

Chemische Untersuchung
 der
 wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau
 von
 Professor **Dr. R. Fresenius.**

Erste Abhandlung.

Die genaue Kenntniß der chemischen Beschaffenheit eines Mineralwassers ist in mehrfacher Hinsicht von wesentlichem Belang. Sie lehrt nämlich erstens den Arzt die Ursachen der Heilkräfte kennen, welche das Wasser erfahrungsmäßig besitzt. Sie gibt ihm Aufschlüsse über die richtige Art der Anwendung desselben, und gewährt ihm einen sicheren Haltpunkt bei Versuchen, das Wasser in neuen Krankheitsformen als Heilmittel anzuwenden; — sie gibt zweitens dem Geologen die wichtigsten Aufschlüsse über Natur und Entstehung der Mineralwasser und über die Rolle, welche sie bei Gestaltung unserer Erdoberfläche gespielt haben; — und sie belehrt endlich — um auch die materiellen Gesichtspunkte nicht außer Betracht zu lassen — den Eigenthümer über den wahren Werth seines Besitzthums. —

Zur genauen Kenntniß der chemischen Beschaffenheit eines Mineralwassers ist aber die Beantwortung folgender Fragen unerlässlich:

- a) Welche Bestandtheile enthält das Mineralwasser und in welchem Verhältniß sind sie darin enthalten?
- b) Ist das Mineralwasser in Bezug auf Art, Menge und Verhältniß seiner Bestandtheile unveränderlich oder ist es veränderlich, und im letzteren Falle, wie bedeutend sind die Schwankungen?

Endlich kann es bei manchen Mineralwassern auch von großem Interesse sein, die Veränderungen kennen zu lernen, welche es bei kürzerer oder längerer Berührung mit atmosphärischer Luft erleidet. —

Nach diesen Voraussetzungen ist es ersichtlich, daß man bei Weitem die meisten Mineralwasser eigentlich noch nicht genau kennt, denn in der Regel begnügte man sich, ein Wasser einmal einer Analyse zu unterwerfen und sich mit dem erhaltenen Resultate für alle Zeiten zu beruhigen, — und doch ist es nicht allein nach theoretischen Schlüssen im höchsten Grade wahrscheinlich, daß die Mineralwasser gewissen Schwankungen in ihrer chemischen Beschaffenheit unterworfen sind, sondern auch erfahrungsmäßig gewiß, daß manche Mineralwasser sich im Laufe der Zeit bedeutend verändert haben.

Je geringer nun diese Schwankungen im Gehalte bei einem Mineralwasser sind, um so höher muß sein Werth sein, denn ein sich in seiner Zusammensetzung rasch veränderndes kann weder dem Arzte ein zuverlässiges Heilmittel abgeben, noch ist es seinem Eigenthümer ein sicherer Besitz.

Die berühmteren Mineralquellen Nassaus, von denen die meisten schon viele Jahrhunderte hindurch ihren Ruf bewährt haben, geben schon dadurch Zeugniß, daß sie in ihrem Gehalte wenig schwanken, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach weniger, als es bei Vergleichung der bis jetzt vorliegenden Analysen der Fall zu sein scheint (vergl. unten die Uebersicht der sämtlichen Analysen des Kochbrunnenwassers von Wiesbaden); denn diese rühren von verschiedenen Chemikern her, welche nach abweichenden Methoden und nach Maßgabe des jeweiligen Standpunktes der analytischen Chemie, mit ungleichen Hilfsmitteln und somit auch mit nicht stets gleich zuverlässigem Erfolge arbeiteten.

Es ist somit für die Wissenschaft eben so interessant, wie für Nassau wichtig und nützlich, die oben angeführten Fragen in Bezug auf seine wichtigeren Quellen mit Zuverlässigkeit beantwortet zu sehen. — Ich habe mich daher entschlossen, die hauptsächlichsten Mineralwasser Nassaus, unter genauester Angabe der

Methode, möglichst sorgfältiger Untersuchung zu unterwerfen und diese in späteren Jahren zu wiederholen.

Solche neue Untersuchungen müssen um so zeitgemäßer erscheinen, als durch die bedeutenden Fortschritte der analytischen Chemie jetzt weit zuverlässigere Analysen geliefert werden können, als dies früher möglich war, und als durch die Untersuchungen von Walchner, Will, Fiquier und A. die Blicke der Chemiker darauf gelenkt wurden, Mineralwasser auf Säuren und Oxide schwerer Metalle, wie Arsensäure, Kupferoxyd u. zu prüfen, deren Anwesenheit früher Jedermann für so unwahrscheinlich hielt, daß bei den Untersuchungen die geringen Spuren dieser Metalle, welche in sehr vielen Mineralwässern vorkommen, und die trotz ihrer geringen Quantität bei der Gesamtwirkung doch sicher nicht ohne Einfluß sind, auch von sonst genau arbeitenden Analytikern gänzlich übersehen wurden.

Ich werde je bei der ersten Mittheilung der neuen Analyse eines Mineralwassers Gelegenheit nehmen, alle irgend zuverlässigeren chemischen Angaben, welche bis jetzt über die einzelnen Quellen vorhanden sind, zusammenzutragen, um so alle Materialien geordnet hinzustellen, welche bei der Fortsetzung der umfangreichen Arbeit durch mich oder Andere dienlich sein können.

I. Chemische Untersuchung des Kochbrunnenswassers zu Wiesbaden.

A. Physikalische Verhältnisse.

Das Wasser des Kochbrunnens erscheint in einem Trinkglase fast eben so durchsichtig und farblos wie gewöhnliches Wasser. Betrachtet man es aber in größerer Masse, z. B. in großen weißen Glasflaschen, die unter dem Wasserspiegel gefüllt sind, so erkennt man, daß es nicht absolut klar ist; jedoch ist man nicht immer im Stande, einen bestimmten Niederschlag im Wasser, als Ursache der Trübung, zu unterscheiden, nur zuweilen erkennt man einzelne Flöckchen. Betrachtet man das Wasser im Kochbrunnenbecken, so

überzeugt man sich ebenfalls leicht, daß es nicht so durchsichtig ist, wie reines Wasser, — auch erscheint es alsdann gelblich.

Der Geschmack des Kochbrunnenwassers ist dem einer ebensowarmen verdünnten Kochsalzlösung sehr ähnlich. Man glaubt, er sei fleischbrüheartig, weil man in der Regel nur in Form von Fleischbrühe eine verdünnte warme Kochsalzlösung kostet. — Der Geruch des Wassers ist sehr gering, er kann nur an der Quelle wahrgenommen werden. Ich möchte ihn sehr schwach ammoniakalisch nennen.

Aus dem Kochbrunnen steigen ohne Aufhören sehr zahlreiche Gasblasen, die dem Wasser das Ansehen siedenden Wassers verleihen.

Die Temperatur des Kochbrunnenwassers konnte ich vorläufig nur in den beiden Sprudelbecken beobachten, in welche Wasser und Gase der eigentlichen Quelle, die — vom Eingang gerechnet — hinten nach rechts im Kochbrunnen liegt, geleitet werden. — Die Beobachtung geschah mit mehreren genau verglichenen, zuverlässigen Thermometern in allen Jahreszeiten, bei hoher, mittlerer und niedriger Temperatur der Luft und zwar in der Weise, daß abgelesen wurde, während das Thermometer unverändert in dem Wasser eingesenkt blieb. — Diese Methode gibt sicherere Resultate, als wenn man das Thermometer in einem mit Kochbrunnenwasser gefüllten Gefäße heraus nimmt und dann abliest, welches Verfahren ich zuerst anwendete.

Die Temperatur des Wassers beträgt nach meinen Messungen in den Röhrenöffnungen der Sprudelbecken 55° R oder $68,75^{\circ}$ C. Das Wasser in den Becken zeigt durchschnittlich 54° R. = $67,5^{\circ}$ C. Bei den in verschiedenen Zeiten angestellten Beobachtungen fanden sich geringe, $\frac{1}{2}$ Grad Celsius nicht übersteigende Schwankungen, die weniger von äußeren Temperatureinflüssen, als von dem bald stärkeren bald etwas weniger starken Ausströmen der Gase und des Wassers herrühren.

Die früheren Beobachtungen der Temperatur stimmen mit den meinigen im Allgemeinen vollkommen überein; diejenigen, welche sich auf die Temperatur der eigentlichen Quelle beziehen, sind

etwas höher, was darin seinen Grund hat, daß die Temperatur schon ein wenig abnimmt, bis das Wasser aus der eigentlichen Quelle in die Sprudelbecken gelangt.

Ich stelle zur Vergleichung die bis jetzt bekannt gewordenen, sich mit Bestimmtheit auf das Wasser des Kochbrunnens beziehenden Temperaturbestimmungen in chronologischer Reihenfolge neben einander, und zwar in Reaumur'schen Graden, weil fast alle früheren Bestimmungen nach solchen gemacht wurden.

	Temperatur der eigentli- chen Quelle.	Temperatur in den vor- deren Sprudelbecken. a) in der Röhrenmün- dung.	Temperatur in den vor- deren Sprudelbecken. b) in d. Becken selbst oder im weiteren Brannen- schacht.	Temperatur des Kochbrun- nens ohne nähere Be- zeichnung.
Nitter 1802 . . .	—	—	—	52,9° R.
Kastner 1821 . .	56,1	—	—	—
Jung 1837 (31. Juli)	—	—	—	55,5
Kastner 1838 (12. Mai)	55,9	—	—	—
Thomä 1843 . .	—	—	54	—
Casselmann und Sand- berger 1846 (Juli und August) . .	55,4	—	54,1	—
F. Lade 1847 . .	—	—	54,5	—
Fresenius 1849 und 1850 (in allen Jahreszeiten) . .	—	55	54	—

Läßt man Kochbrunnenwasser in ganz angefüllten, fest verschlossenen Flaschen längere Zeit stehen, so setzt sich ein geringer röthlich-braun-gelber Niederschlag ab; läßt man dasselbe in offenen Gefäßen, wie z. B. in den Badewannen, stehen, so scheiden sich, indem die freie Kohlensäure des Wassers allmählig durch Luft verdrängt und ausgetrieben wird, die nur durch Vermittelung derselben gelösten Bestandtheile nach und nach in Form einer Haut (Badhaut) auf der Oberfläche ab. Kocht man das Kochbrunnen-

wasser, so scheiden sich dieselben Bestandtheile in Form eines weissen pulverigen Niederschlages rasch ab, während Kohlensäure nebst etwas Stickgas entweichen.

In dem Becken des Kochbrunnens und namentlich in den Abfluskanälen setzt das Wasser eine sehr bedeutende Masse Sinter ab, der in trockenem Zustande strahlig-krySTALLINISCHES Gefüge zeigt, von bräunlich-roth-gelber Farbe, weich und abfärbend ist.

Ich komme auf alle diese Erscheinungen unten ausführlicher zurück.

Das specifische Gewicht des Kochbrunnenwassers beträgt bei $15^{\circ} \text{C.} = 12^{\circ} \text{R.}$

(Am 21. Juni 1849 gefüllt.)

Erste Bestimmung	1,00667
Zweite Bestimmung	1,00665
somit im Mittel	1,00666

Die Bestimmungen geschahen in einem Kolben mit ausgezogenem Halse, der bis zu einem an der ausgezogenen Stelle angebrachten Feilstrich erst mit reinem, dann mit Kochbrunnenwasser angefüllt und auf's genaueste gewogen wurde.

Die früheren Bestimmungen des specifischen Gewichtes ergaben folgende Resultate:

Lade sen. vor 1821 bei 12°R. . . .	1,00650
Kastner 1821 . . . " 12° " . . .	1,00630
Jung 1837 . . . " 15° " . . .	1,026
Kastner 1838 . . . " 56° " . . .	1,0068
F. Lade 1847 . . . " 23° " . . .	1,0062
Fresenius 1849 . . . " 12° " . . .	1,00666

Hierzu bemerke ich, daß die Angabe Jung's jedenfalls auf einem Irrthume beruht. Die Abweichungen der übrigen Angaben sind so unbedeutend, daß sie Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden können. Auf keinen Fall läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß sich das specifische Gewicht des Kochbrunnenwassers im Laufe der letzten Decennien verändert habe.

Ueber die Menge des Wassers, welche der Kochbrunnen liefert, habe ich neue Untersuchungen nicht angestellt, dieselbe beträgt nach Thomä's Messungen $17\frac{1}{2}$ Cubiffuß in der Minute.

B. Qualitative chemische Analyse.

1. Vorbemerkungen.

Die sämtlichen festen Bestandtheile des Kochbrunnenwassers lassen sich in drei Abtheilungen bringen:

- a) Solche, welche im Wasser nicht aufgelöst, sondern nur suspendirt sind, und die daher veranlassen, daß das Wasser nicht absolut klar erscheint.
- b) Solche, welche an und für sich in Wasser unlöslich sind und nur durch Vermittelung freier Kohlensäure in Lösung erhalten werden. Die Bestandtheile dieser Art kann man wieder in zwei Gruppen scheiden, nämlich:
 - a. in solche, welche durch den oxydirenden Einfluß der atmosphärischen Luft sich abscheiden und
 - β. in solche, welche erst beim Entweichen der sie lösenden Kohlensäure niederfallen.
- c) Solche, welche an und für sich in Wasser löslich sind.

Die Bestandtheile der beiden ersten Abtheilungen sind es, welche sich schon beim Stehen des Kochbrunnenwassers an der Luft allmählig, beim Kochen desselben aber sogleich niederschlagen; sie sind es, welche die Entstehung der Badehaut und die Sinterbildung veranlassen.

Bei der Aufzählung der Bestandtheile eines Mineralwassers kann man nur dann zu einem Abschluß kommen, wenn man die Menge des Wassers annähernd angibt, mit der gearbeitet wurde, indem die Empfindlichkeit jeder chemischen Reaction eine Grenze hat. Würde man daher, anstatt etwa 30 Pfund, welche ich zur Ermittlung der Bestandtheile concentrirte, 1000 oder 10,000 Pfund anwenden, so würden sich vielleicht noch unendlich kleine Spuren eines oder des andern Körpers auffinden lassen, die bei 30 Pfund der Entdeckung entgehen. Ich hebe diesen Gesichtspunkt der Be-

urtheilung einer Analyse nachdrücklich hervor, weil er sonst fast gar nicht berücksichtigt wurde.

Was die Bestandtheile der Abtheilungen a und b betrifft, so liefert der Sinter, welcher sie in concentrirter Form darbietet, ein Mittel, auch solche mit Sicherheit nachzuweisen, welche bei Untersuchung der Niederschläge aus 30 Pfund Wasser nicht mehr, oder nicht mehr deutlich aufzufinden sind. Für die Bestandtheile der Abtheilung c fehlt uns dagegen ein solches Mittel, sie lassen sich nur in der künstlich bereiteten Mutterlauge nachweisen.

Wenn gleich nun alle festen Bestandtheile des Kochbrunnens mit Sicherheit in die oben angeführten Abtheilungen gebracht werden können, so gelingt es doch nicht, diese Abtheilungen bei Ausführung der Analyse wirklich genau zu scheiden, indem dabei die gar nicht zu vermeidende Einwirkung der Luft unübersteigliche Hindernisse in den Weg legt. Um aber doch dem Arzte und Geologen in dieser Beziehung das Mögliche zu bieten, habe ich die qualitative Analyse auf folgende Art ausgeführt.

2. Ausführung.

Eine ganz große Flasche wurde etwa ein Fuß unter dem Spiegel des Kochbrunnens gefüllt. Das Wasser war ein klein wenig opalisirend, aber frei von sichtbaren Flocken. Die wohl verschlossene Flasche blieb 24 Stunden stehen, während welcher Zeit sich ein geringer, etwas gelblicher Niederschlag bildete. Es wurde alsdann möglichst rasch und bei thunlichst beschränktem Zutritte filtrirt. Auf dem Filter blieb ein geringer röthlich-gelbbrauner Niederschlag, den ich I nenne. Das vollkommen klare Filtrat wurde etwa zwölf Stunden lang in einem großen Glasballon im Wasserbade erhitzt. Es entstand hierdurch ein beträchtlicher völlig weißer Niederschlag, den ich II nenne. Das von demselben getrennte vollkommen klare Filtrat nenne ich III, es setzte bei wochenlangem Stehen einige wenige Flöckchen ab.

In den Niederschlägen I und II ließen sich folgende Bestandtheile nachweisen:

I.

Eisenoxyd, viel
 Phosphorsäure, Spur
 Arsensäure, "
 Kieselsäure, "
 Kohlensaurer Kalk, ziemlich viel
 Kohlensaure Magnesia, Spur
 Kupferoxyd, zweifelhafte Spur.

II.

Kohlensaurer Kalk, sehr viel
 Kohlensaure Magnesia, wenig
 Eisenoxyd, sehr wenig
 Manganoxydul, " "
 Thonerde, " "
 Strontian, zweifelhafte Spur
 Baryt, " "
 Organische Substanz, äußerst wenig
 Schwefelsäure, sehr wenig
 Kieselsäure, etwas
 Phosphorsäure, sehr wenig.

Um die in diesen Niederschlägen zur deutlichen Nachweisung in ungenügender Menge vorhandenen Stoffe bestimmter darzutun, wurde nun zunächst eine qualitative Analyse möglichst reinen Sinters vorgenommen. — Ich wählte ein großes Stück, welches in vollkommen trockenem Zustande aus dem Kanal genommen war, der von dem Kochbrunnen nach dem Badehaus zur Rose führt.

Der Sinter enthielt folgende Bestandtheile:

Kalk, sehr viel
 Magnesia, etwas
 Eisenoxyd, ziemlich viel
 Eisenoxydul, Spur
 Manganoxydul, etwas
 Baryt, wenig

Strontian, wenig
 Kupferoxyd, geringe Spur
 Thonerde, (in Salzsäure lösliche) sehr wenig
 Kohlen säure, sehr viel
 Arsen säure, wenig
 Phosphorsäure, sehr wenig
 Kieselsäure, etwas
 Schwefelsäure, „
 Thon, (kieselsaure Thonerde) Spur
 Organische Substanz, Spur.

III.

Die Hälfte der Flüssigkeit, welche von dem beim Erhitzen des Wassers entstandenen Niederschlag abfiltrirt war, wurde gänzlich zur Trockne verdampft, und die Salzmasse in einem Platintiegel längere Zeit mäßig erhitzt, wobei sie sich ein wenig dunkler färbte. Sie wurde alsdann mit Wasser behandelt und löste sich dabei mit Hinterlassung eines grauweißen Niederschlages.

Derselbe bestand aus :

Kalk, viel
 Magnesia, viel
 Manganoxyd, etwas
 Eisenoxyd, geringen Spuren
 Schwefelsäure, viel
 Kieselsäure, viel
 Phosphorsäure, sehr wenig
 Kohle (herrührend von organischer Substanz) wenig *).

*) Die Mutterlauge, von der unten bei der quantitativen Analyse die Rede sein wird, und die aus zu anderer Zeit geschöpftem Kochbrunnenwasser erhalten war, lieferte beim Verdampfen einen Salzrückstand, der bei gelindem wie stärkerem Glühen in einem bedeckten Platintiegel sich nicht schwärzte. Eine ziemlich bedeutende Portion des ungeglühten Rückstandes wurde zu weiterer Prüfung mit wasserhaltigem Weingeist ausgezogen. Die durch Eindampfen des Filtrats gewonnene vollkommen weiße Salzmasse färbte sich beim Glühen

Die von dem genannten Rückstande abfiltrirte, vollkommen neutral reagirende Lösung enthielt:

Natron, sehr viel
 Kalk, viel
 Magnesia, ziemlich viel
 Lithion, sehr geringe Spur
 Kali, etwas
 Chlor, sehr viel
 Brom, sehr geringe Spur
 Iod, ganz außerordentlich geringe Spur
 Schwefelsäure, ziemlich viel.

Außer diesen Bestandtheilen ließ sich noch in unter Zusatz von Salzsäure in einer Retorte eingedampftem Kochbrunnenwasser etwas Ammon nachweisen.

Die Vergleichung der Resultate meiner qualitativen Analyse mit den früheren Angaben übergehe ich hier, weil sich dieselbe unten bei Vergleichung der quantitativen Analysen von selbst ergibt.

Um eine deutliche Vorstellung von dem Gange zu geben, welchen ich bei der qualitativen Analyse der in Wasser unlöslichen Niederschläge einschlug, will ich die Analyse des Sinters näher beschreiben.

100 Gramm wurden mit verdünnter kalter Salzsäure behandelt, worin sich unter reichlicher Kohlensäure-Entwickelung beinahe Alles löste. Beim Abfiltriren der Lösung blieb nur ein geringer Rückstand von grau-bräunlicher Farbe. Beim Glühen einer Probe gab sich eine kleine Spur organischer Substanz darin zu erkennen. Der Rest wurde mit Natronlauge gekocht. Dieselbe löste Kieselsäure. — Der in Natronlauge unlösliche Rückstand wurde in einem Platintiegel mit reinem Schwefelsäurehydrat erwärmt, während im Tiegel ein kleines klares Glaspflitterchen und auf dem Tiegel ein mit Wachs bis auf eine kleine Stelle über-

in einer Glasröhre kaum irgend bemerklich, woraus folgt, daß die im Wasser vorkommenden Spuren organischer Materien unendlich gering und nicht größer sind, als sie in jedem Brunnenwasser vorkommen.

zogenes Uhrglas sich befand. Nach mehrstündigem gelindem Erwärmen zeigte sich weder das Glassplitterchen, noch die bloßgelegte Stelle des Uhrglases irgend angegriffen, woraus die Abwesenheit des Fluors sich ergab. — Der auf gleiche Weise gewonnene, aber nicht mit Natronlauge und Schwefelsäure behandelte Rückstand von anderen 100 Grm. Sinter wurde mit kohlen-saurem Natron geschmolzen. Die Masse gab beim Auskochen mit Wasser eine Lösung, in der ziemlich viel Kieselsäure und Spuren von Schwefelsäure enthalten waren. — Der in Wasser unlösliche Rückstand löste sich in Salzsäure. Die Lösung blieb, mit Schwefelwasserstoff versetzt, klar, verdünnte Schwefelsäure erzeugte einen sehr geringen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und Strontian (siehe unten), im Filtrat ließ sich mit Schwefelcyankalium etwas Eisenoxyd und mit Ammon etwas Thonerde nachweisen.

Ich gehe jetzt zur Behandlung der salzsauren Lösung des Sinters über, bemerke aber zuvor, daß sie kochend aus weiteren 100 Grm. Sinter bereitet worden war. — Die oben angeführten kalten Lösungen unternahm ich hauptsächlich, um etwaiges Fluorcalcium nicht mit zu lösen, und um den schwefelsauren Baryt und Strontian auch im Rückstand nachweisen zu können, denn die folgende Darstellung wird ergeben, daß bei Behandlung mit verdünnter kochender Salzsäure die geringen Spuren gelöst wurden. —

Die salzsaure Lösung wurde mit schwefligsaurem Natron reducirt, gekocht, bis der Ueberschuß der schwefligen Säure entwichen war, dann Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es entstand ein gelber Niederschlag. — Nach dem Auswaschen wurde derselbe mit ein wenig Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium behandelt, worin er sich theilweise löste. Die Lösung gab mit Salzsäure einen gelben Niederschlag, der mit Cyankalium und Soda im Kohlen-säurestrom reducirt einen deutlichen Arsenpiegel lieferte. Der Rest des Niederschlages, mit salpetersaurem und etwas kohlen-saurem Natron geschmolzen, lieferte eine Masse, welche sich in kaltem Wasser fast ganz löste und erst nach langem Stehen eine

Spur eines ungelösten Rückstandes zu erkennen gab. — Nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst, lieferte derselbe mit Schwefelwasserstoffwasser eine matt gelbliche Flüssigkeit, welche nach dem Erwärmen und längeren Stehen eine Spur von Zinnsulfid *) absetzte.

Der in Schwefelnatrium unlösliche Theil des ursprünglichen Schwefelwasserstoff-Niederschlags hatte eine fast weiße Farbe. Er wurde mit etwas Salpetersäure gekocht, worin er fast ganz unlöslich blieb. — Die Lösung wurde bis auf wenige Tropfen verdampft, Ammon zugesetzt bis schwach alkalisch, wodurch kein Niederschlag entstand, dann ein Tröpfchen Blutlaugensalzlösung, endlich etwas Essigsäure bis zu saurer Reaction zugesetzt. — Es entstand eine schwach braunrothe Färbung von Ferrocyan Kupfer **).

Der in Salpetersäure unlösliche Rückstand wurde durch Schwefelwasserstoff nicht verändert. Mit Wasser digerirt, gab er keinen schwefelsauren Kalk ab. — Er wurde jetzt mit etwas verdünnter Salzsäure anhaltend gekocht. Das Filtrat gab mit Chlorbaryum eine deutliche Trübung von schwefelsaurem Baryt, die mit Sicherheit auf die Anwesenheit von schwefelsaurem Stron-

*) Ich habe diese kleine Spur Zinnoryd, sowie kleine Spuren von Bleioryd, und sehr kleine von Wismuthoryd, welche ich einmal in den braunrothen Flocken, die aus den Sprudelbecken aufwirbelten, fand, deswegen oben nicht unter den Bestandtheilen des Kochbrunnenwassers oder Sinters aufgeführt, weil dieselben nach meinem Dafürhalten keine Bestandtheile des Kochbrunnenwassers sind, sondern den Röhren und Becken von, an vielen Stellen verlöthetem, verzinnem Eisenblech ihren Ursprung verdanken, die sich im Kochbrunnen befinden, und die im Laufe eines Jahres so oxydirt und zerfressen werden, daß eine stete Erneuerung derselben nothwendig ist. — Aber nicht bloß diese Betrachtung brachte mich zu der oben ausgesprochenen Ansicht, sondern vor Allem auch der Umstand, daß man in dem aus dem Kochbrunnen (von den Sprudelbecken) genommenen Sinter zuweilen metallische Blättchen findet, von denen z. B. eines 20 Milligramm wog, und aus Zinn, Blei und etwas Kupfer bestand.

**) Die Nachweisung des Kupfers gelingt am schnellsten und besten, wenn man den erst entstehenden Schwefelwasserstoffniederschlag mit Königswasser kocht, die Lösung eindampft, dann mit Ammon, Ferrocyankalium und Essigsäure versetzt, wie oben angegeben.

tian schließen ließ. — Der in Salzsäure unlösliche Rückstand wurde nun mit ein wenig kohlensaurem Natron geschmolzen und die Masse mit Wasser gekocht. In der Lösung ließ sich deutlich Schwefelsäure nachweisen. Der Rückstand löste sich unter Entwicklung von einigen Kohlen säurebläschen in ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure und diese Lösung gab mit Gypssolution sogleich einen deutlichen Niederschlag, woraus sich die Anwesenheit des Baryts mit Gewißheit ergab.

Die vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammon neutralisirt, dann mit Schwefelammonium gefällt, wodurch ein bedeutender schwarzer Niederschlag entstand. Derselbe wurde ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gekocht, mit reinem kohlen saurem Natron neutralisirt, dann mit völlig reiner (aus schwefelsaurem Kali und Barytkrystallen bereiteter) Kalilauge im Ueberschuß gekocht. In der Lösung ließ sich, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, mittelst molybdän sauren Ammons etwas Phosphorsäure, und, nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Kochen mit etwas chloresäurem Kali, mit Ammon etwas Thonerde nachweisen. — Der in Natronlauge unlösliche Rückstand, welcher größtentheils aus schwarzem Eisenoxyduloxyd bestand, ließ vor dem Löthrohr seinen Mangangehalt deutlich erkennen.

Die Nachweisung der übrigen Bestandtheile, des Kalks, der Magnesia, der Schwefelsäure u. s. w. geschah auf gewöhnliche Weise und bedarf daher besonderer Anführung nicht.

Wohl aber will ich noch der Verfahrensweisen erwähnen, vermittelt welcher ich darthat, daß das Arsen als Arsensäure und nicht, wie Bill und Figuier angegeben haben, als arsenige Säure, in dem Sinter enthalten ist, sowie, daß das Mangan als Drydul im Sinter vorkommt und nur an den der Luft ausgesetzt gewesenen Außenflächen als Dryd.

Um den erstgenannten Beweis zu führen, schlug ich zwei Wege ein. —

- a) 30 Grm. Sinter, von einem Sprudelbecken des Kochbrunnens abgenommen, wurden sehr fein zerrieben, dann mit

einer ziemlich großen Menge Kalilauge eine Stunde lang gekocht, wobei der unlösliche Antheil, in Folge der Bildung von Manganoryd, braun wurde. Die sehr concentrirte Lauge wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt.

- a. Ein Dritttheil des Filtrats wurde mit Salpetersäure mäßig sauer gemacht, und Silberlösung im Ueberschuß zugesetzt, wodurch Chlorsilber niederfiel. Nachdem dieses abfiltrirt war, setzte ich vorsichtig verdünntes Ammon zu, und erhielt dadurch einen so schön rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd, als man ihn nur mit reiner Arsensäure bekommen kann.
 - β. Das zweite Dritttheil des Filtrats wurde mit Salzsäure angesäuert, dann 20 Minuten lang ein ziemlich rascher Strom von Schwefelwasserstoff durchgeleitet, wodurch ein geringer schmutzig gelber Niederschlag entstand. Derselbe wurde abfiltrirt und auf's neue Schwefelwasserstoff in das Filtrat geleitet. Es schied sich nun im Laufe des Tages mehr und mehr rein gelbes Arsensulfid aus. Da jedoch auch der erst niedergefallene Niederschlag neben Schwefelzinn etwas Schwefelarsen enthielt, so leitete ich — als Gegenversuch — durch eine etwa gleich verdünnte mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Arsensäure in Wasser ebenfalls 20 Minuten lang Schwefelwasserstoff und überzeugte mich, daß auch aus dieser Flüssigkeit nach Ablauf der genannten Zeit schon eine merkliche Menge Arsensulfid niedergefallen war.
 - γ. Der Rest des Filtrats wurde mit sehr wenig verdünnter Kupfervitriollösung versetzt, dann anhaltend gekocht, es trat nicht die mindeste Reduktion des Oxyds zu Oxydul ein.
- b) 100 Grm. Sinter wurden in kalter verdünnter Salzsäure gelöst, und die filtrirte Lösung ohne Weiteres mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. — Der nach Verlauf mehrerer Stunden entstandene hellgelbe Niederschlag wurde ausgewaschen, dann mit kalter verdünnter Natronlauge behandelt.

Die Lösung wurde nun mit reinem basisch salpetersauren Wismothoxyd im Ueberschuß gekocht, dann filtrirt. Das Filtrat säuerte ich mit Salpetersäure an, setzte Silberlösung im Ueberschuß zu, filtrirte und erhielt nun bei vorsichtigem Zusatz von Ammon wiederum einen sehr deutlichen braunrothen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd.

Um den zweiten Beweis zu liefern, löste ich eine ziemliche Portion von der äußersten Schicht befreiten Sinters in Salzsäure unter Erhitzen, und leitete die sich entwickelnden Gase in Wasser. — Nachdem sich Alles gelöst hatte, prüfte ich das vorgeschlagene Wasser auf freies Chlor mittelst Stärkeküblers, der mit Jodkalium versetzt war. Es entstand nicht die mindeste Bläuung, somit hatte sich kein Chlor entwickelt und konnte kein Manganoxyd vorhanden gewesen sein. — Als derselbe Versuch mit Sinterstücken angestellt wurde, welche von der braunen äußersten Schicht nicht befreit waren, trat sehr deutliche Blaufärbung ein. Hieraus ergibt sich, daß das im Kochbrunnenwasser enthaltene doppelt kohlensaure Manganoxydul nicht wie das entsprechende Eisensalz durch den Sauerstoff der Luft zersetzt wird, sondern — ebenso wie die doppelt kohlensauren alkalischen Erden — durch das Entweichen der Kohlensäure, die das einfach kohlensaure Salz gelöst hält.

Was die Nachweisung der in Wasser löslichen Bestandtheile betrifft, so verweise ich in Bezug auf Lithion und Brom auf die unten bei der quantitativen Analyse zu machenden Angaben und spreche hier nur von der des Jods, welche mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden ist.

Die Menge desselben ist nämlich so gering, daß selbst sehr concentrirte Mutterlauge mit Stärkmehl und Chlornasser nicht die mindeste Reaction gibt. — Die Nachweisung gelang mir erst, als ich eine große Menge durch ganz gelindes Abdampfen gewonnener dünner Mutterlauge (von vielleicht 15 Pfd. Wasser), mit reiner Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt, zur Trockene verdampfte, den Rückstand mehrere Tage mit völlig reinem Weingeist von 88% digerirte, die Lösung wieder zur Trockene ver-

dampfte, den Rückstand wieder mit Weingeist auszog, dieß nochmals wiederholte und so endlich in Besitz weniger Tropfen wässriger Lösung gelangte, in der alles Zinnobermetall enthalten sein mußte. Aber auch diese Lösung gab mit Chlorpalladium erst nach mehreren Tagen einen erkennbaren Niederschlag; — als ich sie aber mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure und etwas Stärkekleister versetzte und dann mit einem dünnen Stäbchen ganz wenig sehr verdünntes Chlorwasser zufügte, entstand sogleich eine zwar sehr geringe, doch aber vollkommen deutlich wahrnehmbare Blaufärbung der Stärke.

C. Quantitative chemische Analyse.

I. Ausführung.

1. Bestimmung der Schwefelsäure.

Das Wasser wurde mit Salzsäure angeäuert, alsdann mit Chlorbaryum gefällt.

- a) 700 Grm. lieferten 0,1094 schwefelsauren Baryt, = Schwefelsäure 0,053711 p/m.
 b) 700 Grm. lieferten 0,1068 schwefelsauren Baryt, = Schwefelsäure 0,052436 p/m.

Mittel: 0,053073 p/m.

2. Bestimmung des Chlors und Broms zusammen.

Das Wasser wurde mit Salpetersäure angeäuert, sodann mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der durch Decantation ausgewaschene Niederschlag wurde in halbgeschmolzenem Zustande gewogen.

- a) 43,2759 Grm. lieferten 0,8169 Grm. Chlor- und Bromsilber = 18,877 p/m.
 b) 43,0825 Grm. lieferten 0,8145 Grm. = 18,905 p/m.

Mittel: 18,891 p/m.

3. Bestimmung des Broms und Chlors einzeln.

17535 Gramm Wasser wurden in einer Porzellanschale bei gelinder Hitze eingedampft. Der entstandene Niederschlag wurde abfil-

trirt. Das Filtrat wog 2270 Grm. — 500 Grm. dieser Mutterlauge, = 3862,3 Grm. Wasser, wurden mit salpetersaurem Silberoxyd partiell gefällt*), der Niederschlag auf's vollständigste ausgewaschen, geschmolzen und gewogen. Er betrug 3,5295 Grm. — Davon wurden 1,9820 Grm. in einem Strom von trockenem Chlorgas eine Stunde lang erhitzt unter häufigem Umschwenken. — Gewichtsabnahme 0,0037. Bei weiterem halbstündigen Schmelzen in Chlorgas änderte sich das Gewicht nicht im Mindesten. Daraus ergibt sich, daß 1000 Theile Wasser 0,003066 Grm. Brom enthalten, welche entsprechen 0,0072 Bromsilber.

18,891 Chlor- und Bromsilber — 0,0072 Bromsilber = 18,8838 Chlorsilber, entsprechend Chlor 4,6698 p/m.

4. Bestimmung der Kieselsäure.

Das mit Salzsäure angesäuerte Wasser wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufgenommen.

1600 Grm. Wasser lieferten Kieselsäure 0,0963 Grm., gleich 0,06020 p/m.

5) Bestimmung der Kohlensäure.

Ein Stechheber, welcher 218,1 Grm. Wasser von Quellentemperatur faßte, wurde in eine Flasche entleert, welche eine klare Mischung von Ammon und Chlorbaryumlösung enthielt. Der Niederschlag wurde bei 100° getrocknet und gewogen, alsdann in aliquoten Theilen sein Kohlensäuregehalt in dem von Will und mir angegebenen Apparat bestimmt.

218,1 Grm. Wasser lieferten 0,6525 Grm. Niederschlag.

218,1 " " " 0,6595 " "

Mittel: 0,6560 " "

Davon gaben

0,8162 Grm. Kohlensäure 0,1910 = 23,40 ‰.

0,7969 " " 0,1844 = 23,14 "

Mittel: 23,27 ‰.

Demnach enthalten 1000 Grm. Wasser 0,69991 Kohlensäure.

*) Vergl. Fehling, über die Bestimmung des Broms in Salzsoolen, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45 S. 269.

6. Bestimmung des Kalis, Natrons und Lithions.

a) 200,8 Grm. Wasser lieferten, nach Abscheidung der Schwefelsäure und der Magnesia durch Chlorbaryum und Barytwasser, und nach Ausfällung des Kalks und Baryts durch kohlensaures und oxalsaures Ammon, reine Chloralkalimetalle 1,412 Grm., gleich 7,03187 p/m.

b) Die Lösung eines wie in a erhaltenen Salzrückstandes von 600 Grm. Wasser lieferte, mit Platinchlorid eingedampft, 0,2820 Kaliumplatinchlorid, gleich 0,0861 Chlorkalium, gleich 0,1435 p/m.

100 Grm. der in 3 genannten Mutterlauge, gleich 772,46 Wasser, lieferten ferner, mit Platinchlorid eingedampft, metallisches Platin aus Kaliumplatinchlorid 0,1514 gleich 0,1144 Chlorkalium, gleich 0,1481 p/m.

Demnach Chlorkalium im Mittel: 0,1458 p/m.

gleich Kalium 0,0764779 p/m.

c) 500 Gramm der mehrgenannten Mutterlauge, gleich 3862,3 Grm. Wasser, lieferten, nach Fällung der Magnesia und des Kalks durch kohlensaures und kauftisches Natron und nachdem das Filtrat nochmals zur Trockne verdampft, und die wässerige Lösung des Rückstandes von dem geringen neu entstandenen Niederschlag abfiltrirt war, beim Eindampfen mit phosphorsaurem Natron 0,002 Grm. unlösliches, durch seine Schmelzbarkeit erkennbares phosphorsaures Natron-Lithion, entsprechend 0,000715 Chlorlithium, gleich 0,000185 p/m., gleich Lithium 0,000029.

d) Totalquantität des

Chlornatriums, Chlorkaliums und Chlorlithiums 7,031871

Chlorkalium 0,145800

Chlorlithium 0,000185

Summa 0,145985

also Chlornatrium 6,885886

7. Bestimmung des Ammons.

1740 Gramm frisch geschöpftes Wasser wurden unter Zusatz von einer geringen, gemessenen Menge verdünnter Salzsäure mit größter Sorgfalt in einer tubulirten Glasretorte bis auf einen kleinen Rest verdampft. Mitteltst eines Trichterrohres wurde alsdann eine gemessene Quantität frisch bereiteter Natronlauge zugegossen, und der Inhalt der mit dem Halse etwas aufwärts gerichteten Retorte so lange im Sieden erhalten, bis die Flüssigkeit fast völlig verdampft war. Die sämmtlichen entweichenden Dämpfe wurden in, mit einer gemessenen Quantität Salzsäure angesäuertem, Wasser aufgefangen, welches in einem mit Eis umgebenen Kolben enthalten war. Beim Abdampfen mit einer gemessenen Menge von Platinchloridlösung wurden erhalten 0,1273 Grm. Platinsalmiak. Bei einem Gegenversuche mit denselben Quantitäten von Salzsäure, Natronlauge und Platinchlorid wurden aus diesen Reagentien erhalten 0,0029 Grm. Platin aus Platinsalmiak, entsprechend 0,0061 Platinsalmiak, bleibt somit 0,1212 Platinsalmiak, welcher vom Chlorammonium des Wassers herrührte, = 0,02909 Chlorammonium, = 0,01672 p. m. = 0,009634 p. m. Ammonium.

9. Bestimmung des Eisens.

Die Trennung des Eisens von Kieselsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Thonerde und Manganorydul geschah nach der von mir neuerdings angegebenen Methode*).

17535 Gramm möglichst klar geschöpften Wassers wurden an der Quelle filtrirt. Es blieb hierbei ein hellröthlich-brauner geringer Niederschlag auf dem Filter, der hauptsächlich durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf das Wasser entstanden war und außerdem die Spuren der im Wasser suspendirten Stoffe enthielt. Auf die vollständige Analyse dieses Niederschlags komme ich unten zurück. Hier bemerke ich nur, daß darin 0,0282 Grm. reines Eisenoryd enthalten waren; während aus den beim

*) Journal für praktische Chemie Bd. 45. pag. 256.

Stehen und beim Eindampfen des Filtrats erhaltenen Niederschlägen weitere 0,0395 Grm. gewonnen wurden. Somit lieferte obige Wassermenge im Ganzen 0,0677 Grm. Da sich die außerordentlich geringe Quantität der im möglichst klar geschöpften Wasser suspendirten Stoffe, die nach meiner Ansicht hauptsächlich Eisenoxydverbindungen (Arsensaures, phosphorsaures, kiesel-saures Eisenoxyd) sind, unmöglich genau bestimmen läßt, so kommt man der Wahrheit am nächsten, wenn man die Gesamtquantität des erhaltenen Eisenoxyds = 0,00386 p/m. als Drydul betrachtet. Diefelbe entspricht 0,00347 p/m.

10. Bestimmung des Manganoxyduls.

Dasselbe wurde ebenfalls in den 17535 Grm. an der Quelle filtrirten Wassers bestimmt und zwar ging es vollständig in den Niederschlag über, welcher beim Abdampfen desselben entstand und dessen vollständige Analyse unten mitgetheilt ist.

Erhalten wurden 0,0070 Grm. Manganoxyduloxyd = 0,0004 p/m. = 0,00037 p/m. Manganoxydul.

11. Bestimmung der Thonerde.

Dieselbe fand sich in demselben Niederschlage wie das Manganoxydul. 17535 Grm. Wasser lieferten 0,0040 Grm. = 0,00023 p/m.

12. Bestimmung der Arsensäure.

- a. Flüssiger Sinter, wie er beim Auspuzen der Abzugskanäle des Kochbrunnens in Masse erhalten wird, wurde mit Wasser abgeschlämmt, so daß die leichtere flockigere Masse von dem schwereren kalkigeren Sinter getrennt wurde. Erstere wurde einer sorgfältigen Analyse unterworfen, deren Resultate unten mitgetheilt sind.

Erhalten wurden aus 75 Grm. des lufttrockenen Pulvers durch Behandlung der salzsauren Lösung mit schwefeliger Säure, dann mit Schwefelwasserstoff 1,9213 Grm. eines bei 100° getrockneten, schön gelben Niederschlages, welcher aus Schwefelarsen, Schwefel, schwefelsaurem Baryt und Strontian und einer unwägbaren Spur Schwefelkupfer

bestand. Durch Drydation von 0,2968 Grm. dieses Niederschlags mit rauchender Salpetersäure erhielt ich:

a) ungelöst gebliebenen schwefelsauren Baryt und Strontian	0,0190
b) ungelöst gebliebenen Schwefel	0,0138
c) schwefelsauren Baryt, durch Fällung der gebildeten Schwefelsäure gewonnen, 0,969 gleich Schwefel	0,1332
	Summa 0,1660

Somit sind in den 0,2968 Grm. gelben Niederschlags 0,1308 Grm. Arsen enthalten, woraus sich ergibt, daß in dem abgeschlämmten lufttrockenen Ocker 1,1288% oder 1,7365% Arsensäure enthalten sind. Da derselbe (siehe unten) 61,1% Eisenoryd enthält, so steht demnach Arsensäure zu Eisenoryd in dem Verhältniß wie 1 : 35,1.

β. 15,4585 Grm. festen von den Sprudelbecken im Kochbrunnen abgenommenen Sinters lieferten, nach Reduktion der salzsauren Lösung mit schwefligsaurem Natron, durch Fällung mit Schwefelwasserstoff, Behandeln des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Schwefelnatrium und Fällen der Lösung mit Salzsäure, 0,0405 Grm. schwefelhaltiges Schwefelarsen, in welchem — nach vorgenommener Analyse — 0,0283 Grm. Schwefel und 0,0122 Grm. Arsen enthalten waren. — Diese entsprechen 0,018714 Grm. Arsensäure, gleich 0,1210 in 100 Th. Sinter. — Da in demselben (siehe unten) 4,508% Eisenoryd enthalten sind, so verhält sich die Arsensäure zum Eisenoryd wie 1 : 37,3.

γ. 100 Grm. festen Sinters aus dem Abfluskanal nach der Rose lieferten 0,1540 Grm. Schwefelwasserstoff-Niederschlag, in welchem 0,0518 Grm. schwefelsaurer Baryt und Strontian und 0,0700 Schwefel, somit 0,0322 Grm. Arsen enthalten waren, entsprechend 0,0495 Arsensäure. — Da nun dieser Sinter 2,2225% Eisenoryd enthält, so ist das Verhältniß der Arsensäure zum Eisenoryd 1 : 45.

Nimmt man von den in α , β und γ gefundenen Verhältnissen das Mittel, so erhält man 1: 39,1. Betrachtet man dies Verhältniß als dasjenige, in welchem im Wasser die Arsensäure zum Eisenoryd steht, so erhält man demnach $\frac{0,00386}{39,1} = 0,000099$ p/m. Arsensäure.

13. Bestimmung der Phosphorsäure.

Während der beim Abfiltriren der oben genannten 17535 Grm. Wasser entstehende Niederschlag irgend bestimmbare Spuren von Phosphorsäure nicht enthielt, war in dem bei wochenlangem Stehen in verschlossener Flasche sich bildenden Niederschlage (siehe unten) eine geringe aber bestimmbare Quantität enthalten.

Erhalten wurden 0,0050 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, gleich 0,00317 Phosphorsäure, gleich 0,00018 p/m.

14) Controle der, nach Abscheidung der Kieselsäure, aus der salzsauren Lösung des Abdampfungsrückstandes durch Ammon fällbaren Bestandtheile.

1600 Grm. Wasser wurden, mit etwas Salzsäure versetzt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, die Lösung mit Ammon gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammon gefällt.

Erhalten wurden 0,0069 Grm. gleich 0,004312 p/m.

Nach 9 beträgt das Eisenoryd . .	0,003860
„ 11 „ die Thonerde . .	0,000230
„ 12 „ „ Arsensäure .	0,000099
„ 13 „ „ Phosphorsäure	<u>0,000180</u>

0,004369 p/m.

15. Bestimmung des kohlensauren Kalks.

800 Gramm Wasser wurden unter steter Erneuerung des verdampfenden eine Stunde lang gekocht, der entstehende Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Nach

Fällung des Eisenoryd's zc. durch Ammon, wurde der Kalk durch oxalsaures Ammon niedergeschlagen und nach dem Glühen als kohlen-saurer Kalk gewogen.

Erhalten wurden 0,3348 Grm. gleich 0,4185 p/m. kohlen-saurer Kalk, gleich 0,234360 Kalk.

16. Bestimmung des Kalks im gekochten Wasser.

Das nach 15 erhaltene, von dem beim Kochen entstandenen Niederschlage getrennte Filtrat lieferte, durch Fällung mit oxal-saurem Ammon nach Zusatz von Salmiak, und Glühen des Nie-derschlages 0,3928 Grm. kohlen-sauren Kalk, gleich 0,4910 p/m. gleich 0,27496 p/m. Kalk.

17. Bestimmung der kohlen-sauren Magnesia.

Das in 15 erhaltene, von Kalk befreite Filtrat wurde, nach geeignetem Eindampfen, zur Abscheidung der Magnesia mit phos-phorsaurem Natron und Ammon versetzt.

Erhalten 0,0110 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, gleich 0,00503 p/m. Magnesia.

18) Bestimmung der Magnesia im gekochten Wasser.

Das in 16 erhaltene, vom oxal-sauren Kalle getrennte Filtrat lieferte pyrophosphorsaure Magnesia 0,1930, gleich 0,07071 Mag-nesia, gleich 0,08839 p/m., gleich 0,05409 p/m. Magnesium.

19. Controle der Magnesia-Bestimmungen.

1600 Gramm Wasser lieferten, nach Abscheidung der Kiesel-säure, der durch Ammon fällbaren Bestandtheile und des Kalks, 0,4056 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia im Ganzen, gleich 0,1486 Magnesia, gleich 0,0928 p/m.

Nach 13 wurden erhalten in dem beim Kochen entstehenden Niederschlage 0,00503

Nach 14 in dem gekochten Wasser 0,08839

0,09342 p/m.

20. Bestimmung der festen Bestandtheile im Ganzen.

- a) 75,0365 Grm. Wasser lieferten, in einer Platinschale verdampft, 0,6394 Grm. bei 160° getrockneten Rückstand, gleich 8,5212 p/m.
- b) 43,5511 Grm. lieferten 0,3727 Grm. gleich 8,5577 p/m.
- c) 35,9454 Grm. lieferten, in einem großen Platintiegel im Wasserbad verdampft, nach andauerndem gelinden Glühen 0,2887 Grm. Rückstand, gleich 8,0316 p/m.

21. Bestimmung des Stickgases.

Ein Kolben, welcher 500 CC. Wasser faßte, wurde sammt einer damit verbundenen Gasleitungsröhre vollkommen mit frischem Kochbrunnenwasser gefüllt, die Röhre unter eine mit Quecksilber gefüllte und mit Quecksilber abgesperrte Meßröhre geleitet, dann das Wasser im Kolben eine Stunde im Kochen erhalten. — Nach Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge blieben 2 CC. Stickgas bei 20° C. und 748 — 147 gleich 601 MM. Quecksilberdruck. Dieselben entsprechen 1,61 CC. bei 760 MM. und der Temperatur der Quelle, somit sind in 1000 CC. Wasser 3,22 CC. Stickgas, oder in 1000 Grm. Wasser 0,0020 Grm. Stickgas enthalten.

II. Berechnung der quantitativen Analyse.

a) Schwefelsaurer Kalk.

Schwefelsäure ist vorhanden (nach 1.)	0,053073 p/m
diese bindet Kalk	0,037151 "
	0,090224
zu schwefelsaurem Kalk	0,090224

b) Brommagnesium.

Brom ist vorhanden (nach 3.)	0,003066 "
diese binden Magnesium	0,000484 "
	0,003550 "
zu Brommagnesium	0,003550 "

c) Chlorcalcium.

Kalk ist im gekochten Wasser (nach 16.)	0,27496	p/m.
davon ist gebunden an Schwefelsäure (nach a.)	0,03715	"
	<u>Rest</u>	0,23781
entsprechend Calcium	0,16986	"
welches bindet Chlor	0,30113	"
	<u>zu Chlorcalcium</u>	0,47099

d) Chlormagnesium.

Magnesium ist im gekochten Wasser (nach 18.)	0,05409	"
davon ist gebunden an Brom (nach b.)	0,00048	"
	<u>Rest</u>	0,05361
welche binden Chlor	0,15030	"
	<u>zu Chlormagnesium</u>	0,20391

e) Chlorcalcium.

Calcium ist vorhanden (nach 6b.)	0,076478	"
welches bindet Chlor	0,069322	"
	<u>zu Chlorcalcium</u>	0,145800

f) Chlorlithium.

Lithium ist vorhanden (nach 6 c.)	0,000029	"
welches bindet Chlor	0,000156	"
	<u>zu Chlorlithium</u>	0,000185

g) Chlorammonium.

Ammonium ist vorhanden (nach 7.)	0,005634	"
welches bindet Chlor	0,001086	"
	<u>zu Chlorammonium</u>	0,016720

h) Chlornatrium

Chlor ist vorhanden (nach 3.)	4,66980 p/m.
davon ist gebunden	
an Calcium (nach c.)	0,30113
„ Magnesium (nach d.)	0,15030
„ Kalium (nach e.)	0,06932
„ Lithium (nach f.)	0,00015
„ Ammonium (nach g.)	0,00109
<u>Summa</u>	<u>0,52199</u> „
Rest	4,14781 „
welche binden Natrium	<u>2,68784</u> „
zu Chlornatrium	6,83565 „

Beim Abziehen des Chlorkaliums und Chlorkaliums von den gesamteten Chloralkalimetallen wurde oben erhalten 6,885886 p/m.

i) Arsenfaurer Kalk.

Arsefäure ist zugegen (nach 12.)	0,000099 p/m.
dieselbe bindet Kalk	0,000049 „
zu arsefäurem Kalk ($As O_3, 2 Ca O$)	<u>0,000148</u>

k) Phosphorfaurer Kalk.

Phosphorfäure ist zugegen (nach 13.)	0,00018 p/m.
dieselbe bindet Kalk	<u>0,00021</u> „
zu phosphorfäurem Kalk ($PO_5, 3 Ca O$)	0,00039 „

l) Kohlenfaurer Kalk.

In dem beim Kochen entstehenden Niederschlage ist Kalk (nach 15.)	0,234360 p/m.
davon ist gebunden gewesen	
an Arsefäure	0,000049
„ Phosphorfäure	<u>0,000210</u>
<u>Summa</u>	<u>0,000259</u> „
Rest	0,234101 „

Transport: Rest	0,234101	p/m.
welcher bindet Kohlensäure	0,183935	"
zu kohlenstoffsaurem Kalk	0,418035	"

m) Kohlensäure Magnesia.

Zu dem beim Kochen entstehenden Niederschlage ist Magnesia (nach 17.)	0,00503	p/m.
welche bindet Kohlensäure	0,00536	"
zu kohlenstoffsaurer Magnesia	0,01039	"

n) Kohlensäures Eisenorydul.

Eisenorydul ist vorhanden (nach 9.)	0,00347	p/m.
dasselbe bindet Kohlensäure	0,00218	"
zu kohlenstoffsaurem Eisenorydul	0,00565	"

o) Kohlensäures Manganorydul.

Manganorydul ist vorhanden (nach 10.)	0,00037	"
dasselbe bindet Kohlensäure	0,00022	"
zu kohlenstoffsaurem Manganorydul	0,00059	"

p) Freie Kohlensäure.

Kohlensäure ist im Ganzen vorhanden (nach 5.)	0,69991	"
davon ist gebunden (zu neutralen Verbindungen, an Kalk (nach l)	0,18393	"
" Magnesia (nach m)	0,00536	"
" Eisenorydul (nach n)	0,00218	"
" Manganorydul (nach o)	0,00022	"

Summa 0,19169 "

Rest 0,50822 "

welche als freie Kohlensäure vorhanden und theilweise mit den neutralen kohlenstoffsauren Salzen zu doppelt kohlenstoffsauren vereinigt

ist. Da die Menge der auf letztere Art lose gebundenen Kohlen-
säure ebenfalls 0,19169 p/m. beträgt, so bleibt wirklich freie
Kohlensäure 0,31653.

q) Kieselsaure Thonerde.

Thonerde ist vorhanden (nach 11.)	0,00023 p/m.
dieselbe bindet Kieselsäure	0,00028 "
zu kieselaurer Thonerde	0,00051 "

welche entweder als durch Vermittelung eines Alkalis (als kiesel-
saurer Thonerdealkali) oder als durch die freie Kohlenensäure in
Lösung übergegangen, anzunehmen ist.

r) Freie Kieselsäure.

Kieselsäure ist vorhanden (nach 4)	0,06020 p/m.
davon ist gebunden an Thonerde (nach 9.)	0,00028 "
Rest	0,05992 "

Da diese Kieselsäure sich, wie oben nachgewiesen, fast ganz in
der Flüssigkeit befindet, die von dem beim Kochen entstehenden Nie-
derschlage abfiltrirt wird, und da sie sich aus dieser vollständig aus-
scheidet, wenn dieselbe zur Trockene verdampft und der Rückstand
mit Wasser aufgenommen wird, so ist dieselbe als freie Kiesel-
säure aufzuführen, welche bekanntlich als Hydrat in Wasser etwas
löslich ist.

s) Vergleichung des Chlorgehaltes der einzelnen Chlormetalle mit dem direkt gefundenen.

Nach 3 enthält das Wasser Chlor	4,6698 p/m.
die Chlormetalle mit Ausnahme des Chlorna- triums enthalten (nach h.)	0,52199
das direkt gefundene Chlornatrium enthält	4,17847
Summa	4,70046 "

1) Vergleichung des Gesammtrückstandes, den das Wasser beim Abdampfen und andauerndengelinden Glühen liefert, mit der Summe der einzelnen Bestandtheile.

Totalquantität der firen Bestandtheile nach dem Glühen (nach 20. c.) 8,0316

Die einzelnen Bestandtheile ergeben, unter Berücksichtigung der Veränderungen, welche sie beim Glühen erleiden:

Chlornatrium	6,83565
Chlorkalium	0,14580
Chlorlithium	0,00018
Chlorcalcium	0,47099
Chlormagnesium	0,20391
Brommagnesium	0,00355
Schwefelsaurer Kalk	0,09022
Kieselsäure	0,05992
Kalk	0,23410
Magnesia	0,00503
Eisenoxyd	0,00386
Manganoxyduloryd	0,00040
Phosphorsaurer Kalk	0,00039
Arsensäurer Kalk	0,00015
Kieselsaure Thonerde	0,00051

Summa 8,05466.

Der kleine Ueberschuß rührt von dem Umstand her, daß Chlor- und Brommagnesium beim Glühen an der Luft theilweise in Magnesia übergehen.

III. Zusammenstellung.

A. In 1000 Theilen Kochbrunnenwasser sind enthalten:

a) feste Bestandtheile.

a. In reinem Wasser lösliche:

Chlornatrium 6,83565

	Transport: 6,83565
Chlorkalium	0,14580
Chlorlithium	0,00018
Chlorammonium	0,01672
Chlorcalcium	0,47099
Chlormagnesium	0,20391
Brommagnesium	0,00355
Jodmagnesium unendliche kleine Spur	
Schwefelsaurer Kalk	0,09022
Kieselsäure	0,05992
Organische Substanzen, sehr ge- ringe Spuren	
	Summe 7,82694

β. In reinem Wasser unlösliche,
durch Vermittelung der Kohlen-
säure gelöste:

Kohlensaurer Kalk	0,41804
Kohlensaure Magnesia	0,01039
Kohlensaurer Baryt	} Spuren.
Kohlensaurer Strontian	
Kohlensaures Eisenorydul	0,00565
Kohlensaures Kupferoryd, un- endlich kleine Spur.	
Kohlensaures Manganorydul	0,00059
Phosphorsaurer Kalk	0,00039
Arsensäurer Kalk	0,00015
Kieselsäure Thonerde	0,00051
Organische Substanzen, Spuren	
	Summe 0,43572

Summe der festen Bestandtheile 8,26266

Transport: 8,26266

b) Gase.

Kohlensäure, welche mit den einfach kohlensauren Salzen zu doppeltkohlensauren verbunden ist	0,19169
Kohlensäure, wirklich freie	0,31653
Sogenannte freie Kohlensäure	0,50822
Stickgas	0,00200
	<hr/>
Summe der Gase	0,51022
	<hr/>
Summe aller Bestandtheile	8,77288

Auf Volumina berechnet beträgt die in 1000 Grm. Wasser enthaltene wirklich freie Kohlensäure 200,5 CC, die sogenannte freie, 322,4 CC., das Stickgas 3,22 CC. bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand. —

B. In einem Pfund Wasser, gleich 7680 Gran, sind enthalten Grane:

Chlornatrium	52,49779
Chlorkalium	1,11974
Chlorlithium	0,00138
Chlorammonium	0,12841
Chlorcalcium	3,61720
Chlormagnesium	1,56603
Brommagnesium	0,02726
Jodmagnesium (unendlich kleine Spur)	
Schwefelsaurer Kalk	0,69289
Kieselsäure	0,46018
Kohlensaurer Kalk	3,21055
Kohlensaure Magnesia	0,07979
Kohlensaurer Baryt, Spur.	
Kohlensaurer Strontian, Spur.	

 Transport: 63,40122

	Transport:	63,40122
Kohlensaures Eisenorydul	0,04339	
" " Manganorydul	0,00453	
" " Kupferoryd, unendlich kleine Spur.		
Phosphorsaurer Kalk	0,00299	
Arsensaurer Kalk	0,00115	
Kieselsaure Thonerde	0,00392	
Organische Substanzen, Spuren.		
Summe der festen Bestandtheile		63,45720
Kohlensäure, welche mit den einfach kohlen-sauren Salzen zu doppelt koh- len-sauren verbunden ist .	1,47218	
Wirklich freie	2,43095	
Sogenannte freie Kohlensäure	3,90313	
Stickgas	0,01540	
Summe der Gase		3,91853
Summe aller Bestandtheile .		67,37573

Die wirklich freie Kohlensäure beträgt im Pfund = 32 Cubikzoll, 6,416 Cubikzoll, die sogenannte freie Kohlensäure 10,317 Cubikzoll, das Stickgas 0,103 Cubikzoll bei Quelltemperatur und Normalbarometerstand.

IV. Analyse der Gase, welche sich aus dem Kochbrunnen entwickeln.

Die sich in reichlichster Menge aus dem Kochbrunnen entwickelnden Gase wurden in graduirten Cylindern aufgefangen, und diese mit Quecksilber gesperrt. Nach dem Erkalten wurde unter Beobachtung des Barometerstandes und der Temperatur abgelesen, dann festes Kalihydrat in den Cylinder gebracht, welches sich in der über dem Quecksilber noch vorhandenen geringen Menge Kochbrunnenwasser löste und die Kohlensäure absorbirte. Der von

Kalilauge unabforbirten Rückstand war Stickgas mit einer Spur Sauerstoff.

Erster Versuch. (16. November 1849.)

Der Meßcylinder enthielt anfangs 229 CC. Gase bei 15° C. und 750 M.M. Quecksilberhöhe, gleich 230 CC. von Quelltemperatur und 760 M.M. — Nach Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge blieben 48,5 CC. von 15° C. und 750 M.M. weniger 153 M.M. gleich 597 M.M. Quecksilber, welche entsprechen bei 70° C. und 760 M.M. 38,7 CC.

Zweiter Versuch. (25. Februar 1850.)

Der Meßcylinder enthielt anfangs 220 CC. Gase bei 12° C. und 746 M.M., gleich 220,5 CC. bei 70° C. und 760 M.M., es blieben unabforbirt 55 CC. bei 20° C. und 750—145 gleich 605 C.C., entsprechend 44,6 CC. bei 70° und 760 M.M.

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgende Zusammensetzung der Gase:

	I.	II.
Kohlensäure	16,8	20,2
Stickgas (mit einer Spur Sauerstoff)	83,2	79,8
	<hr/>	<hr/>
	100,0	100,0

V. Vergleichung der Resultate meiner Analyse mit den Resultaten früherer Analysen.

Da die chemische Analyse in einem Mineralwasser bei den löslichen Verbindungen, der Natur der Sache nach, nur die Basen und Säuren, die Metalle und Salzbildner, nicht aber die einzelnen Salze als solche, trennen und bestimmen kann, so werden diese — wie sich oben aus der Berechnung ergibt — nach gewissen Prinzipien, die sich auf die chemische Verwandtschaft und die Löslichkeitsverhältnisse gründen, gefunden. Da die genannten Prinzipien nicht zu allen Zeiten gleich waren, und nicht von allen Chemikern gleich angenommen werden, so kommt es nicht selten vor, daß aus ganz denselben analytischen Resulta-

ten verschiedene Zusammenstellungen gemacht werden, — so berechnen Manche die Schwefelsäure an Natron und das entsprechende Chlor an Calcium, während wir mit der Mehrzahl der Chemiker die Schwefelsäure zuerst an Kalk gebunden haben. Bei der ersten Darstellungsweise erscheint somit Glaubersalz, bei der zweiten schwefelsaurer Kalk als Bestandtheil. Es ist dies aber nicht etwa eine Eigenthümlichkeit der Mineralwasser, daß man nicht mit Gewißheit angeben kann, welche einzelnen Salze darin vorhanden sind, sondern die Mineralwasser verhalten sich in dieser Beziehung genau so, wie jede wässerige Lösung verschiedener Salze.

Wenn gleich nun durch diese verschiedene Berechnung die Namen einiger Salze sich ändern müssen, so liegt doch auf flacher Hand, daß sich dadurch weder ihre Gesamtmenge, noch die Quantitäten der einzelnen Basen und Säuren im mindesten ändern können.

Ich habe diese Bemerkungen hier vorausgeschickt, weil ich bei der unten folgenden Vergleichung meiner Resultate mit früheren, die letzteren in Bezug auf die anders zusammenberechneten Salze einer Umrechnung unterworfen habe, so daß alle Analysen vollkommen vergleichbar sind.

Ferner habe ich bei der Analyse von Fr. Lade (1847) den Gehalt von Chlornatrium aus der von demselben erhaltenen Chlormenge, nach Abzug des an Kalium, Calcium, Magnesium und Ammonium (letzteres wurde von Lade nicht quantitativ bestimmt, daher ich die von mir gefundene geringe Menge in Rechnung brachte) gebundenen berechnet, weil diese Methode jedenfalls die genauesten Resultate liefert, zumal früher die Chloralkalimetalle (weil man Kalk und zugesetzten Baryt nur durch kohlensaures Ammon fällt) meistens ein wenig zu hoch ausfielen, indem sie noch Spuren von Chlorbaryum und Chlorcalcium enthielten. Durch diese Aenderung in der Berechnung der Lade'schen Resultate ergeben sich 52,83049 Gran Kochsalz im Pfund, während seine Berechnung 53,22086 lieferte.

Ich gebe nunmehr zuerst eine Zusammenstellung der Analysen (Tab. I.) und werde alsdann einige Bemerkungen daran knüpfen.

Vergleicht man in der gegebenen Tabelle zunächst die Analyse von F. L a d e mit der meinigen, so bemerkt man eine Uebereinstimmung, wie sie kaum besser möglich wäre, wenn zu gleicher Zeit geschöpftes Wasser von einem und demselben Analytiker untersucht würde. — Die bedeutende Differenz bei Brommagnesium erklärt sich daraus, daß L a d e von der damals noch unbekanntem Fehling'schen Methode nicht Gebrauch machen konnte. — Die Differenz beim kohlsäuren Eisenoxydul ist zum Theil eine scheinbare, indem L a d e die Phosphorsäure, Arsensäure und Thonerde nicht quantitativ bestimmte, und somit von dem mit diesen gezogenen Eisenoxyd nicht abziehen konnte. — Vergleicht man das mit diesen verbundene Eisenoxyd, so erhielt L a d e 0,0054, während ich 0,0043 bekam, wobei es noch wahrscheinlich ist, daß bei ersterem ein kleiner Gehalt an Kieselsäure war, welche sich durch bloßes Abdampfen der salzsauren Lösung und Erhitzen des Rückstandes nur sehr schwer abscheiden läßt. —

Ich lege auf diese bedeutende Uebereinstimmung großes Gewicht, weil daraus mit Gewißheit hervorgeht, daß sich die Bestandtheile des Kochbrunnenwassers in qualitativer wie quantitativer Hinsicht wenigstens in kürzeren Fristen (im Lauf von 2 Jahren) nicht oder wenigstens nur sehr wenig verändern. —

Dieser Schluß würde, wenigstens was den Gehalt an Kochsalz und an fixem Rückstand betrifft, sich schon auf einen viel längeren Zeitraum erstrecken, wenn man mit den eben genannten neueren Analysen nur die von L a d e sen., die etwa 1820 angestellt wurde, in Vergleichung zöge, denn auch dessen Angaben stimmen mit dem jetzigen wirklichen Gehalte an Kochsalz und fixem Rückstand so gut überein, als es nach der von L a d e sen. angewendeten Methode nur erwartet werden kann.

Zu welchen Schlüssen führt aber die Vergleichung des jetzigen wirklichen Bestandes mit den Analysen von K a s t n e r und J u n g, welche in ganz wesentlichen und leicht bestimmbarern Substanzen weder unter sich (man vergleiche Chlorkalium, schwefelsauren Kalk, kohlsäuren Kalk) noch mit meiner Analyse und denen von L a d e (Water und Sohn) übereinstimmen?

Die Schlüsse liegen nah. Entweder hat sich das Kochbrunnenwasser seit jenen Analysen ganz bedeutend verändert und ist im Ganzen erheblich gehaltreicher geworden, (was jedoch eigentlich gar nicht angenommen werden kann, indem sich sein specifisches Gewicht gleich blieb), — oder es war auch zur Zeit jener Analysen schon so zusammengesetzt wie gegenwärtig, und die Analysen sind unrichtig.

Die Analyse von Figuiet und Mialhe*), welche nebst vielen anderen Analysen deutscher Mineralwasser von den genannten Herren bloß angestellt wurde, um darzuthun, daß sich die deutschen Mineralwasser durch französische vollkommen ersetzen ließen, stimmt, was die Gesamtsumme der fixen Bestandtheile betrifft, zwar mit meinem Resultate überein, ergibt aber bei Vergleichung mehrerer von den einzelnen Salzen bedeutende Differenzen. Am auffallendsten ist, daß die genannten Herren das in so großer Menge vorkommende Chlorcalcium völlig übersehen und offenbar in Gemeinschaft mit dem Chlornatrium gewogen haben. In der That, addirt man die Mengen beider Salze, wie sie meine Analyse ergibt, so erhält man 56,11499 Gran, während Figuiet und Mialhe für Chlornatrium 55,935000 angegeben haben. Schon diese eine offenbare Nachlässigkeit läßt schließen, daß die vorliegende Analyse nicht mit dem Aufwand von Zeit und Sorgfalt ausgeführt wurde, welcher bei einer so complicirten Untersuchung allein richtige Resultate verbürgt.

Was den Gehalt an Arsensäure betrifft, so ergibt sich aus den oben angeführten drei Analysen, daß auf ein Theil Arsensäure im (aus den Analysen der verschiedenen Sinter berechneten) Durchschnitt 39 Theile Eisenoxyd kommen, und daß somit in 1000 Grm. Wasser 0,000099 Grm. Arsensäure, oder im Pfund 0,00076 Gran enthalten sind. — Dieser Arsensäuregehalt ist geringer, als er sich aus der Angabe von Will**) berechnet, welcher jedoch nur eine Kochbrunnensinterprobe, und von dieser nur eine verhältniß-

*) Journal de Pharmacie et de Chimie, troisième série, XIII. 401.

**) Annal. der Chem. und Pharmacie 61. p. 204.

mäßig geringe Menge, zu untersuchen Gelegenheit hatte. In dieser fand er 5,26% Eisenoryd und 0,17% Arsen, entsprechend 0,26% Arsensäure. Aus diesen Zahlen folgt ein Verhältniß von Arsensäure zu Eisenoryd wie 1 : 20, und somit ein Gehalt an Arsensäure von 0,000193 Grm. in 1000 Grm. Wasser oder von 0,00148 Gran im Pfund. — Nach Figuier*), dessen analytisches Verfahren nicht näher angegeben ist, enthält das Kochbrunnenwasser in 1000 Grm. 0,00045 Arsenige Säure, welche 0,00052 Arsensäure entspricht, demnach würde ein Pfund 0,00399 Gran Arsensäure enthalten. Nach Will wäre demnach der Arsensäuregehalt 2 Mal und nach Figuier sogar 5 Mal so groß, als ich ihn fand.

Was die aus dem Kochbrunnenwasser aufsteigenden Gase anbelangt, so sind sämmtliche Analytiker mit mir der Meinung, daß das Verhältniß der Kohlensäure zum Stickgas kein constantes sei.

Ich stelle in folgender Uebersicht das darüber Bekannte zusammen.

Die Zahlen beziehen sich auf Volumina.

	Fresenius.	Fr. Labc.	Kastner.	U Gmelin und Labc sen.	
	1850.	1849.	1847.	1822.	
Stickgas	20,2	16,8	13,07	46	17,7
Kohlensäure	79,8	83,2	86,50	54	82,3
Sauerstoff	Spur	Spur	0,43	--	—
	100,0	100,0	100,00	100	100,0

D. Veränderungen, welche das Kochbrunnenwasser an der Luft erleidet.

Die Veränderungen, welche das Kochbrunnenwasser an der Luft erleidet, rühren hauptsächlich von 2 Ursachen her, nämlich erstens von dem oxydirenden Einfluß des Sauerstoffes der Luft,

*) Pharmac. Centralbl. 1846. p. 909.

welcher sich bei der hohen Temperatur des Wassers außerordentlich rasch geltend macht, und zweitens von dem Entweichen der Kohlensäure und der damit zusammenhängenden Zersetzung der doppelt kohlensauren Salze.

Ich studirte diese Veränderungen zunächst am Wasser, sodann an in verschiedener Entfernung von der Quelle abgelagerten Sintern.

Erste Versuchsreihe.

17535 Gramm Wasser wurden möglichst klar aus den Sprudeln geschöpft und an der Quelle durch rasch filtrirendes schwedisches Papier filtrirt. Der Niederschlag auf dem Filter war gering, von rothbrauner Farbe. Er enthielt erstens die sehr kleine Menge der im Wasser suspendirten Stoffe, zweitens und hauptsächlich aber die bei der ersten Einwirkung der Luft sich niederschlagenden Substanzen. Ich nenne diesen Niederschlag a.

Das klare Filtrat blieb 3 Wochen in verschlossener, nicht ganz voll gefüllter Flasche stehen und war somit neuerdings dem oxydirenden Einfluß des namentlich während des Filtrirens absorbirten Sauerstoffs ausgesetzt. Es bildete sich wiederum ein rothbrauner geringer Niederschlag, den ich b nenne.

Das filtrirte Wasser wurde nunmehr in einer großen Porzellananschale (bei größter Reinlichkeit) über Spiritusflammen erhitzt und langsam eingedampft, bis auf etwa $\frac{1}{8}$. Es entstand ein sehr bedeutender weißer Niederschlag, in welchem nur Eisen, Mangan, Thonerde, Phosphorsäure und Kieselsäure bestimmt wurden, da sich die Menge des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Bittererde aus der obigen Wasseranalyse schon ergibt, und die Quantität des Gypses ganz von dem Grade des Verdampfens, nicht aber von dem Entweichen der Kohlensäure abhängig ist.

Da die Art der Analyse nichts wesentlich Neues darbietet, so umgehe ich die specielle Ausführung der einzelnen Zahlenresultate hier und bemerke nur, daß die Trennung des Eisens, der Thonerde, Kieselsäure und Phosphorsäure nach der von mir oben angegebenen Methode geschah.

Auf 1000 Theile Wasser berechnet, lassen sich nun die sämtlichen Bestandtheile des Kochbrunnenwassers, nach den hier und oben gewonnenen Resultaten, in der Art darstellen, wie sie sich aus dem Wasser unter dem zweifachen Einfluß der Luft umsetzen und abscheiden. Ich sage umsetzen, denn die Phosphorsäure und Arsen Säure, welche ich im Wasser als an Kalk gebunden betrachte, treten sofort an Eisenoryd, sowie dieses unter dem Einfluß des Sauerstoffs aus dem doppeltkohlen sauren Eisenorydul entsteht, wogegen sich andererseits kohlen saurer Kalk erzeugt. (Tab. II.)

Zweite Versuchsreihe.

Untersuchung der Kochbrunnensinter.

Um am Sinter die Einwirkung der Luft auf das Kochbrunnenwasser studiren zu können, galt es vor Allem, solche Arten zur Untersuchung auszuwählen und zu vergleichen, welche unter verschiedenen Verhältnissen entstanden waren.

Diesen Gesichtspunkt im Auge behaltend, wählte ich zur Analyse:

- a) Den abgeschlammten leichteren Theil schlammigen Sinters aus einem Abflußcanal, der offenbar die Bestandtheile enthalten mußte, die vorzugsweise durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf das Kochbrunnenwasser niederfallen und der mit den braunen Flocken im Wesentlichen übereinkommt, welche beim Umrühren in den Sprudelbecken aufwirbeln und manchmal im geschöpften Wasser in Menge herumschwimmen.
- b) Sinter, der sich an den Sprudelbecken im Kochbrunnenbassin abgesetzt hatte. Derselbe stellte traubige Massen von kry stallinischer Struktur und grau-röthlich-brauner Farbe dar.
- c) Sinter, welcher in trockenem Zustand aus dem nach der Rose führenden Abflußcanal entnommen war, siehe oben.

Der Sinter a wurde von meinem früheren Assistenten, Herrn Dr. List, untersucht, (den schwefelsauren Baryt und Strontian, sowie die in der Uebersicht angegebene Arsen Säure habe ich

selbst bestimmt), den Sinter b analysirte Herr R. Wildenstein in meinem Laboratorium.

Die Analysen sind sämmtlich mit der größten Sorgfalt ausgeführt. Da die Methoden mit den oben beschriebenen übereinkommen, gebe ich hier nur die Resultate.

In hundert Gewichtstheilen lufttrockenen Sinters sind enthalten:

	Abgeschlämmter Sinter.		Wirklicher Sinter.	
	a.	b.	c.	
Kohlensaurer Kalk	13,663 .	90,7364 .	94,3390	
Kohlensaure Magnesia	Spur .	0,4969 .	0,6760	
Schwefelsaurer Kalk	" .	0,0134 .	0,1860	
Schwefelsaurer Baryt und Strontian	0,164 .	Spur .	0,0518	
Eisenoxyd	61,103 } .	4,8836 .	2,2225	
Kohlensaures Manganoxydul	Spur } .	etwas .	0,2647	
Kupferoxyd	Spur .	Spur .	Spur	
Thonerde	" .	" .	"	
Arsensäure	1,736 *)	0,1210 .	0,0495	
Phosphorsäure	0,075 .	Spur .	Spur	
Kieselsäure	10,447 .	1,1712 .	0,4530	
Kieselsaurer Kalk	3,346 .	— .	—	
Organische Substanzen	Spur .	Spur .	Spur	
Lösliche Salze	" .	" .	"	
Wasser, nicht bestimmte Stoffe und Verlust	9,466 .	2,5775 .	1,7575	
	100,000 .	100,0000 .	100,0000	

Vergleicht man diese Uebersicht mit der oben gegebenen, welche die Niederschläge aus dem Wasser umfaßt, so sieht man die aus letzterer folgenden Schlüsse vollkommen bestätigt.

Erst schlägt sich nämlich, aus der Zersetzung des doppelt kohlensauren Eisenoxyduls hervorgehendes, Eisenoxyd (theils verbunden

*) Herr Dr. List fand 1,871 % Arsensäure, wobei aber der dem Schwefelarsen beigemengte schwefelsaure Baryt und Strontian unberücksichtigt blieb.

mit Kieselsäure, Phosphorsäure und Arsensäure, größtentheils aber mit Hydratwasser) nieder, während die Bicarbonate des Manganoxyduls, Kalks und der Magnesia sich erst später zersetzen. Daher sehen wir den Sinter in dem Maße an Eisenoxyd, Arsensäure, Kieselsäure und Phosphorsäure abnehmen und an kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Manganoxydul, sowie auch an schwefelsaurem Kalk, zunehmen, in welchem er sich weiter von der Quelle abgelagert hat.

Vergleicht man mit den gegebenen Analysen des Badefinters die von Jung 1839 gelieferte, nach welcher derselbe folgende Bestandtheile enthält:

Kieselsäure	14,55
Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd	3,13
Thonerde	7,21
Kohlensauren Kalk	60,10
Schwefelsauren Kalk	15,01
Fluorkalium, Spuren	

100,00

so erkennt man auf den ersten Blick, daß hier wieder die schon oben aufgestellte Alternative Platz greifend ist; d. h. entweder lieferte der Kochbrunnen früher einen ganz andern (an Thonerde und Gyps sehr reichen) Sinter als jetzt, oder ist die Jung'sche Analyse unrichtig. Aus dem von Jung angegebenen Eisengehalte würde folgen, daß sein Sinter in obiger Reihenfolge zwischen b und c zu setzen wäre.

E. Kurze Zusammenstellung der allgemeiner interessanter Resultate.

- 1) Die Temperatur des Kochbrunnens ist constant.
- 2) Das specifische Gewicht des Kochbrunnenwassers blieb sich seit dem Jahre 1820 (von früherer Zeit fehlen genaue Bestimmungen) gleich, wenigstens sind die beobachteten Differenzen so gering, daß sie Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden können.

- 3) Der Gehalt des Kochbrunnenwassers an Salzen, und das Verhältniß derselben zu einander, blieb sich in den letzten 2 bis 3 Jahren mit Gewißheit gleich, oder zeigte doch nur ganz unbedeutende Schwankungen.
- 4) Die von Dr. Friz Lade 1847 gelieferte Analyse und die Angaben von Lade sen. aus dem Jahre 1820 stimmen mit meiner Analyse sehr gut überein, während die Kastner'schen Analysen aus den Jahren 1822 und 1838, und die des Herrn Jung von 1839 unter einander in wesentlichen Bestandtheilen nicht übereinstimmen und von meiner Analyse sehr bedeutend abweichen, in Verhältniß und Menge der Bestandtheile. Daraus folgt, entweder: daß die Zusammensetzung des Kochbrunnenwassers von 1822 bis 1839 eine andere gewesen ist, als vorher und nachher, (was mit dem Umstande nicht vereinbar ist, daß sich das spec. Gewicht des Wassers stets gleich blieb) oder: daß die Kastner'schen Analysen und die von Jung unrichtig sind.
- 5) Beim Erkalten in einer verschlossenen Flasche, setzt das Wasser eine nur sehr geringe Menge von Bestandtheilen ab und diese nicht in Folge des Erkaltens, sondern durch die Einwirkung der Luft, namentlich ihres Sauerstoffs. — Die Menge des so entstehenden Niederschlages beträgt nur 0,091 % aller festen Bestandtheile, — oder aus einem Pfunde Wasser schlagen sich nur 0,058 Gran nieder. — Es ist daher die Meinung derer ganz unhaltbar, welche glauben, die im Gehalte verschiedenen Quellen Wiesbadens würden sich im Gehalte gleich, wenn sie zu gleichem Grade erkalteten, indem die an Bestandtheilen reicheren den Ueberschuß beim Erkalten absetzen.
- 6) Die Angabe Kastners, daß das Kochbrunnenwasser eine ziemlich bedeutende Menge löslicher organischer Materien (organisches Extract) enthalte, ist — wenigstens für den Kochbrunnen in seinem jetzigen Zustande — unrichtig, und damit fallen alle auf diese Angabe gegründeten Theorien.

- 7) Das Kochbrunnenwasser verändert sich an der Luft rasch, zuerst fällt vorzugsweise Eisenorydhydrat, kiesel-saures, phosphor-saures und arsen-saures Eisenoryd nieder, während sich die kohlen-sauren alkalischen Erden und das kohlen-saure Manganorydul erst später niederschlagen; daher ist auch der sich absetzende Sinter um so reicher an ersteren, je näher an der Quelle er sich abgelagert hat.
- 8) Der Kochbrunnensinter ist, man mag ihn nehmen, von welcher Stelle man will, ganz anders zusammengesetzt, als *Kastner* und *Jung* angegeben haben, namentlich kommt darin nur sehr wenig Thonerde vor, während der Sinter nach *Kastner* gegen $\frac{1}{3}$ Thon-Kieselerde und nach *Jung* 7,2 % Thonerde enthalten soll.
- 9) Das Arsen ist, wie ich bewiesen habe, als Arsensäure und nicht als arsenige Säure — wie bisher angegeben worden war — vorhanden. Die Quantität desselben ist viel geringer als man früher annahm. Um 1 Gran Arsensäure in Form von Kochbrunnenwasser zu genießen, ist es erforderlich 1316 Pfund oder 439 Maß desselben zu trinken. — Da sich der geringe Arsensäuregehalt bei Berührung mit Luft sehr rasch als arsen-saures Eisenoryd niederschlägt, so ist bei in Bädewannen erkaltetem Wasser schwerlich mehr auch nur eine Spur Arsensäure in Lösung.
-

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1850

Band/Volume: [6](#)

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

Artikel/Article: [Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau 145-188](#)