

**Chemische Untersuchung**  
 der  
**wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau**  
 von  
**Professor Dr. R. Fresenius,**  
 Herzoglich Nass. Geh. Hofrath.

Fünfte Abhandlung.  
**Die Mineralquelle zu Weilbach.**

A. **Physikalische Verhältnisse.**

Die Weilbacher Schwefelquelle ist in der Art gefaßt, daß das Wasser aus 4 an einer Säule befindlichen, mit einander rechte Winkel bildenden Röhren ausfließt. — Die Wassermenge, welche der Brunnen liefert, ist sehr bedeutend; sie betrug am 1. August 1855 in einer Minute 34,56 Liter, somit in 24 Stunden 49766 Liter.

Das Wasser erscheint sowohl in dem Bassin, in welches es sich ergießt, als auch in einer Flasche vollkommen farblos und klar, bei dem Betrachten in letzterer bemerkt man sehr viele äußerst kleine Gasbläschen, welche sich aus dem Wasser entwickeln. —

Das Wasser riecht stark nach Schwefelwasserstoff, beim Schütteln in halbgefüllter Flasche entwickelt es etwas, aber nicht sehr viel Gas (Kohlensäure und Schwefelwasserstoff), es schmeckt weich, stark nach Schwefelwasserstoff.

Die Temperatur betrug am 1. August 1855 bei 27° C. Luft-

temperatur  $13,7^{\circ}$  C., gleich  $10,96^{\circ}$  R., — am 6. Novemb. 1855 bei  $3^{\circ}$  C. Lufttemperatur  $13,6^{\circ}$  C., gleich  $10,88^{\circ}$  R. Die Temperatur wechselt somit in verschiedenen Jahreszeiten so gut wie gar nicht.

In dem Bassin, in welches sich das Wasser ergießt, bemerkt man einen relativ geringen weißen schlammigen Niederschlag, dessen Zusammensetzung unten mitgetheilt werden soll. — In vollkommen angefüllten Gefäßen oder in solchen, in welchen der leer bleibende Raum mit Kohlensäure oder Stickgas erfüllt ist, hält sich das Wasser lange Zeit unverändert (siehe unten), in einer Luft enthaltenden Flasche dagegen bilden sich bald, während der Geruch nach Schwefelwasserstoff immer schwächer wird, Trübung und Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel, welche sich bei weiterer Lufteinwirkung in der Regel wieder ganz verlieren, so daß das Wasser so klar wird, als es anfangs war. Der zuerst ausgeschiedene Schwefel löst sich hierbei, indem er in Schwefelsäure übergeht. Ausführlicher wird dieser Gegenstand sowie das Verhalten des Wassers in auf verschiedene Weise gefüllten Krügen unten besprochen werden.

Wasser, welches auf diese Art durch eine mehrere Tage Statt findende Einwirkung von Luft seinen Geruch nach Schwefelwasserstoff eingebüßt hat, erweist sich alsdann nicht geruchlos, sondern es hat einen andern schwachen, nicht eben angenehmen Geruch, der wahrscheinlich einem in Spuren vorhandenen besonderen Kohlenwasserstoff angehört. Das spezifische Gewicht des Wassers ergab sich, bei  $21^{\circ}$  C. bestimmt, gleich 1,001065.

## B. Chemische Untersuchung.

### I. Ausführung.

Das frisch geschöpfte Weilbacher Wasser verhält sich zu Reagentien also:

Ammon erzeugt bald eine weiße milchige Trübung, welche auf Zusatz von Essigsäure wieder verschwindet.

Salzsäure veranlaßt schwache Entwicklung von kohlen-säurem Gas.

Drallsaures Ammon erzeugt ziemlich starken Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen starken Niederschlag von Chlor Silber, welcher durch mit niederfallendes Schwefel Silber bräunlich gefärbt ist.

Gallussäure, Gerbesäure, Ferridcyankalium unter Zusatz von etwas Salzsäure, bringen keine Veränderung hervor.

Chlorkupfer giebt braune Trübung, allmählich scheidet sich schwarzes Schwefelkupfer ab.

Arsenige Säure in Salzsäure gelöst, giebt gelbe Trübung. Nach einigem Stehen setzt sich gelbes Schwefelarsen ab.

Die qualitative Analyse des Wassers ergab folgende Bestandtheile:

Basen:	Säuren:
Natron	Schwefelsäure
Kali	Kohlensäure
Lithion	Phosphorsäure
Ammon	Kieselsäure
Kalk	(Salpetersäure)
Baryt	(Borsäure)
Strontian	Chlor
Magnesia	(Brom, Jod)
Thonerde	(Fluor)
(Eisenoxydul)	Schwefelwasserstoff
(Manganoxydul)	Ameisensäure, Propionsäure u.

Nicht flüchtige organische Materien.

Die eingeklammerten Bestandtheile sind in so kleiner Menge vorhanden, daß sie quantitativ nicht bestimmt werden konnten. — Die quantitative Analyse wurde in allen ihren Theilen mindestens doppelt ausgeführt. Die Analyse der Gase, welche das Weilbacher Wasser beim Kochen im luftleeren Raum entbindet, und unter denen nach Analogie anderer Schwefelquellen, neben Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Stickgas, auch Sumpfgas vorausgesetzt werden kann, behalte ich mir, um den Druck der Abhandlung nicht zu sehr zu verzögern, vor.

Das Verfahren und die Originalresultate ergeben sich aus dem Folgenden. Das Wasser für alle Versuche, bei denen Weiteres nicht bemerkt ist, wurde am 1. August 1855 der Quelle entnommen.

### 1. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

Da der Schwefelwasserstoff der die Weilbacher Quelle charakterisirende Bestandtheil ist, so wandte ich demselben natürlicherweise eine ganz besondere Sorgfalt zu und begnügte mich nicht mit einer Methode der Bestimmung, sondern wandte alle an, von denen sich zuverlässige Resultate erwarten ließen.

#### a. Bestimmung mittelst Jodlösung.

Am 1. August 1855.

Als Probelösung wurde bei diesen Bestimmungen angewandt eine Auflösung von Jod in Jodkalium, welche in 1CC. 0,000918 Grm. Jod enthielt, und von der somit 1CC. 0,000123 Grm. Schwefelwasserstoff entsprach. Von dieser Lösung waren erforderlich 0,4 CC. um 220 CC. reines destillirtes, mit etwas Stärkekleister versetztes Wasser von 14° C. deutlich zu bläuen.

1) 220 Grm. Weilbacher Wasser, mittelst eines Stechhebers abgemessen, brachte man in einen Kolben, fügte Stärkekleister, dann Jodlösung zu bis zur deutlichen Bläuung. Verbraucht  
12,0CC.

Davon ob obige . . . . . 0,4CC.

Rest: 11,6CC.

entsprechend Schwefelwasserstoff 0,001414 = 0,00643 p/m.

Diese Bestimmung mußte zu niedrig ausfallen, denn bei dem Ueberfüllen des Wassers fand ein merkbarer Verlust an Schwefelwasserstoff Statt.

2) Ich brachte daher zuerst in einen Kolben 20CC. Jodlösung, ließ 440 Grm. Wasser, mit dem Stechheber abgemessen, einflie-

fen und fügte dann Jodlösung zu bis zur Bläuung. Verbrauch im Ganzen . . . . . 27,1CC.  
 Bei einem ganz gleich ausgeführten Versuche . . . . . 27,3 "  
 Mittel: 27,2 "  
 Davon ab . . . . . 0,8 "  
 Rest: 26,4 "  
 entsprechend Schwefelwasserstoff 0,003223 = 0,00732 p/m.

3) Um auch den Verlust an Schwefelwasserstoff zu vermeiden, der beim Abmessen des Wassers mit dem Stechheber Statt finden konnte, ließ ich nunmehr das Wasser in einen Meßcylinder einfließen, in welchem sich soviel Jodlösung befand, daß sie zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffs des einfließenden Wassers beinahe hinreichte. Es wurde nach dem Einfließen das Volum des Wassers notirt, der Inhalt des Cylinders gemischt und schließlich noch Jodlösung zugefügt bis zur Bläuung.

a. 254,8 Wasser erforderten . 16,1CC. Jodlösung.

Davon ab . . . . . 0,5 "

Rest: 15,6 "

entsprechend Schwefelwasserstoff 0,0019188 = 0,007530.

β. 256 Wasser erforderten: 16,26CC. Jodl.

Davon ab . . . . . 0,50 "

Rest: 15,76 "

entsprechend Schwefelwasserstoff 0,0019385 = 0,007570.

Somit im Mittel: 0,007550.

Am 6. November 1855.

Um zu ermitteln, ob die Schwefelwasserstoffmenge constant sei, wiederholte ich am 6. November die Bestimmungen. Ich wandte dabei die Methode an, welche sich bei den früheren Versuchen als die beste bewährt hatte, nämlich die in 3) beschriebene. Die angewandte Jodlösung enthielt in 1CC. 0,000920 Jod = 0,0001233 Schwefelwasserstoff.

1) 262 Wasser erforderten . . .	15,5	Jodlösung.
	— 0,5	
	15,0	
entsprechend Schwefelwasserstoff . . .	0,001849	= 0,007059.
2) 247 Wasser erforderten . . .	14,5	Jodl.
	— 0,5	
	14,0	
entsprechend Schwefelwasserstoff . . .	0,001726	= 0,006990.
Somit im Mittel: 0,007025.		

Es erwies sich somit die Schwefelwasserstoffmenge am 6. November in dem Verhältniß 75 : 70 geringer als am 1. August.

Da gegen die Richtigkeit der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs mit Jodlösung Zweifel erhoben worden sind, so untersuchte ich reines verdünntes Schwefelwasserstoffwasser, welches etwa 30 Mal concentrirter war, als das Weilbacher Wasser, sowohl mit Jodlösung als auch mit einer salzsauren Auflösung von arseniger Säure und Wägung des erhaltenen und bei 100 ° C. getrockneten Arsensulfürs.

Erstere Bestimmung gab	0,02215 Proc. Schwefelwasserstoff,
letztere	0,02197 " " "

Die Resultate stimmen somit fast vollständig überein. — Eben so ergab sich im Schwefelwasserstoffwasser mittelst Jodlösung ganz derselbe Gehalt, gleichgültig ob ich es direct oder mit der achtfachen Menge luftfreien Wassers verdünnt, anwandte.

Ogleich somit jeder Einwand gegen die Richtigkeit der Schwefelwasserstoffbestimmungen mittelst Jodlösung beseitigt war, so unternahm ich doch auch im Weilbacher Wasser directe Bestimmungen mittelst arseniger Säure und mittelst Chlorkupfer. Ich war dabei darauf vorbereitet, daß die Resultate etwas geringer ausfallen mußten, als die mit Jod gewonnenen, da Arsensulfür und Schwefelkupfer, wenn auch im höchsten Grade schwerlöslich, denn doch nicht absolut unlöslich in Wasser sind.

## Bestimmungen mittelst arseniger Säure.

In eine große gewogene Flasche, welche eine genügende Menge einer Auflösung von arseniger Säure in überschüssiger Salzsäure enthielt, ließ man an der Quelle Weilbacher Wasser einströmen, so daß die Flasche fast voll wurde, verschloß sie sodann mit einem Glasstopfen und wog sie. Man ließ die Flasche nunmehr 10 Tage lang stehen, zog die klar abgesetzte Flüssigkeit mit einem Heber ab, und sammelte den Niederschlag von Schwefelarsen mit größter Vorsicht auf einem auf's Genaueste bei 100° getrockneten und zwischen Uhrgläsern gewogenen Filter, trocknete bis zu völlig constantem Gewichte und wog.

α. 6331 Gramm Wasser, am 6. November 1855 gefüllt, lieferten Schwefelarsen 0,1011 Gramm, gleich 0,04192 Schwefelwasserstoff, entsprechend . . . . .	0,006621 p/m.
β. 7533 Gramm lieferten ferner 0,1200 Grm. Schwefelarsen, gleich 0,04975 Schwefelwasserstoff, entsprechend . . . . .	0,006604 "
	Mittel: 0,006612 "

## Bestimmung mit Kupferchlorid.

Ich ließ auf dieselbe Weise wie eben erwähnt, Wasser einströmen in eine Kupferchloridlösung enthaltende gewogene Flasche, sammelte nach vollständigem Abfüßen das Schwefelkupfer auf einem Filter, wusch mit luftfreiem Wasser rasch aus, oxydirte das getrocknete Schwefelkupfer mit rauchender Salpetersäure und bestimmte die entstandene Schwefelsäure mit Baryt. 7558 Grm. Wasser lieferten 0,3433 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,05000 Schwefelwasserstoff oder — 0,006615 p/m.

Es lieferten somit, wie vorauszusehen, die Bestimmungen mit Arsen und Kupfer ein um eine Kleinigkeit, d. h. im Verhältniß wie 70 : 66, zu niedriges Resultat.

Berechnet man aus der mit Jod ermittelten Menge des Schwefelwasserstoffs die Quantitäten von Arsensulfür und von

Schwefelkupfer, welche hätten erhalten werden müssen, so ergibt sich, daß beim Versuch  $\alpha$ . bei einem Wasserquantum von 6331 Grm. 0,0058 Grm. Schwefelarsen und beim Versuch  $\beta$ . bei einem Wasserquantum von 7533 Grm. 0,0073 Grm. Schwefelarsen hätten mehr erhalten werden müssen; es blieb somit in  $\alpha$ . 1 Schwefelarsen in 1.091.000, in  $\beta$ . 1 in 1.032.000 Theilen Wasser gelöst.

Eben so hätten bei einem Wasserquantum von 7558 Grm. 0,0078 Grm. Schwefelkupfer mehr erhalten werden müssen, somit blieb 1 Thl. in 969.000 Theilen Wasser gelöst.

Ich wende mich nun zu der Frage, ob der als Schwefelwasserstoff berechnete Schwefel wirklich in dieser Form oder aber ob er als Schwefelnatrium in dem Weilbacher Wasser enthalten ist. — So leicht diese Frage bei Wasser zu entscheiden ist, welches kein kohlen-saures Natron enthält, so wird sie doch bei Anwesenheit des letzteren etwas schwieriger, indem sowohl Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von doppelt kohlen-saurem Natron geleitet Kohlen-säure, als auch umgekehrt Kohlen-säure Schwefelwasserstoff austreibt, wenn sie durch eine Auflösung von Schwefelnatrium oder Schwefelwasserstoff — Schwefelnatrium streicht. Bei diesen geringen Affinitätsunterschieden macht sich die Massenwirkung vorwaltend geltend, und da im Weilbacher Wasser die Menge der völlig freien Kohlen-säure 24 Mal und die der freien und halbgebundenen Kohlen-säure 72 Mal so groß ist als die des Schwefelwasserstoffs, so ergibt sich leicht, daß in demselben aller oder richtiger fast aller Schwefelwasserstoff als in freiem Zustande vorhanden angenommen werden muß. Diesem einfachen und sicheren Schlusse entsprechen die Thatsachen vollständig. Schon der Geruch des Wassers, sowie das Entweichen von Schwefelwasserstoffgas mit der Kohlen-säure beim Schütteln des Weilbacher Wassers in halbgefüllter Flasche sprechen deutlich genug dafür, daß dasselbe freien Schwefelwasserstoff enthält, — und durch die von mir bei wiederholten Versuchen festgestellte Erfahrung, daß beim Durchleiten von reinem Wasserstoffgas durch in einem Kolben befindliches Weilbacher Wasser der Schwefelwasserstoff so gut wie

vollständig ausgetrieben werden kann, wird die Sache vollends bewiesen.

## 2. Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.

Man brachte in geeignete Flaschen eine klare Mischung von Chlorbaryumlösung und wässrigem Ammon, ließ aus einem Stechheber 220 Grm. Wasser einfließen, verstopfte, schüttelte, ließ 14 Tage stehen, filtrirte den Niederschlag rasch ab, wusch ihn gut aus, spritzte ihn wieder in die Flasche, in der er ursprünglich enthalten war und fügte die Asche des Filters hinzu.

Man löste nun in 10 CC. titrirter Salpetersäure (welches Quantum nur wenig mehr betrug als die zum Auflösen wirklich nöthige Menge) erwärmte einige Zeit auf dem Wasserbad und neutralisirte sodann die noch freie Salpetersäure mit titrirter Natronlauge.

Zwei Versuche stimmten vollkommen überein und ergaben in 220 Grm. Wasser 0,19917 Kohlensäure, gleich: 0,905318 p/m.

## 3. Bestimmung des Chlors.

Man verwendete hierzu Wasser, welches in einer etwas Luft enthaltenden Flasche 8 Tage gestanden hatte und keinen Schwefelwasserstoff mehr enthielt.

a. 1000 Gramm lieferten Chlorsilber . . . 0,7190

b. 1000 " " " . . . 0,7191

Mittel: 0,71905

entsprechend Chlor 0,177769.

## 4. Bestimmung der Schwefelsäure.

Dieselbe bot, wie sich aus Nachstehendem ergibt, eigenthümliche Schwierigkeiten, in Folge der Oxydation des Schwefels im Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure.

a. 2000 Grm. frisches Wasser mit 10CC. Salzsäure versetzt, durch Abdampfen concentrirt und mit Chlorbaryum gefällt, lieferten schwefelsauren Baryt . . . . . 0,1327

b. 2000 Grm. durch Luftwirkung etwas trüb gewordenen Wassers lieferten . . . . . 0,1558

- c. 2000 Grm. frisches Wasser aus einer anderen Flasche lieferten . . . . . 0,1388
- d. 2000 Grm. Wasser, welches durch Luftwirkung trüb und wieder klar geworden war, lieferten . . . 0,2022
- e. 2000 Grm. Wasser, in demselben Zustande wie in d. aus einer andern Flasche, lieferten, in unconcentrirtem Zustande gefällt, nach mehreren Tagen filtrirt 0,2017

Man ersieht aus diesen Resultaten auf's Deutlichste, daß der Schwefel des Schwefelwasserstoffs, welcher sich zuerst, indem der Wasserstoff oxydirt wird, ausscheidet, bei weiterer Luftwirkung sich wieder löst, indem er in Schwefelsäure übergeht.

Da mich die so erhaltenen Resultate nicht befriedigen konnten, so schlug ich am 4. November folgende Methoden ein :

- a. Ich ließ an der Quelle Wasser in eine große Flasche fließen, welche eine gemessene Menge reiner Kupferchloridlösung enthielt, bis sie ganz angefüllt war, verschloß sie auf's Beste und ließ sie stehen, bis sich das Schwefelkupfer abgesetzt hatte. Von der klaren durch Kupferchlorid etwas verdünnten Flüssigkeit lieferten

2000 CC. = 1994,6 Grm. Wasser, unconcentrirt gefällt, 0,1048 Grm. schwefelsauren Baryt, dies gibt für 2000 Grm. Wasser — 0,1051 Grm.

und entspricht 0,018025 p/m. Schwefelsäure.

- b. Ich leitete in 1967 Grm. Wasser, welches so lange in etwas Luft enthaltender Flasche gestanden hatte, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden war, langsam reines Chlorgas ein, erwärmte später, um den Chlorüberschuß zu verjagen und fällte mit Chlorbaryum. Erhalten wurden 0,1958 Grm. schwefelsaurer Baryt, gleich . . . 0,09954 p/m.

Am 4. November enthielt nun das Wasser

0,007025 Schwefelwasserstoff, entsprechend schwefelsaurem Baryt . . . . . 0,04807 "

Rest: 0,05147 "

welche entsprechen 0,017654 p/m. Schwefelsäure.

Diese nach so ganz verschiedenen Methoden ausgeführten Bestimmungen gaben somit hinlänglich übereinstimmende Resultate, deren Mittel mit 0,017839 ich unten in Rechnung bringe.

### 5. Bestimmung der Kieselsäure.

1000 CC. Wasser wurden mit Salzsäure angesäuert und in der Platinschale eingedampft. Der vollkommen ausgetrocknete Rückstand, mit Salzsäure und Wasser behandelt, ließ eine geringe Menge Kieselsäure ungelöst, welche durch organische Materien gelblich gefärbt erschien, beim Glühen aber vollkommen weiß wurde. Beim ersten Versuch wurden erhalten: 0,0149 Grm.

beim zweiten. . . . . 0,0142 "

im Mittel: 0,01455 "

### 6. Bestimmung des Kalks.

Das in 5 erhaltene, von der Kieselsäure getrennte Filtrat wurde zum Sieden erhitzt, dann mit Ammon schwach alkalisch gemacht, — es blieb hierbei vollkommen klar. Man versetzte jetzt mit oralsaurem Ammon im Ueberschuß, ließ 24 Stunden stehen, filtrirte die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ab, löste diesen (zur Entfernung mit niedergefallener oralsaurer Magnesia) nochmals in Salzsäure, fällte wieder mit Ammon und oralsaurem Ammon und verwandelte schließlich den oralsaueren Kalk durch geeignetes Glühen in kohlenfauren.

1000 CC. Wasser lieferten . . 0,2624 Grm.

1000 " " " ferner: 0,2645 "

Mittel: 0,26345 "

entsprechend 0,147532 Kalk.

### 7. Bestimmung der Magnesia.

Die Filtrate und Waschwasser von 6 wurden in einer Silberschale zur Trockne verdampft, die Ammonsalze versüchtigt, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt, filtrirt und das Filtrat mit Ammon und phosphorsaurem Natron versetzt. Nach 24 Stunden filtrirte man ab.

1000 CC. Wasser lieferten pyrophosphorsaure Magnesia :	0,3142
1000 " " " " " "	0,3107
Mittel:	0,31245

entsprechend 0,112230 Magnesia.

### 8. Bestimmung des Kalis und Natrons.

2000 CC. Wasser wurden in einer Silberschale, zuletzt im Wasserbad, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heißem Wasser behandelt, filtrirt, ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, dann mit Ammon versetzt, in einer Platinschale zur Trockne gebracht und der Rückstand geglüht. (Hierbei ging durch die Einwirkung des Salmiaks die geringe Menge schwefelsaures Salz in Chlormetall über.) Der Rückstand wurde mit Wasser unter Zusatz von etwas Quecksilberoxyd digerirt, dann zur Trockne gebracht, gelinde geglüht, mit heißem Wasser behandelt und die Magnesia abfiltrirt. Das Filtrat blieb mit Ammon und einem Tropfen oxalsaurem Ammon vollkommen klar. Es wurde in einer Platinschale zur Trockne gebracht, der Rückstand gelinde geglüht und gewogen.

2000 CC. Wasser lieferten Chlornatrium + Chlorkalium	1,3000 Grm.
" " " " " " " " " " " "	1,2975 "
Mittel:	1,29875 "

gleich 0,649375 p/m.

In den Chloralkalimetallen bestimmte man das Kali mit vollkommen reinem Platinchlorid nach gewöhnlicher Weise.

2000 CC. Wasser lieferten Kaliumplatinchlorid	0,3980 Grm.
" " " " " " " " " " " "	0,4020 "
Mittel:	0,4000 "

gleich 0,2000 p/m., entsprechend 0,061015 Chlorkalium oder 0,038546 Kali.

Zieht man von der oben erhaltenen Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums die des letzteren ab, so bleibt für Chlornatrium 0,588360 p/m.

## 9. Bestimmung des Lithions.

14000 CC. Wasser wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heißem absolutem Alkohol erschöpft (die alkoholische Lösung diente zur Prüfung auf Jod und Brom), dann wiederholt mit Wasser ausgekocht. Das Filtrat säuerte man mit Salzsäure an, verdampfte zur Trockne und erschöpfte den Rückstand mit einer Mischung von Aether und Alkohol. Nachdem diese Lösung, die neben Chlorlithium, noch etwas Chlorcalcium, ferner Chlormagnesium und etwas Chlornatrium und Chlorcalcium enthielt, wieder verdunstet war, nahm man den Rückstand mit Wasser auf, entfernte den Kalk mit einigen Tropfen oxalsaurem Ammon, dann nach dem Verjagen des Ammonsalzes die Magnesia mit Quecksilberoxyd. Nachdem dies durch vorsichtiges Glühen entfernt und die Magnesia abfiltrirt war, brachte man die Lösung zur Trockne, behandelte den Rückstand wieder mit Aether und Alkohol, filtrirte, verdampfte, und wog den aus reinem Chlorlithium bestehenden Rückstand. Er betrug 0,0085 Gramm, gleich 0,000607 p/m., gleich 0,000211 p/m. Lithion.

Das Chlorlithium ertheilte darüber entzündetem Weingeist schön carminrothe Flamme, es löste sich klar in Wasser, die Lösung blieb bei Zusatz von Ammon und von oxalsaurem Ammon ungetrübt.

## 10. Bestimmung des Ammons.

1570 Gramm Weilbacher Wasser wurden mit größter Sorgfalt destillirt, bis etwa  $\frac{1}{6}$  übergegangen war. Das Destillat wurde wieder destillirt, bis etwa  $\frac{1}{4}$  desselben abdestillirt war. Dies Destillat bräunte Curcumapapier. Es wurde mit reiner Salzsäure und reinem Platinchlorid versetzt, der Platinsalmiak geglüht und das Platin gewogen. Man erhielt 0,0155 Gramm, entsprechend 0,002661 Ammoniak = 0,001695 p/m., gleich 0,002592 p/m. Ammoniumoxyd.

## 11. Bestimmung des Baryts und Strontians.

30000 CC. Wasser wurden in einer Silberschale zur Trockne

verdampft und der Rückstand erst mit heißem absolutem Alkohol (siehe Job), dann mit siedendem Wasser (siehe organische Materien) erschöpft. Der in beiden Lösungsmitteln unlösliche Rückstand wurde mit Wasser und etwas überschüssiger Salzsäure behandelt, dann unter Zusatz von etwas reinem schwefelsaurem Kali zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser und etwas Salzsäure aufgeweicht und der vorzugsweise aus Kieselsäure bestehende unlösliche Theil abfiltrirt.

Den Niederschlag kochte man in einer Platinschale mit Natronlauge längere Zeit, verdünnte schließlich, filtrirte das Ungelöste ab, äscherte das Filter ein, schmelzte mit ein wenig kohlensaurem Natron, kochte mit Wasser, wobei ein sehr sichtbarer Niederschlag ungelöst blieb, löste denselben nach dem Auswaschen in Salzsäure, worin er sich unter Kohlensäureentwicklung löste und versetzte die Lösung mit Gypsfolution. Es entstand sogleich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Nach 48 Stunden filtrirte man den nun auch schwefelsauren Strontian enthaltenden Niederschlag ab. Durch Glühen mit kohlensaurem Natron wurde derselbe wieder zersetzt und schließlich der Baryt mit Kieselfluorwasserstoffsäure unter Zusatz von Alkohol und sodann der Strontian mit Schwefelsäure abgetrennt. — Erhalten wurden 0,0433 Grm. Kieselfluorbaryum, entsprechend 0,02362 Baryt, gleich 0,000787 p/m., und 0,0038 schwefelsaurer Strontian, gleich 0,000126 p/m., entsprechend 0,000071 p/m. Strontian.

## 12. Bestimmung der Phosphorsäure.

Nachdem die qualitative Prüfung ergeben hatte, daß die wässrige Lösung des Abdampfungsrückstandes nachweisbare Spuren von Phosphorsäure nicht oder kaum enthielt, konnte die Bestimmung derselben in dem in Wasser unlöslichen Theile vorgenommen werden. Man dampfte zu dem Ende die von der Kieselsäure, dem schwefelsauren Baryt und Strontian abfiltrirte salzsaure Lösung bis zu geeigneter Concentration ein und fällte die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon. Erhalten wurden 0,0105 Grm.

pyrophosphorsaure Magnesia, gleich 0,006726 Phosphorsäure,  
gleich 0,000224 p/m.

### 13. Bestimmung der organischen Materien.

Der Abdampfungsrückstand des Weilbacher Wassers enthält verschiedene organische Materien. Ein kleiner Theil derselben löst sich in absolutem Alkohol und ertheilt der Lösung eine gelbliche Farbe \*), bei weitem der größte Theil wird in Lösung erhalten, wenn man den mit Alkohol erschöpften Rückstand mit Wasser kocht. Die so erhaltene alkalische Lösung erscheint hierdurch ein wenig bräunlich. Ein kleiner Theil endlich bleibt bei dem in Wasser unlöslichen, vorzugsweise aus kohlen-sauren alkalischen Erden bestehenden Rückstande. — Außer diesen nichtflüchtigen organischen Substanzen enthält endlich das Weilbacher Wasser noch Spuren flüchtiger organischer Säuren.

Nur in Betreff des in die alkalische Lösung übergehenden Hauptantheils, der den Charakter der Humus-säuren zeigt, war eine genaue quantitative Bestimmung ausführbar.

Zu dem Ende wurde die mit siedendem Wasser bereitete Lösung des mit absolutem Alkohol erschöpften Rückstandes von 30000 Grmm. Wasser auf 312 CC. gebracht, zweimal je 100 CC. davon in Platinschalen zur Trockne verdampft, die Rückstände bei 150—170 °C. bis zu völlig constant bleibendem Gewichte getrocknet, dann gelinde geglüht, bis die organischen Materien verbrannt waren. Aus der Differenz der Gewichte ergab sich die Menge der organischen Materien.

100 CC. lieferten Gewichts-differenz 0,0454

100 CC. „ ferner „ 0,0478

Mittel 0,0466

---

\*) Bei dem Abdestilliren des alkoholischen Auszuges von 14000 Grm. Wasser wurde eine auffallende Erscheinung wahrgenommen. Es färbte sich nämlich die Flüssigkeit, sobald sie längere Zeit gekocht hatte, intensiv blau, und nachdem etwas Natronlauge zugesetzt war, intensiv grün-blau. Nach dem Erkalten verschwand diese Färbung vollständig.

Hieraus berechnet sich ein Gehalt des Weilbacher Wassers an diesen humus säureartigen Materien von 0,004845 p/m.

Nachdem die Abhandlung von Prof. Dr. Scherer über die, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure enthaltenden, Mineralquellen zu Brückenau in Bayern erschienen war (Ann. der Chemie und Pharmac. 99. 257) unternahm ich nachträglich auch noch eine Prüfung des Weilbacher Wassers auf diese früher in Mineralwassern nicht gesuchten organischen Säuren nach der von Scherer angewandten Methode.

5000 Gramm Wasser wurden verdampft, die concentrirte Lösung abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und mit einer aus dem bekannten Chlorgehalte berechneten Menge von schwefelsaurem Silberoxyd ausgefällt. Das mit kohlensaurem Natron alkalisch gemachte Filtrat concentrirte man stark und destillirte schließlich mit verdünnter Schwefelsäure. Das Destillat war schwach sauer und lieferte eine nicht wägbare Menge von Barytsalzen. Ein Theil der Lösung des Rückstandes zeigte nichts destoweniger die Reactionen der Ameisensäure mit Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silberoxyd, wenn auch schwach, doch ganz deutlich. — Der Rest entwickelte, mit Schwefelsäure angesäuert, einen unverkennbaren Geruch nach Propionsäure. Die ungemein geringe Menge machte weitere Prüfungen unmöglich. Da die Quantität der erhaltenen Barytsalze von 5000 Grm. Wasser weniger als 0,001 Grm. betrug, so müßte man mindestens 1500 Liter Weilbacher Wasser eindampfen, um so viel Barytsalze zu bekommen, als Scherer aus 54 Litern erhielt.

#### 14. Ermittlung der Borsäure.

Den Rest des in 13 genannten 312 CC. betragenden Wasserausgusses verdampfte man zur Trockne, glühte gelinde, löste den Rückstand in ganz wenig Wasser, säuerte eben mit Salzsäure an und erkannte in dieser Lösung die Anwesenheit der Borsäure mit Curcumapapier sehr deutlich.

## 15. Entdeckung des Jods und Broms.

Der in 11 genannte von 30000 Gramm Wasser herrührende alkoholische Auszug betrug 120 CC. — 60 davon wurden im Wasserbad bis zur Trockne abdestillirt, der Rückstand wieder mit absolutem Alkohol behandelt, die Lösung neuerdings zur Trockne gebracht, der Rückstand gelinde geglüht, mit etwas Wasser behandelt, die Lösung filtrirt, fast zur Trockne verdampft und dann mit Stärkekleister und einem Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat versetzt. Es entstand eine sehr deutliche Jodreaktion.

Da ein Versuch in den noch übrigen 60 CC. der alkoholischen Lösung des Jod quantitativ zu bestimmen kein Resultat gab, so wurden auf's Neue 14000 Gramm Wasser zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft und die Lösung wie zuvor behandelt. Die letzte wässrige Lösung betrug 9 CC. Davon wurden 5 CC. mit Chlorpalladium versetzt und 24 Stunden in gelinder Wärme stehen gelassen. Es entstand ein unwägbarer Niederschlag von Palladiumjodür. Die letzten 4 CC. wurden mit Stärke und untersalpetersäurehaltiger Schwefelsäure auf Jod geprüft und dabei wieder eine sehr deutliche Jodreaktion erhalten. Ich fügte jetzt Chlorwasser zu, bis die blaue Farbe des Jodamylums gerade verschwunden war, dann etwas Aether und noch ein wenig Chlorwasser. Nach dem Schütteln zeigte sich der Aether schwach, aber doch noch deutlich gelb durch Brom.

## 16. Entdeckung der Salpetersäure.

17000 Gramm Wasser wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser erschöpft, die Lösung zur Trockne gebracht, der Salzurückstand mit absolutem Alkohol erhitzt und die Lösung heiß abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich Kryställchen aus. Man löste sie in wenig Wasser, ließ durch Verdunsten die Salze krystallisiren und prüfte die letzten Tropfen der Mutterlauge auf Salpetersäure, indem man sie zu einer Auflösung von Brucin in Schwefelsäure brachte. Die bekannte Reaktion trat deutlich ein.

### 17. Bestimmung der Thonerde, Erkennung des Eisens, Prüfung auf Mangan.

6000 Gramm Wasser wurden in einer Silberschale auf's Vorsichtigste zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht zur Zerstörung der organischen Materien, dann mit Wasser und vollkommen reiner Salzsäure behandelt, wieder zur Trockne verdampft, nochmals mit Wasser und Salzsäure behandelt und durch ein mit Salzsäure ausgewaschenes Filter filtrirt. Das Filtrat gab mit Ammon und Schwefelammonium einen Niederschlag, der, weil er eine Spur Schwefelsilber enthielt, getrocknet, geglüht und mit Königswasser digerirt wurde. Nach dem Filtriren fällte man die Lösung mit Ammon. Man erhielt einige fast rein weiße, nur bei auffallendem Lichte etwas gelbliche Flöckchen von phosphorsaurer Thonerde. Ihre Menge betrug 0,0008 Grm., gleich 0,000133 p/m.

Von einer Bestimmung des Eisens konnte gar keine Rede sein. Um auf dessen Anwesenheit nochmals zu prüfen, wurde der größere Theil des in 16 erhaltenen, mit Wasser erschöpften, von 17000 Gramm Wasser herrührenden Rückstandes, ohne ihn auf ein Filter zu bringen, in reiner Salzsäure gelöst. In der Lösung ließen sich sowohl mit Schwefelcyankalium als mit Schwefelammonium Spuren von Eisen erkennen, während es kaum gelang, in dem Rest des Niederschlags Mangan nachzuweisen.

### 18. Entdeckung des Fluors.

8000 Gramm Wasser wurden eingedampft, mit Essigsäure versetzt, doch so, daß die Flüssigkeit noch nicht sauer, sondern ein Theil des kohlensuren Kalks noch unzersetzt war. Nach längerem Digeriren filtrirte man, glühte den Niederschlag, erhitzte ihn in einem Retörtchen mit Schwefelsäure, leitete die Dämpfe in Ammonflüssigkeit, verdampfte diese in einem Platintiegel und prüfte den Rückstand auf die bekannte Weise auf Fluor. Nur beim Anhauchen des Uhrglases war eine Aetzung der bloßgelegten Stellen sichtbar.

## 19. Bestimmung der festen Bestandtheile im Ganzen.

200 CC. frisches Wasser wurden mit größter Sorgfalt in einer Platinschale verdampft, der Rückstand bei 150° bis zu constantem Gewichte getrocknet und gewogen. Man erhielt 0,2280 Grm. = 1,1400 p/m.

## II. Berechnung der Analyse.

## a. Schwefelsaures Kali.

Schwefelsäure ist vorhanden nach Nro. 4 . . . . .	0,017839
Diese bindet Kali . . . . .	0,021009
zu schwefelsaurem Kali . . . . .	<u>0,038848</u>

## b. Chlorkalium.

Kali ist vorhanden nach Nro. 8 . . . . .	0,038546
Davon ist gebunden an Schwefelsäure . . . . .	0,021009
Rest . . . . .	<u>0,017537</u>
Entspricht Kalium . . . . .	0,014559
Dies bindet Chlor . . . . .	0,013200
zu Chlorkalium . . . . .	<u>0,027759</u>

## c. Chlornatrium.

Chlor ist vorhanden nach Nro. 3 . . . . .	0,177769
Davon ist an Kalium gebunden . . . . .	0,013200
Rest . . . . .	<u>0,164569</u>
Bindet Natrium . . . . .	0,106742
zu Chlornatrium . . . . .	<u>0,271311</u>

## d. Kohlensaures Natron.

Natron im Ganzen, als Chlornatrium nach Nro. 8	0,588360
Chlornatrium wirklich vorhanden . . . . .	0,271311
Rest . . . . .	<u>0,317049</u>
entspricht Natron . . . . .	0,168124
bindend Kohlenensäure . . . . .	0,119313
zu einfach kohlensaurem Natron . . . . .	<u>0,287437</u>

## e. Kohlen-saures Lithion.

Lithion ist vorhanden nach Nro. 9 . . . . .	0,000211
bindet Kohlen-säure . . . . .	0,000317
zu einfach kohlen-saurem Lithion . . . . .	<u>0,000528</u>

## f. Kohlen-saures Ammon.

Ammoniumoxyd ist vorhanden nach Nro. 10 . . . . .	0,002592
bindend Kohlen-säure . . . . .	0,002193
zu einfach kohlen-saurem Ammon . . . . .	<u>0,004784</u>

## g. Kohlen-saurer Baryt.

Baryt ist vorhanden nach Nro. 11 . . . . .	0,000787
bindend Kohlen-säure . . . . .	0,000226
zu kohlen-saurem Baryt . . . . .	<u>0,001013</u>

## h. Kohlen-saurer Strontian.

Strontian ist vorhanden nach Nro. 11 . . . . .	0,000071
bindend Kohlen-säure . . . . .	0,000030
zu kohlen-saurem Strontian . . . . .	<u>0,000101</u>

## i. Phosphor-saure Thonerde.

Phosphor-saure Thonerde ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ PO}_5$ ) ist vor-	
handen nach Nro. 17 . . . . .	0,000133
diese enthält Phosphor-säure . . . . .	<u>0,000064</u>

## k. Phosphor-saurer Kalk.

Phosphor-säure ist vorhanden nach Nro. 12 . . . . .	0,000224
an Thonerde ist gebunden . . . . .	0,000064
	Rest . . . . .
	<u>0,000160</u>
bindet Kalk . . . . .	0,000188
zu phosphor-saurem Kalk ( $3 \text{ CaO}, \text{ PO}_5$ ) . . . . .	<u>0,000348</u>

## l. Kohlen-saurer Kalk.

Kalk ist vorhanden nach Nro. 6. . . . .	0,147532
an Phosphor-säure ist gebunden . . . . .	0,000188
	Rest . . . . .
	<u>0,147344</u>
bindet Kohlen-säure . . . . .	0,115770
zu kohlen-saurem Kalk . . . . .	<u>0,263114</u>

## m. Kohlensäure Magnesia.

Magnesia ist vorhanden nach Nro. 7 . . . . .	0,112230
bindend Kohlensäure . . . . .	0,123454
zu kohlensaurer Magnesia . . . . .	<u>0,235684</u>

## n. Kieselsäure.

Kieselsäure ist vorhanden nach Nro. 5 . . . . .	0,014550
---	----------

## o. Kohlensäure.

Kohlensäure ist zugegen nach Nro. 2 . . . . .	0,905318
Davon ist gebunden (zu neutralen Salzen)	
an Natron . . . . .	0,119313
" Lithion . . . . .	0,000317
" Ammon . . . . .	0,002193
" Baryt . . . . .	0,000226
" Strontian . . . . .	0,000030
" Kalk . . . . .	0,115770
" Magnesia . . . . .	0,123454
Summa . . . . .	<u>0,361303</u>
Rest . . . . .	<u>0,544015</u>

Davon ist mit den einfach kohlensauren Salzen	
zu doppelt kohlensauren verbunden . . . . .	0,361303
Rest: wirklich freie Kohlensäure . . . . .	<u>0,182712</u>

## p. Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff ist vorhanden nach Nro. 1 . . . . .	0,007550
---	----------

## q. Organische Substanzen.

Humus säureartige organische Substanzen sind vorhanden nach Nr. 13 . . . . .	0,004845
--	----------

## III. Zusammenstellung.

Das Weilbacher Wasser enthält:

## a. Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

## α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Thl.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaures Kalk . . . . .	0,038848	0,298352
Chlorkalium . . . . .	0,027759	0,213190
Chlornatrium . . . . .	0,271311	2,083668
Kohlensaures Natron . . . . .	0,287437	2,207516
Kohlensaures Lithion . . . . .	0,000528	0,004055
Kohlensaurer Baryt . . . . .	0,001013	0,007780
Kohlensaurer Strontian . . . . .	0,000101	0,000776
Phosphorsaure Thonerde . . . . .	0,000133	0,001022
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	0,000348	0,002672
Kohlensaurer Kalk . . . . .	0,263114	2,020715
Kohlensaure Magnesia . . . . .	0,235684	1,810054
Kieselsäure . . . . .	0,014550	0,111744
Humusartige organische Substanzen . . . . .	0,004845	0,037209
Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile:	1,145671	8,798753
Kohlensäure, welche mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist . . . . .	0,361303	2,774807
Kohlensäure, wirklich freie . . . . .	0,182712	1,403228
Schwefelwasserstoff . . . . .	0,007550	0,057984
Kohlensaures Ammon . . . . .	0,004784	0,036741
Summe aller Bestandtheile:	1,702020	13,071513

## β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Jodnatrium . . . . .	deutlich nachweisbare Spur.
Bromnatrium . . . . .	geringe Spur.
Bor-saures Natron . . . . .	deutliche Spur.
Salpetersaures Natron . . . . .	kleine Spur.
Eisenoxydul (kohlensaures) . . . . .	unendlich kleine Spur.
Manganoxydul (kohlensaures) . . . . .	kaum nachweisbare Spur.
Fluorcalcium . . . . .	geringe Spur.
Harzartige organische Materien . . . . .	deutliche Spuren.
Ameisensaures, propionsaures u. Natron, . . . . .	geringe Spuren.

## b. Die kohlenfauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

## a. in wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Thl.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaures Kali . . . . .	0,038848	0,298352
Chlorkalium . . . . .	0,027759	0,213190
Chlornatrium . . . . .	0,271311	2,083668
Doppelt kohlenfaures Natron . . . . .	0,406750	3,123841
"    "    Lithion . . . . .	0,000845	0,006490
"    kohlenfaurer Baryt . . . . .	0,001239	0,009515
"    "    Strontian . . . . .	0,000131	0,001006
Phosphorsaure Thonerde . . . . .	0,000133	0,001022
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	0,000348	0,002672
Doppelt kohlenfaurer Kalk . . . . .	0,378884	2,909829
"    kohlenfaure Magnesia . . . . .	0,359138	2,758180
Kieselsäure . . . . .	0,014550	0,111744
Humusartige organische Substanzen . . . . .	0,004845	0,037209
Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile:	1,504781	11,556718
Kohlenäure, wirklich freie . . . . .	0,182712	1,403228
Schwefelwasserstoff . . . . .	0,007550	0,057984
Doppelt kohlenfaures Ammon . . . . .	0,006977	0,053583
Summe aller Bestandtheile:	1,702020	13,071513

## β. in unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

(siehe a.).

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quelltemperatur und Normalbarometerstand:

## a. die wirklich freie Kohlenäure:

In 1000 Grm. oder CC Wasser: 97,70 CC.

Im Pfund gleich 32 Kubitzoll . 3,126 Kubitzoll.

## b. die sogenannte freie (die freie und halbgebundene) Kohlenäure:

In 1000 Grm. oder CC Wasser 290,9 CC.

Im Pfund gleich 32 Kubitzoll . 9,308 Kubitzoll.

c. das Schwefelwasserstoffgas:

In 1000 Grm. oder CC. Wasser: 5,215 CC.

Im Pfund gleich 32 Kubitzoll . 0,1669 Kubitzoll.

**C. Vergleichung der neuen Analyse des Weilbacher Wassers mit früheren.**

Das Weilbacher Wasser ist 1839 von Kastner, 1845 von Amöler, 1851 von Will untersucht worden. — Da die Basen und Säuren von den früheren Analytikern zum Theil in anderer Weise verbunden aufgeführt sind, als ich es gethan habe, so stelle ich in beifolgender Tabelle zum Behufe der Vergleichung die einzelnen Bestandtheile unverbunden neben einander. — Auch Jung hat zu verschiedenen Zeiten, nämlich in den Jahren 1830, 1834 und 1835 Analysen des Weilbacher Wassers angestellt. Dieselben weichen im höchsten Grade von einander ab, so fand derselbe z. B. im Pfund 3,25, 4,64 und 5,11 Gran Chlornatrium, 4,625, 9,739 und 11,285 Gran kohlensaures Natron, 0,375, 0,687 und 0,937 Gran Kieselsäure, 1,72, 2,053 und 2,053 Kubitzoll Schwefelwasserstoff, so daß ich mich nicht entschließen konnte, die Analysen umzurechnen. Man findet sie im Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler Bd. V in den angehängten Tabellen.

Die Temperatur und das specifische Gewicht fanden die verschiedenen Analytiker wie folgt:

	Spec. Gewicht.	Temperatur.
Kastner . . . .	1,00090	13,79° C.
Amöler . . . .	1,00099	— —
Will . . . . .	— —	13,72° C.
Fresenius . . . .	1,00106	13,70° C.

Ein Pfund Weilbacher Wasser, gleich 7680 Gran, enthält Grane:

	Fresenius 1855.	Will 1851.	Amöler 1845.	Rastner 1839.
Natron . . . . .	2,39612	2,7525	2,6651	3,889
Kali . . . . .	0,29603	0,2727	0,2100	Spuren
Lithion . . . . .	0,00162	0,0205	—	—
Kalk . . . . .	1,13305	1,1031	1,0451	1,219
Baryt . . . . .	0,00604	—	—	—
Strontian . . . . .	0,00054	Spuren	—	0,025
Magnesia . . . . .	0,86193	0,7911	0,2136	1,281
Thonerde . . . . .	0,00053	0,0047	—	—
Eisenoxydul . . . . .	äußerst geringe Spur.	0,0091	—	—
Manganoxydul . . . . .	ditto	Spuren	—	—
Schwefelsäure . . . . .	0,13700	0,1318	0,2232	0,202
Kohlensäure, an fire Ba- sen fest gebunden	2,75795	2,8267	2,0477	3,787
Phosphorsäure . . . . .	0,00172	0,0044	—	Spuren
Kieselsäure . . . . .	0,11174	0,1217	0,1244	0,367
Salpetersäure . . . . .	keine Spur	—	—	—
Borsäure . . . . .	deutliche Spur	—	—	—
Chlor . . . . .	1,36527	1,4240	1,4104	1,995
Brom . . . . .	geringe Spur	0,0039	Spuren	—
Jod . . . . .	deutliche Spur	Spuren	—	—
Fluor . . . . .	geringe Spur	Spuren	—	—
Ameisensäure, Propion- säure u.	geringe Spur	—	—	—
Organische Materien . . . . .	0,03721	0,4890	nicht best.	0,085
Summe	9,10676	9,9552	7,9395	12,850
Dem Chlor entsprechender Sauerstoff . . . . .	0,30801	0,3213	0,3180	0,450
Gehalt an festen Bestand- theilen . . . . .	8,79875	9,6339	7,6215	12,400
Kohlensäure, halbgebun- dene . . . . .	2,77481	2,8267	2,0477	3,787
Kohlensäure, wirklich freie	1,40323	0,7835	2,0687	?
Kohlensäure im Ganzen	6,95284	6,4369	6,1641	?
Kohlensaures Ammon . . . . .	0,03674	Spuren	Spuren	—
Schwefelwasserstoff . . . . .	0,05798	0,0553	0,0220	1,025

Vergleicht man die in verschiedenen Zeiten angestellten Analysen, so bemerkt man, daß die von Will 1851 ausgeführte mit der von mir ausgeführten im Ganzen sowohl, als namentlich auch im Gehalte an Schwefelwasserstoff nahe übereinstimmt. Die von Amöler gemachte Analyse ist nur mit versendetem Wasser angestellt; sie hat mehr den Charakter einer zur Uebung vorgenommenen Untersuchung, und stimmt mit Ausnahme der Magnesia, welche nach einer ungenauen Methode bestimmt worden ist, mit meiner Analyse ebenfalls ziemlich überein. Um so bedeutender sind die Abweichungen der Käsner'schen Analyse, welche einen weit höheren Gehalt an Natron und Chlor und einen 18 Mal größeren an Schwefelwasserstoff zeigen. — Bleibt sonst bei solchen Differenzen die Wahl zwischen der Annahme, das Wasser habe sich verändert, oder die früheren Analysen seien ungenau, so scheint mir dieß im vorliegenden Falle weniger der Fall zu sein; denn das Weilbacher Wasser ist von jeher in ähnlichen Dosen getrunken worden, wie jetzt; hätte es aber früher 18 Mal soviel Schwefelwasserstoff enthalten, als gegenwärtig, so würde dieß vollkommen unmöglich gewesen sein.

Da vorauszusetzen ist, daß der Schwefelwasserstoff anderer Quellen in früherer Zeit ebenfalls häufig unrichtig bestimmt worden ist, so bitte ich bei Vergleichung des nunmehr sicher gestellten Schwefelwasserstoffgehaltes der Weilbacher Quelle mit dem anderer Quellen diesen Punkt nicht außer Acht zu lassen.

#### D. Versuche, betreffend die Veränderung des Wassers bei Luftzutritt.

Am ersten August füllte ich eine 7—8 Liter haltende Flasche mit Weilbacher Wasser möglichst an, verschloß sie mit einem gut eingeschliffenen Glasstopfen und transportirte sie nach Wiesbaden. Hier blieb sie ruhig stehen bis zum 4. August 1855. An diesem Tage, also nach 3 Mal 24 Stunden, wurden mittelst eines Stechhebers 440 Grm. herausgenommen, und der Schwefelwasserstoff darin bestimmt. Er betrug 0,005311 p/m., während das frische Wasser 0,007550 p/m. enthalten hatte, somit enthielt es

noch 70,3 Procent des ursprünglich vorhandenen Schwefelwasserstoffs.

Ich goß nun  $\frac{1}{3}$  des Wassers aus der Flasche aus und ließ sie wieder ruhig stehen.

Am 5. August hatte sich das Wasser getrübt; es wurden wieder 440 Grm. Wasser herausgenommen und der Schwefelwasserstoff darin bestimmt. Das Wasser enthielt jetzt nur noch 0,000195 p/m. gleich 2,6 Procent des ursprünglich vorhandenen.

Am 6. August war das Wasser klar geworden; am Boden hatte sich ein feinpulvriger weißer, größtentheils aus Schwefel bestehender Niederschlag abgesetzt. — Das Wasser enthielt gar keinen Schwefelwasserstoff mehr.

Am 8. August war der Schwefelniederschlag wieder verschwunden, d. h. zu Schwefelsäure oxydirt und das Wasser fast so klar, als anfangs.

Man erkennt aus diesen Versuchen, wie rasch sich der Gehalt des Weilbacher Wassers an dem Bestandtheil, welcher ihm seinen Charakter giebt, an Schwefelwasserstoff, verändert, wenn die Luft darauf einwirkt, und wie vorsichtig somit dasselbe geleitet werden muß, wenn das zu den Bädern verwendete Wasser noch Schwefelwasserstoff in genügender Menge enthalten soll.

Die Einrichtung, welche ich im Sommer 1855 in Weilbach antraf, entsprach billigen Anforderungen nicht, wie dies aus folgenden Angaben hervorgeht:

- a. Das Wasser aus dem Reservoir enthielt Schwefelwasserstoff 0,000840 p/m., gleich 11,1 Proc. des ursprünglich vorhandenen.
- b. Das Wasser aus einem frisch angelassenen, auf 26° R. erwärmten Bade enthielt 0,000700 p/m., gleich 9,3 Proc. des ursprünglich vorhandenen.
- c. Das Wasser desselben Bades, nachdem es 5 Minuten gestanden hatte, enthielt 0,000643 p/m., gleich 8,4 Proc. des ursprünglichen.

Die Fehler der Anlage bestanden darin, daß

- 1) das zur Speisung der Bäder dienende Wasser frei in das

Bassin ausströmte und somit gleich im Beginn ohne allen und jeden Grund dem nachtheiligen Einfluß der atmosphärischen Luft ausgesetzt wurde, und daß

- 2) das vorhandene Reservoir bei Weitem zu groß war, so daß das Wasser in demselben viele Tage stehen blieb, bevor es in die Bäder gelangte.

Nachdem diese Mißstände zur Kenntniß Herzoglichen Finanzcollegiums gelangt waren, wurden sogleich Anordnungen zur Abhülfe getroffen, so daß schon im Sommer 1856 das Wasser der Bäder sich bei Weitem reicher an Schwefelwasserstoff zeigte. Ich werde später, wenn die neue Einrichtung in allen Theilen vollendet ist, Gelegenheit nehmen, die Erfolge derselben gründlich zu untersuchen.

**E. Versuche, betreffend die Methoden, das Wasser der Weilbacher Quelle so zu füllen, daß es sich unverändert erhält, d. h. namentlich, daß sein Gehalt an Schwefelwasserstoff möglichst vollständig erhalten wird.**

Füllt man das Weilbacher Wasser nach gewöhnlicher Art in Krüge, verstopft diese gut und läßt sie an einem kühlen Orte liegen, so hält es sich nicht unverändert, sondern sein Gehalt an Schwefelwasserstoff nimmt rasch ab. Schon mittelst des Geruches und Geschmacks kann man sich von der Wahrheit dieser Thatsache überzeugen.

Es ist diese Veränderung einfach bedingt durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, welche a. sich beim Einströmen des Wassers in den luftenthaltenden Krug im Wasser löst, — welche b. an der inneren Wandung des Krugs adhärirt und welche c. im oberen, wasserleeren Theile des Kruges eingeschlossen ist.

Um die Bedeutung dieser Einflüsse genau kennen zu lernen und Mittel zu finden, denselben vorzubeugen, unternahm ich am 6. November eine Reihe von Versuchen, welche im Nachstehenden besprochen werden sollen.

Es wurden je 4 Krüge nach folgenden Methoden gefüllt:

- A. Nach ganz gewöhnlicher Weise.

- B. Die Krüge wurden bis an den Rand angefüllt, dann durch Ueberstülpen einer genau schließenden Kappe von vulkanisirtem Kautschuck geschlossen.
- C. Die Krüge wurden wie üblich gefüllt, dann die Luft aus dem oberen wasserleeren Theile des Kruges durch Kohlensäure verdrängt und unmittelbar darauf der Stopfen eingetrieben.
- D. Die Krüge wurden erst mit Kohlensäure, dann mit Weibacher Wasser gefüllt, zuletzt verdrängte man die Luft im oberen Theil des Kruges durch Kohlensäure und trieb unmittelbar darauf den Stopfen ein.

Man ersieht, daß bei A. die oben genannten Luftwirkungen sämmtlich zur Geltung kommen mußten, — bei B. und C. sollte die bedeutende Wirkung der im oberen Theil eingeschlossnen bleibenden Luft vermieden, bei D. alle und jede Luftwirkung möglichst ausgeschlossen werden.

Es wurden nunmehr je 4 Krüge, von jeder Füllungsart einer, geöffnet und das Wasser auf seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff untersucht und zwar

am 16. November 1855, also nach 10 Tagen,

„ 8. Januar 1856, „ „ 63 „

„ 2. März 1856, „ „ 117 „

„ 11. November 1856, „ „ 370 „

Die erhaltenen Resultate gebe ich in folgender Uebersicht, in der ich den ursprünglichen Gehalt des Wassers an Schwefelwasserstoff, wie er sich am 6. November 1856 ergab, setze gleich 100.

Nach 10 Tagen enthielt:

A. . . . .	21,8
B. . . . .	72,2
C. . . . .	66,5
D. . . . .	87,7

Nach 63 Tagen enthielt:

A. . . . .	36,6
B. . . . .	52,7
C. . . . .	64,1
D. . . . .	77,8

Nach 117 Tagen enthielt:

A. . . . .	65,1 und 63,6
B. . . . .	53,6 und 80,4
C. . . . .	80,7
D. . . . .	85,7

Nach 370 Tagen enthielt:

A. . . . .	66,4
B. . . . .	68,5
C. . . . .	84,9
D. . . . .	93,1

Faßt man A in's Auge, die gewöhnliche Methode der Füllung, so erkennt man, daß der Gehalt des Wassers an Schwefelwasserstoff sich nach 10 Tagen auf  $\frac{1}{5}$  vermindert hatte; aber bei längerem Liegen steigt derselbe allmählig wieder auf 65 % und bleibt zuletzt etwa zwischen 50 und 66 % des ursprünglichen stehen.

Um den letzteren Ausdruck noch vollständiger zu beweisen, erwähne ich noch die folgenden Versuche.

Am 15. Februar, am 8. und 29. März 1855 füllte Herr Hausverwalter Boos zu Weilbach im Auftrag Herzoglichen Finanz-Collegiums eine größere Anzahl Krüge auf's Sorgfältigste nach gewöhnlicher Art, bezeichnete sie und legte sie in den Keller.

Von diesen Krügen öffnete ich welche am 1. August 1855, andere am 3. März 1856 und untersuchte das Wasser auf seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff. — Die Resultate sind folgende:

1. Krüge, gefüllt am 15. Februar 1855.

a. Geöffnet am 1. August 1855, somit nach 168 Tagen.

Erster Krug enthielt 57,7 %

Zweiter „ „ 55,4 „

b. Geöffnet am 3. März 1856, somit nach 383 Tagen.

Erster Krug enthielt 49,0 %

Zweiter „ „ 52,0 „

2. Krüge, gefüllt am 8. März 1855.

Geöffnet am 1. August 1855, somit nach 147 Tagen.

Erster Krug enthielt 53,2 %

Zweiter „ „ 52,7 „

3. Krüge, gefüllt am 29. März 1855.

Geöffnet am 1. August 1855, somit nach 125 Tagen.

Erster Krug enthielt 53,2 %

Zweiter „ „ 53,9 „

Geöffnet am 3. März 1856, somit nach 339 Tagen.

Erster Krug enthielt 52,9 %

Zweiter „ „ 58,1 „

Die Erklärung des eigenthümlichen Verhaltens, welches man bei dem in Krügen lagernden Wasser beobachtet, läßt sich einfach geben. Ich erinnere zuvor daran, daß das Wasser a) freien Schwefelwasserstoff, b) schwefelsaures Kali, c) organische Materien und d) freie Kohlensäure enthält.

Enthielte es nur freien Schwefelwasserstoff, so würde dieser durch die eingeschlossene Luft allmählich zersetzt, und das jetzt geruchlose Wasser würde auch beim längsten Lagern nicht wieder schwefelwasserstoffhaltig werden; aber es enthält nicht nur freien Schwefelwasserstoff, sondern auch die Bedingungen zur Neubildung desselben. Die organischen Materien reduciren nämlich bei längerer Einwirkung die schwefelsauren Salze zu Schwefelmetallen und diese setzen sich mit der vorhandenen und bei der Drydation der kohlenstoffreichen Materien entstehenden Kohlensäure in der Art um, daß kohlen-saure Salze und freier Schwefelwasserstoff entstehen. Es setzt sich somit in den Krügen derselbe Proceß fort, der aller Wahrscheinlichkeit nach das Weilbacher Wasser überhaupt zu einer schwefelwasserstoffhaltigen Quelle macht. — Nachdem nun der vorhandene Schwefelwasserstoff durch die Einwirkung der mit eingeschlossenen Luft nahezu zerflört ist, beginnt die Neubildung und ersetzt den verschwundenen wenn auch nicht völlig, doch mehr als zur Hälfte.

Bersetzt man das Wasser, welches länger als ein Jahr gelegen hat, mit etwas Kupfervitriollösung, um den Schwefelwasserstoff zu binden, so erweist sich alsdann das Wasser, auch beim Schütteln, vollkommen geruchlos. Ich führe dies an, weil man leicht auf die Meinung kommen könnte, daß auf die angebeutete

Weise an Schwefelwasserstoff wieder reicher gewordene Wasser sei faul im gewöhnlichen Sinne des Wortes.

Von den neu versuchten Füllungsweisen hebe ich namentlich C und D hervor, lege dagegen auf B ein geringeres Gewicht, da sich seiner Anwendung im Großen erhebliche Schwierigkeiten in den Weg stellen würden. — Man ersieht, daß bei allen 3 Methoden die Abnahme an Schwefelwasserstoff nach 10 Tagen eine verhältnißmäßig geringe ist; C, welches am meisten verlor, büßte nur  $\frac{1}{3}$  ein. Auch nach 63, nach 117 und nach 370 Tagen zeigte sich das nach den neuen Methoden gefüllte Wasser ungleich reicher an Schwefelwasserstoff als das nach bisher üblicher Weise gefüllte. — Die besten Resultate gab D, etwas weniger günstige C.

Entwickelte sich aus der Weilbacher Quelle Kohlensäure, wie dies bei den Schwalbacher Quellen der Fall ist, so würde ich keinen Augenblick Anstand nehmen, die Methode D zur allgemeinen Einführung zu empfehlen; da aber in Weilbach alles kohlenfaure Gas künstlich dargestellt werden muß, so dürfte es vor der Hand genügen, die Methode C zu adoptiren, nach welcher nur der obere, wasserleere Theil des Kruges mit Kohlensäure gefüllt wird. Dieselbe läßt — gut ausgeführt — den Gehalt an Schwefelwasserstoff nie unter  $\frac{2}{3}$  des ursprünglichen sinken und ist ohne alle und jede Schwierigkeit auszuführen.

#### F. Untersuchung des weißen Schlammes, welcher sich im Quellenbassin absetzt.

Wie oben bereits mitgetheilt, setzt sich in dem Bassin, in welches das Weilbacher Wasser ausströmt, ein feiner weißlicher Schlamm ab. Es ist nicht ganz leicht, eine größere Menge desselben in völlig reinem Zustande zu erhalten, und um den zur Analyse benöthigten zu beschaffen, mußte in das Brunnenbecken längere Zeit ein Tuch gelegt werden, mit dessen Hülfe man dann den Niederschlag rein herausheben konnte. Herr Hausverwalter Boos hatte die Gefälligkeit, diese Operation anzuordnen und mir den Absatz zu übersenden. Da ich die Analyse des Wassers mit verhältnißmäßig großen Mengen desselben und ganz umfassend vor-

genommen hatte, so verzichtete ich bei der Untersuchung des Quellenabflusses auf eine ganz specielle quantitative Analyse.

100 Theile des bei 100° C. getrockneten Abflusses bestehen aus:

In Salzsäure löslichen Stoffen . . .	7,0
Schwefel und organischen Substanzen	89,7
Unlöslichem fixen Rückstand . . .	3,3
	100,0

Die salzsaure Lösung gab, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und längere Zeit stehen gelassen, eine sehr geringe Menge eines bräunlich-gelben Niederschlags, in welchem geringe Spuren von Kupfer nachgewiesen wurden. — Die davon abfiltrirte Flüssigkeit lieferte, mit Ammon und Schwefelammonium versetzt, eine mäßige Menge eines schwarzen, vorzugsweise aus Schwefeleisen und Spuren von Schwefelmangan bestehenden Niederschlags. Im Filtrate fanden sich größere Mengen von Kalk und Magnesia, welche der Abfluß in Form kohlenaurer Salze enthält.

Erhitzt man den mit Salzsäure erschöpften Quellenabfluß an der Luft, so verbrennt sein Hauptbestandtheil der Schwefel. Es bleibt ein durch Kohle schwarzer Rückstand, der beim Brennen weiß wird und aus Kieselsäure, sowie aus kleinen aber sehr leicht nachweisbaren Mengen von schwefelsaurem Baryt und Strontian besteht.

### G. Schlußbemerkungen.

- 1) Die Temperatur des Weilbacher Wassers variirt nur sehr wenig in den verschiedenen Jahreszeiten. Die in verschiedenen Jahrzehnten angestellten Bestimmungen differiren ebenfalls fast gar nicht.
- 2) Meine neue Analyse weicht nicht erheblich ab von der 1851 von Will ausgeführten, aber sehr bedeutend von den bisher in den Badeschriften meistens mitgetheilten Analysen von Kastner und von Jung; so fanden diese z. B. den Schwefelwasserstoff 18 Mal, beziehungsweise 13 Mal so hoch als ich. — Nach meiner Ueberzeugung beruht diese Differenz

nicht in einer mittlerweile eingetretenen Veränderung der Quelle, sondern in der Mangelhaftigkeit der früher angewandten Bestimmungsmethoden.

- 3) Der Schwefel ist im Weilbacher Wasser ganz oder genauer fast ganz als freier Schwefelwasserstoff und nicht oder nur zu einem sehr kleinen Theile als Schwefelwasserstoff — Schwefelnatrium enthalten.
- 4) Den bereits früher bekannten Bestandtheilen des Weilbacher Wassers werden durch die neue Analyse folgende hinzugefügt:
  - Kohlensaurer Baryt,
  - Borsaureres Natron,
  - Salpetersaureres Natron,
  - Ameisensaures, propionsaures u. Natron.
- 5) Das Verhältniß zwischen kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia, welches meine Analyse ergiebt, ist fast genau das, in welchem beide im Dolomit enthalten sind.
- 6) Das Weilbacher Wasser verändert sich leicht unter dem Einfluß der Luft, daher ist seiner Leitung zu den Bädern die größte Sorgfalt zuzuwenden.
- 7) Der Gehalt des Weilbacher Wassers in nach bisher üblicher Art gefüllten Krügen nimmt anfangs ziemlich rasch ab, dann allmählich wieder zu, so daß er zuletzt auf etwa der Hälfte des ursprünglichen stehen bleibt. Durch Füllen des leeren Raumes im Krug mit Kohlensäure läßt es sich dahin bringen, daß der Schwefelwasserstoffgehalt nie unter  $\frac{2}{3}$  des ursprünglichen sinkt.
- 8) Die Methode, den Schwefelwasserstoff der Schwefelquellen mittelst Jodlösung zu titriren, liefert — bei richtiger Ausführung — vollkommen genaue Resultate.
- 9) Kleine Mengen von Baryt kommen in Mineralwassern sicher viel häufiger vor, als man bisher annahm. Ich fand solche im Wiesbadener Kochbrunnen, in den Emser Quellen, im Sinter der Schwalbacher Quellen, und jetzt wieder in der Weilbacher Quelle, somit in den verschiedensten Mineralwassern.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahrbücher des Nassauischen Vereins für Naturkunde](#)

Jahr/Year: 1856

Band/Volume: [11](#)

Autor(en)/Author(s): Fresenius Remigius C.

Artikel/Article: [Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau 145-178](#)