

Wesen und Ursache der Ausblühungen auf galvanischen Silberüberzügen.

Von Bergrat Dr. H. MOSER, Dr. K. W. FRÖHLICH und Dr. E. RAUB,
Forschungsinstitut für Edelmetalle, Schwäbisch Gmünd.

(Eingeg. 10. Dezember 1930.)

Dem Edelmetallforschungsinstitut werden häufig versilberte Gegenstände zur Untersuchung übergeben, die, obwohl ihre Herkunft verschieden ist, übereinstimmend die gleiche eigentümliche Fehlererscheinung zeigen.

Bei diesen Fehlern, von den Technikern Ausblühungen genannt, handelt es sich um runde, weiße oder gelblichweiße Flecken, die auf den polierten Flächen mitunter nach einigen Stunden, mitunter erst mehrere Wochen nach Fertigstellung des Gegenstandes auftreten (Abb. 1), ihre Bildung wird namentlich durch feuchte oder feuchtwarme Luft begünstigt, wenn nicht überhaupt erst hervorgerufen.

Der Durchmesser einer solchen Ausblühung kann etwa bis zu 1 cm betragen; in ihrem Mittelpunkt kann man gelegentlich schon mit bloßem Auge, fast immer aber mit der Lupe oder bei schwacher mikroskopischer Vergrößerung, kleine, mehr oder weniger gefärbte Körnchen erkennen. Der um dieses Zentrum sich ausbreitende Hof scheint zum Teil durch schwache Ätzung der Metallocberfläche entstanden zu sein; außerdem erkennt man bei starker Vergrößerung innerhalb seines Bereiches eine Unmenge feiner, nicht näher bestimmbarer Teilchen, zwischen die wiederum größere, meist durchsichtige Körnchen von typischer Kristallstruktur eingelagert sind (Abb. 2). Gelegentlich besteht das Zentrum nicht aus einer, sondern aus mehreren dunklen Stellen. In einigen wenigen Fällen beobachteten wir, wie sich im Ätzhof zwischen größeren Körnchen regenbogenfarbige Häutchen ausspannten; letztere schrumpften zuweilen nach ganz kurzer mikroskopischer Beobachtungsdauer im Blickfeld zusammen und verschwanden sogar völlig,

Silberauflage behutsam wegätzt¹⁾), so wird ein in das Grundmetall eingelagertes Korn von typischer Form und Farbe des Kupferoxyduls sichtbar (Abb. 3).

Als Grundmetalle für die galvanische Versilberung kommen hauptsächlich Silber-Kupfer-Legierungen und verschiedene Kupfer-Nickel-Zink-Legierungen sowie Messing in Frage. Wir haben von allen uns zur Unter-

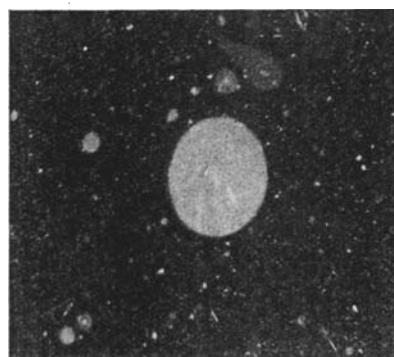


Abb. 1. Eine größere und mehrere kleine Ausblühungen auf versilbertem Alpakateller (verstaubt). $\times 14$.

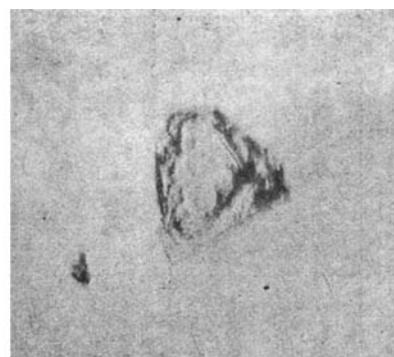


Abb. 2. Stark vergrößerter Salzkristall, im Bereich einer Ausblühung liegend. $\times 560$.

suchung übergebenen Gegenständen Quer- und Oberflächenschlüsse zwecks mikroskopischer Beobachtung hergestellt; in allen Stücken befanden sich Einlagerungen von Kupferoxydul (Abb. 4 und 5). Dieses Auftreten von Kupferoxydul ist vor allem in den Neusilberlegierungen bemerkenswert, da bei Luftzutritt doch wohl eine bevorzugte Oxydation des Zinks vor dem edleren Kupfer zu erwarten ist und zudem bei der Gleichung:



die Gleichgewichtslage wohl vollkommen der rechten



Abb. 3. Kupferoxydulkristallit in versilberter Alpakschale, zum Vorschein gekommen, nachdem das Zentrum einer Ausblühung weggeputzt und an der betreffenden Stelle die Silberauflage größtentheils wegätzt worden war. $\times 420$.

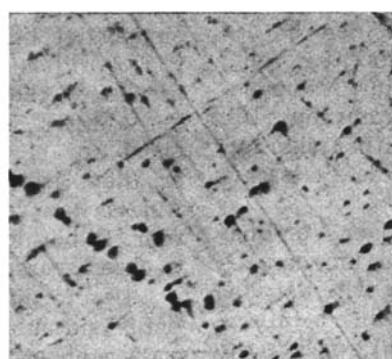


Abb. 4. 830/000er Silberschälchen, mit Cu₂O-Einschlüssen völlig durchsetzt. Der besonders sorgfältig angefertigte Schliff ist durch ausgebrochene Oxydulkörnchen stark verkratzt. $\times 50$.

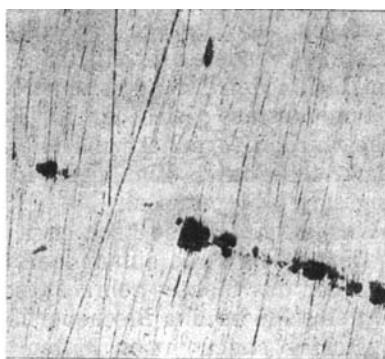


Abb. 5. Alpakablech mit „Straße“ von oxydischen Einschlüssen, || zur Walzrichtung, ⊥ zur Polierrichtung verlaufend. $\times 42$.

offensichtlich infolge der von der Lichtquelle herührenden Erwärmung.

Reibt man einen derartigen Flecken nacheinander mit Benzin, Äther-Alkohol und destilliertem Wasser gründlich ab (Wattebausch), so bleibt der Ätzhof noch schwach sichtbar, während das Zentrum nur mehr als ein dunkelgefärbter, scheinbar vertieft eingebetteter Punkt erkennbar ist. Wenn man an dieser Stelle die

Seite entsprechen dürfte; dies um so mehr, als sich das Zinkoxyd ja schon bei Rotglut lebhaft verflüchtigt. Aber die Gleichgewichtseinstellung vollzieht sich auch bei höheren Temperaturen nur recht langsam; eine von uns hergestellte, Kupferoxydul enthaltende Neusilberlegie-

¹⁾ Dies gelingt nach einiger Übung durch vorsichtiges Betupfen mit einer frisch bereiteten Lösung von 5 g KNO₃ in 100 g konz. H₂SO₄.

rung ließ nach zweistündigem Glühen bei 850°, in sauerstoffbefreiter Stickstoffatmosphäre, kaum eine Abnahme der Cu₂O-Einlagerungen erkennen²⁾.

Bei den aus der Industrie stammenden Alpakablechen erfolgt die Oxydation des Kupfers vermutlich während der beim Walzen notwendig werdenden Zwischenglühungen, wenn nicht schon durch Luftzutritt beim Gießen; von den Silber-Kupfer-Legierungen ist ja bekannt, wie leicht beim Gießen oder Glühen an der Luft Sauerstoff aufgenommen wird.

Um das Verhalten solcher oxydischer Einschlüsse bei der galvanischen Versilberung zu studieren, stellten wir eine Reihe kupferoxydulhaltiger Bleche her. Wir erschmolzen unter Zusatz von etwas Oxydulpulver Silber-

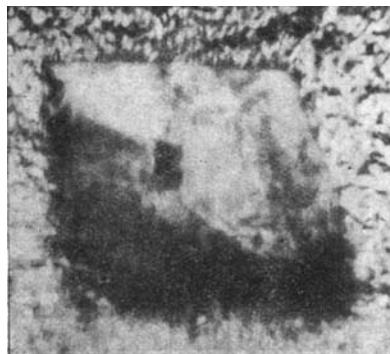


Abb. 6. Sehr stark vergrößertes Kupferoxydulkorn in 800/000er Silberblech, das bei $\frac{1}{2}$ stündiger Versilberung mit 0,3 A pro 1 dm² unbedeckt blieb. $\times 1440$.

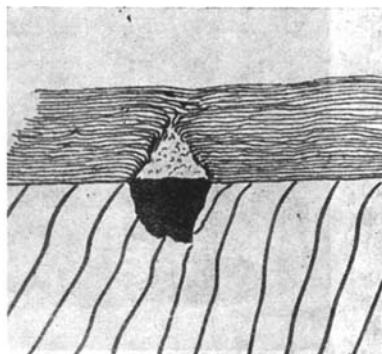


Abb. 7. Schematische Darstellung des Silberabscheidungsvorganges an einem in der Grundmetalloberfläche liegenden Cu₂O-Kristalliten. Zustandekommen des Hohlraumes.

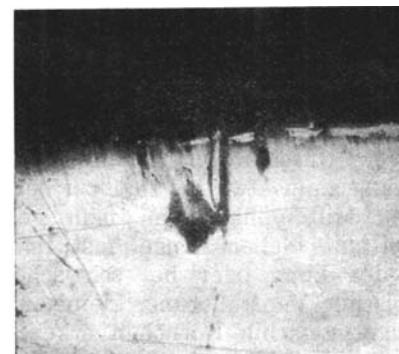


Abb. 8. Querschliff eines sehr dünn versilberten Echtsilberschälchens mit Hohlraum, der durch teilweises Ausbrechen eines Oxydulkornes entstanden ist. $\times 224$.

Kupfer-Legierungen mit 80 oder 83,5% Ag, sowie Alpakalegierungen mit 55 bzw. 63% Cu, 25 bzw. 13% Ni und 20 bzw. 24% Zn. Die Plätschen wurden zu Blechen von etwa 1 mm Stärke ausgewalzt, auf deren polierter Oberfläche unter dem Mikroskop zahlreiche Einschlüsse von Cu₂O erkennbar waren. Zur Versilberung der Bleche benutzten wir ein cyanalkalisches Bad — wie allgemein üblich — mit 23 g Silber im Liter, das schon längere Zeit zur fabrikationsmäßigen Besteckversilberung benutzt worden war; die Niederschlagsbedingungen, Stromdaten usw. waren im allgemeinen den in der Praxis angewendeten gleich (0,3 A pro 1 dm², 0,4 V bei 15 cm Elektrodenabstand, Zimmertemperatur, Kathodenfläche mindestens gleich der der Feinsilberanoden). Die Bleche wurden vorpoliert und teils durch Abbürsten mit Ätzkalk, teils durch Einhängen in kochende Pottaschelösung sorgfältig entfettet.

Wurden die Bleche nach etwa $\frac{1}{2}$ stündiger Versilberungsdauer dem Bade entnommen und nach kurzem Abspülen vor das Objektiv gebracht, so zeigte sich, daß die Oxyduleinschlüsse der Blechoberfläche keinen Silber-niederschlag angenommen hatten (Abb. 6); auch nach vorhergehender Verquickung der Bleche waren sie nicht mit versilbert worden. Eine Erhöhung der Stromdichte auf beispielsweise 0,6 A pro 1 dm² änderte hieran nichts.

Dagegen finden wir bei der mikroskopischen Untersuchung nach 2 bis $2\frac{1}{2}$ stündiger Versilberungsdauer meist einen lückenlos zusammenhängenden Niederschlag, in dem in der Regel keine Oxydulkörner mehr sichtbar werden; auch das technisch übliche „Kratzen“ des Niederschlaages mit der rotierenden Drahtbürste vermehrte die Zahl der zum Vorschein kommenden Oxydulkörner nur wenig. Wohl aber ruft der nun folgende Prozeß des „Schwabbelns“ — das heute vorwiegend üb-

liche Maschinenpolierverfahren — ein ganz verändertes Aussehen der Blechoberfläche hervor. Diese unterscheidet sich nun „topographisch“ nicht mehr wesentlich von der des unversilberten Bleches; die Oxydulkörner sind wieder zahlreich als Einbettungen im Silber-niederschlag sichtbar geworden, allerdings mit verkleinertem Umfang; abhängig von der Länge der Versilberungs-dauer sind sie an ihren Kanten vom Niederschlag mehr oder weniger überwachsen.

Die beigefügte schematische Skizze (Abb. 7) deutet an, wie man sich demnach den Versilberungsvorgang in der Nähe eines Kupferoxyduleinschlusses vorzustellen hat. Die sich abscheidenden Silberschichten lassen anfangs die vom Oxydul eingenommene Fläche frei, be-

ginnen indes mit zunehmender Niederschlagsdicke über diesen Raum hinwegzugreifen; sie nähern sich immer mehr über der Mitte des Oxydulkornes einander und bilden schließlich, indem sie gegen Ende des Galvanisierungsprozesses fest miteinander verwachsen, einen abgeschlossenen, mit Badflüssigkeit erfüllten Hohlraum.

Ein solcher Hohlraum bzw. die Anlage dazu ist bei oxydulhaltigem Material sehr oft schon vor dem Versilbern vorhanden. Bekanntlich ist das Kupferoxydul sehr spröde; wenn es in einer weicheren Grundmasse eingebettet liegt, neigt es sehr dazu, beim Anfertigen von Schlämmen, beim Polieren usw. aus dieser auszubreken (Abb. 8; daher auch das zerkratzte Aussehen der Abb. 4). Bei Legierungen, die, wie z. B. Echtsilber, meist nur einen dünneren Silberfilm als Anlaufschutz erhalten, ist es sehr zweifelhaft, ob derartige, durch Ausbrechen von Kupferoxydul verursachte Hohlräume vom Silber-niederschlag erfüllt bzw. überhaupt zuwachsen werden.

Die fertig versilberten Gegenstände werden nach Entnahme aus dem Silberbad im sogenannten Schwenkwasser abgespült; sie sollen dadurch von anhaftender Badflüssigkeit befreit werden. Bei der erstbeschriebenen Art von Hohlräumen, die also durch allmähliches Darüberwachsen des Silberfilms über ein Kupferoxydulkorn ihren Abschluß erhalten, kommt natürlich ein Abspülen der Badflüssigkeit überhaupt nicht in Frage; aber auch bei dünnen Versilberungen, die die durch Ausbrechen von Oxydul entstandenen Poren nur unvollkommen abdecken, wird sie sicherlich nur zum kleinen Teil herausgelöst; dem steht einerseits der mehr oder weniger capillare Charakter solcher Hohlräume im Wege, dann aber auch das bedeutende Adhäsionsvermögen des stark alkalischen Silberbades.

Beim Maschinenpolieren wird die Tuchschwabbel mit Polierpaste eingerieben, einem Gemenge irgend-

²⁾ Es sei dahingestellt, ob nicht ein Mischkristall Cu₂O + ZnO gebildet wird.

eines Wachses oder dergleichen mit feinverteiltem Eisen- bzw. Chromoxyd. Diese Paste wird während des Schwabbelns gleichmäßig über die zu polierende Fläche hinweggeschmiert, und zwar unter einem erheblichen, eigentlich orientierten Druck; dieser Druck wird gegen Ende des Polierens vermindert. Es ist nicht verwunderlich, daß sich kleine Reste der Paste an den geringfügigsten Unebenheiten der Metalloberfläche — Erhöhungen oder Vertiefungen — festsetzen; diese Tatsache läßt sich mikroskopisch immer wieder beobachten. Natürlich sind die durch Kupferoxyd verursachten Poren vor allem dazu geeignet, Reste des Poliermittels hartnäckig festzuhalten; es ist sogar wahrscheinlich, daß etwas von der Paste in die vorhandenen Hohlräume geradezu hineingeschmiert oder -gedrückt wird. Zum Teil werden die Hohlräume ja überhaupt erst unter der Einwirkung der Polierscheibe bloßgelegt.

Schließlich werden die polierten Gegenstände noch einmal mit heißem, meist ammonikalischem Seifenwasser abgewaschen, dann mit warmen Sägespänen abgetrocknet und sind nun fertig. Sofern ihre Oberfläche Hohlräume oder Poren besitzt, die wie oben beschrieben zustande gekommen sind, erfüllt mit auskristallisiertem oder gelöstem Badesalz, mit Teilchen der Poliermasse, gelegentlich auch wohl noch mit Überbleibseln der Seifenlösung, enthalten sie nunmehr die Keime zu den einangs beschriebenen Ausblühungen. Der Ausblühungsprozeß beginnt, sobald ein höherer Wasserdampfgehalt der Außenluft das stark hygrokopische Badesalz zum Zerfließen und im weiteren Verlauf zum Austreten aus der Hohlräumcapillare veranlaßt, natürlich nur, wenn die Salze im Innern des Hohlräumes mit der Außenluft noch in Verbindung stehen. Wir dürfen annehmen, daß in vielen, wenn nicht in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle diese Verbindung durch eine hermetisch abschließende Fettschicht, vielleicht auch durch eine Art Wachs-„pfropfen“, unterbrochen ist.

Die aus der Pore heraustretende Flüssigkeit, die vermöge ihrer Alkalität ein gutes Benetzungsvermögen besitzt, breitet sich um die Austrittsstelle herum hofförmig aus und ruft, wohl unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs, eine Ätzung des Silbers hervor; zum Teil wird sie auch durch Luftkohlensäure zersetzt werden (z. B. nach $2\text{KCN} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCN}$) und schließlich wieder eindunsten bzw. auskristallisieren. Auch wenn die Badreste in dem Hohlräum nicht kristallisiert, sondern noch als Lösung vorliegen sollten, wird eine Änderung der Luftfeuchtigkeit oder auch nur -temperatur entsprechende Änderungen³⁾ in der Oberflächenflächenspannung dieser Lösung hervorrufen, wodurch leicht ein Heraustreten aus der Porenöffnung bewirkt werden kann.

Im übrigen ist es sehr leicht möglich, wenn auch durch direkte Beobachtung kaum nachzuweisen, daß sich der Vorgang des Ausblühens in Wirklichkeit noch wesentlich verzwickelter abspielt. Denn außer fest oder gelöst vorhandenem Badesalz ist ja auch etwas von der

³⁾ Diese Änderungen können recht beträchtlich sein. Z. B. ruft in einer 20%igen Pottaschelösung eine Konzentrationserniedrigung auf 10% eine Erhöhung der capillaren Steighöhe um rund 0,9 mm hervor, 1 mm² Capillarenquerschnitt vorausgesetzt ($t = 10^\circ$). Landolt-Börnstein, Tab.

fettigen Poliermasse mehr oder minder weit in die Pore hineingedrückt worden. Abgesehen davon, daß im Hohlraum das Lokalelement: Kupferoxydul-Badflüssigkeit-Silber wirksam ist, tritt auch an der Grenzfläche: Salzlösung-Polierwachs eine elektrische Aufladung ein; die Wachspartikelchen besitzen die höhere Dielektrizitätskonstante und werden sich, einer von Coehn ausgesprochenen Regel zufolge, positiv laden.

Wir verzichten darauf, die möglichen Auswirkungen dieser elektrischen Effekte zu besprechen, weil keine Möglichkeit besteht, ihnen experimentell oder auch nur beobachtend nachzugehen; wir möchten aber auf ihre nicht zu unterschätzende Bedeutung hinweisen. Auch die von Evans zur Erklärung der Metallkorrosion auf-

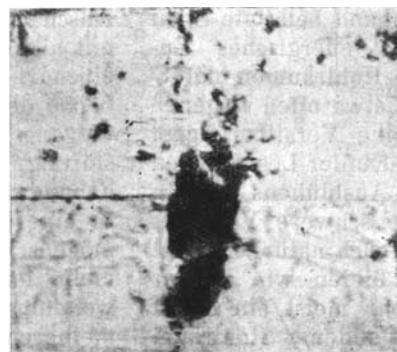


Abb. 9. Unvollkommen und lockere Abscheidung von Silber über einem z. T. ausgebröckelten Kupferoxydkorn. Das Grundmetall, eine Silber-Kupfer-Legierung, ist durch seinen Gehalt an Eutektikum kenntlich. Der Silberüberzug besitzt zwecks leichterer Anschleifbarkeit ein Mehrfaches der technisch üblichen Dicke. $\times 1290$.



Abb. 10. Mittelstark versilbertes Echtsilberblech. Entstehende Ausblühung nach 12ständigem Liegenlassen; auskristallisierte Salze und Reste des Poliermittels (großer schwarzer Fleck unten). $\times 192$.

gestellte „Belüftungstheorie“ ist möglicherweise in Beziehung zu den Ausblühungsvorgängen zu setzen.

Eine ganze Reihe der von uns versilberten kupferoxydulhaltigen Versuchsbleche wurde in gleicher Weise wie in der Praxis der Galvanisieranstanlagen weiterbehandelt und blühte oft schon nach 24ständigem, oft auch erst nach 14tätigem Liegenlassen an reichlich Wasserdampf enthaltender Luft aus (Abb. 10); an verschiedenen Stücken waren auch nach mehreren Wochen keine oder nur unbedeutende Fehlstellen aufgetreten. Es sind eben eine ganze Reihe Faktoren, die diese Erscheinung maßgebend beeinflussen; vor allem dürfte sie vom angewandten Polierdruck, dann aber auch von der Gründlichkeit des vorhergehenden und des nachfolgenden Auswaschens abhängig sein; auch die von der Schwabbel auf den Gegenstand übertragene Wachshaut ist von Einfluß, je nachdem sie die Metalloberfläche mehr oder weniger dicht von der Außenluft abschließt.

Es ist nicht anzunehmen, daß das Kupferoxydul als einziger Fremdkörper im Grundmetall dazu geeignet ist, Ausblühungen zu veranlassen; vielmehr werden alle Einschlüsse, die bei der Versilberung oder bei der galvanischen Veredlung überhaupt von dem Niederschlag nicht mitüberzogen werden, zur Porenbildung und damit zu Ausblühungen Anlaß geben können (bzw. die Nicht-versilberung zu verwandten Erscheinungen). Z. B. konnten wir einige Male beobachten, daß Kupferphosphid — welches man beim Schmelzen kupferhaltiger Legierungen mitunter als Desoxydationsmittel anwendet — als Einschluß im Grundmetall auftrat und im Silbernieder-

schlag Porenbildung veranlaßte. Selbst Staubkörnchen, ja sogar Gasblasen, die sich während dem Versilbern an der Kathode festsetzen, verursachten porige Silberüberzüge.

Schließlich seien noch einige Beobachtungen aus der Praxis des Versilberns mitgeteilt, die auf Grund dieser Untersuchung ihre Erklärung finden. Bis vor etwa zwei Jahrzehnten wurde statt des heute üblichen Maschinenpolierens ausschließlich mit Stahl oder mit Blutstein poliert. Dieses Polierverfahren, das in besonderen Fällen auch heute noch angewendet wird, hat keine Fleckenbildung im Gefolge; die Manipulation des Stahlpolierens ist eben ganz anderer Natur als die abschleifende und aufreibende Wirkung der mit über 2000 Umdrehungen in der Minute rotierenden Tuchscheibe; der lediglich von Menschenhand betätigte Stahl glättet die Metallocberfläche durch energisches Zudrücken, wobei ein Aufreißen von Hohlräumen natürlich nicht in Frage kommt, sondern etwa offen liegende sogar verschlossen werden. — Dünne Versilberungen, wie man sie vor allem auf Silber-Kupfer-Legierungen aufträgt, zeigen die Erscheinung des Ausblühens nicht in gleicher Häufigkeit und Stärke wie schwere Versilberungen. Im dünnen Metallfilm kann sich natürlich nicht so leicht eine gleich große Pore bilden wie in der dickeren Schicht; hier wird vielmehr meist ein durch Ausbröckeln von Kupferoxydul entstandener Hohlräum für das Zustandekommen der Ausblühung verantwortlich zu machen sein. — Versilberte Teller, Schalen, Schüsseln u. dgl. zeigen die Fleckenbildung besonders leicht an den Randwinkeln und in den Ecken. Es sind dies die Stellen, die erfahrungsgemäß beim Abspülen besonders leicht stiefmütterlich behandelt werden. — Das Auftreten der Ausblühungen, vor allem bei feuchter Witterung, erwähnten wir schon zu Eingang.

Die Methoden zur Bekämpfung des Übels können zwei Wege einschlagen. Es ist technisch wohl möglich, sauerstoffarme Silber-Kupfer- und Alpaka-Legierungen

zu gießen; auch die erforderlichen Zwischenglühungen lassen sich ohne kostspieligen Aufwand so vornehmen, daß eine tiefergehende Oxydation der Blechoberfläche vermieden wird. Derartige oxydulare Grundmetalle sind nach unseren Ausführungen natürlich vorzugsweise geeignet, einwandfreie Versilberungen zu liefern.

Hat man aber eine porige Versilberung einmal vorliegen, so ist das Hauptgewicht auf gründliches Auswaschen des polierten Gegenstandes zu legen; hierzu eignen sich, nach dem Auswaschen mit der fettlösenden Seifenlauge, vor allem sauer reagierende, heiße Lösungen, z. B. verdünnte Essigsäure. Hier und da werden essigsaurer Einschaltbäder bereits angewandt, scheinbar nicht erfolglos. Es wird behauptet, daß die Essigsäure anhaftende Badsalze „zerstören“. Diese Anschauung ist richtig; wir glauben, daß Säuren in die mit alkalischer Flüssigkeit erfüllten Hohlräume leichter einzudringen vermögen, weil der an der Berührungsfläche der beiden Lösungen einsetzende Neutralisationsvorgang eine Durchmischung begünstigt; die „Zerstörung“ besteht dann in nichts anderem als in der Aufhebung der Alkalität der Hohlraumflüssigkeit und damit in einer starken Herabminderung ihres Adhäsionsvermögens — die Neutralisationsprodukte lassen sich nun mehr leichter durch Auswaschen entfernen. Die Anwendung des heißen Essigbades bedarf erst einer allgemeineren Verbreitung, um ein endgültiges Urteil über seine Zweckmäßigkeit fällen zu können; bei den im Laboratoriumsmaßstab durchgeföhrten Versuchen hat es sich jedenfalls bewährt.

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Veranlassung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in Angriff genommen und mit ihrer Unterstützung durchgeführt. Wir sprechen ihr hierfür unseren Dank aus; zugleich haben wir mehreren Firmen der Silberwarenindustrie zu danken, die unsere Arbeit durch Überlassung von Studienmaterial gefördert haben.

[A. 167.]

Darstellungsweisen der Analysenergebnisse bei der Untersuchung des Kesselspeisewassers.

Von J. LEICK, im Badischen Revisionsverein, Mannheim.

(Eingeg. 3. Januar 1931.)

Inhalt: Kritische Betrachtung der gebräuchlichsten Darstellungsweisen. Darlegung der Zweckmäßigkeit der Angabe der Analysenergebnisse in Äquivalenten-Millilav — an Hand einiger Beispiele.

Die Ergebnisse der Wasseruntersuchung werden heute nach verschiedenen Gesichtspunkten festgelegt und auf sehr verschiedene Weise ausgedrückt. Dies ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß es zur Zeit noch keine Einheitsmethoden für die Wasseruntersuchung gibt, oder daß sie sich, soweit sie bestehen, noch nicht vollständig durchgesetzt haben. Man kann die analytisch gefundenen Werte in Salzen, Radikalen (Basen, Säure) oder in Ionen ausdrücken und als Größenordnung Milligramm/Liter, Grade, Millilav, Kubikzentimeter oder Tropfen "/_{10} -Reagens/Raumeinheit (100 oder 1000 cm³) und ferner Gewichtsprozente wählen. Seltener findet man die von Stabler¹⁾ vorgeschlagenen Reaktionswerte. Man kann also z. B. den Gehalt an Calciumsulfat als CaSO₄, CaO oder Ca²⁺ angeben, und zwar in Milligramm/Liter, Graden, Kubikzentimeter oder Tropfen Seifenlösung usw. Diese Verschiedenheiten in der Ausdrucksweise bewirken beim Vergleich der Analysen untereinander große Schwierigkeiten, die dann noch vergrößert werden durch die Verschiedenheit in der Ausführung der Untersuchung. Die Vereinheitlichung sowohl der Darstellung wie der Untersuchungsmethoden

ist daher von größter Bedeutung. Über die letzteren soll hier weiter nichts gesagt werden, da sie bald, dank der Arbeiten in der Vereinigung der Großkesselbesitzer sowie dem Ausschuß für Deutsche Einheitsverfahren des V. d. Ch., vereinheitlicht werden.

Bei der Analyse werden die Basen und Säureradikale festgestellt. Aufschluß über ihre Kombination in der Lösung gibt uns die Analyse nicht. Fügt man die Radikale zu Salzen zusammen, willkürlich, oder nach dem Bunsen'schen Vorschlag zu solchen, wie sie sich der Reihe nach bei der Verdunstung des Wassers ausscheiden, oder nach dem von Fresenius, indem man die stärkste Säure mit der stärksten Base kuppelt, so sind Trugschlüsse unvermeidlich. Man schlägt daher diesen Weg nicht mehr ein und gibt alles in Ionen oder Radikalen an.

Am nächsten liegt es, als Größenordnung Milligramm/Liter zu wählen. Man geht jedoch heute immer mehr davon ab, da man bei der Analyse des Wassers kaum noch gewichtsanalytisch arbeitet, sondern titrimetrisch, und die Berechnung der Milligramme aus der Titration häufig unmöglich ist, wie aus folgendem Bei-