	8.7
- IV	5.3	5.2

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

Es darf nicht auffallen, dass ich die gemachten Beobachtungen und daraus gezogenen Schlüsse mit verhältnissmässig nur wenigen Zahlen belegt habe; sollen aber bei der Kleinheit der hier in Frage kommenden Werthe derartige Schlüsse überhaupt eine Berechtigung haben, so kann dies nur dann der Fall sein, wenn, wie bei den angeführten Beispielen, die Bestimmung jedes einzelnen in Frage kommenden Bestandtheiles wiederholt und wenn irgend möglich auf verschiedene Weise controllirt worden ist, so dass die angeführten Werthe als absolut richtige bezeichnet werden dürfen. Ogleich ich dieselben Beobachtungen auch in anderen Fällen gemacht habe, so fehlte mir doch die Zeit zur Aufstellung grösserer, eben so sicherer Versuchsreihen. Ich kann daher nicht den Anspruch erheben, die zuletzt an-

