

Chemische Untersuchung der Schwefelquelle in Luhatschowitz.

Von C. F. Eichleiter und O. Hackl.

Auf Ersuchen der Badedirektion Luhatschowitz wurde eine Analyse der dortigen Schwefelquelle durchgeführt. Zur Probenahme begab sich Hackl im Juni 1913 an Ort und Stelle. Die Quelle, eine Vereinigung von vier kleineren Quellen, ist zirka 300 *m* vom Kurplatz entfernt und war schon längere Zeit bekannt. Nach Mitteilung der Badedirektion wurde sie vor 30—40 Jahren zum erstenmal in 3 *m* Tiefe mit Steinen gefaßt. Im Jahre 1912 erfolgte eine Neufassung, welche die Ergiebigkeit bedeutend erhöhte. Der Schacht ist jetzt 10 *m* tief, die oberen 5 *m* sind mit Beton eingefaßt, die unteren mit gebrannten Ziegeln. Bei normalem Wasserstand steigen keine Gasblasen auf, sondern erst bei bedeutender Senkung des Wasserspiegels durch starkes, rasches Abspumpen. Die Temperatur des Wassers betrug am 10. Juni 1913 Nachmittag 9·2° C, am 11. Juni 1913 um 11 Uhr Vormittag bei 17·8° C Lufttemperatur im Schatten und 734·2 *mm* Barometerstand gleichfalls 9·2° C. Nach Angabe der Badedirektion ist dieselbe sehr konstant, die Ergiebigkeit jedoch variabel, und zwar durchschnittlich 0·57 *l* pro Sekunde (= 492·5 *hl* in 24 Stunden). Drei frühere Analysen von Stránský (Brünn) stammen aus den Jahren 1911 und 1913 und wird über dieselben weiter unten berichtet. Das frische Wasser zeigt sehr geringe weißliche Trübung und riecht sehr deutlich nach Schwefelwasserstoff. In einem verstopften Kolben trat mit ammoniakalischem Bleiazetatpapier erst nach einer Viertelstunde schwache H_2S -Reaktion ein, nach dem Ansäuern des Wassers mit HCl aber binnen wenigen Sekunden ziemlich stark.

Was die Vorbereitungen zur Analyse betrifft, so ist zu erwähnen, daß am 10. Juni 1913 außer der großen Wasserprobe in Mineralwasserflaschen (zur Probenahme mit der Fresenius'schen Füllvorrichtung versehen) und einem großen Glasballon auch die notwendigen kleineren Proben genommen wurden; und zwar zur Bestimmung der Gesamtkohlensäure drei Kolben, in welchen sich kohlensäurefreies Calciumhydroxyd und Chlorcalcium befand, mittels der Fresenius'schen Vorrichtung mit Wasser gefüllt und hierauf mit Kautschukstopfen und Bindfaden verschlossen wurden; zur Gesamt- H_2S - und genauen Schwefelsäurebestimmung zwei Kolben, in welchen sich Cadmiumchlorid befand, wie vorher mit Wasser gefüllt und verschlossen wurden; und

ferner zur Bestimmung von Thiosulfat ein Kolben, in dem sich Cadmiumnitrat befand (um bei der Fällung mit Silbernitrat möglichst wenig *Ag Cl* zu bekommen), ebenso gefüllt und verschlossen wurde. Alle Kolben wurden knapp vor der Fällung samt Reagenzien und Kautschukstopfen gewogen und knapp nach der Fällung (ohne Bindfaden) wieder. Am 11. Juni wurde die Probenahme frei entströmender Gase versucht, doch auch nach lange fortgesetztem intensivem Pumpen und sehr bedeutender Erniedrigung des Wasserspiegels stiegen die Blasen nur sehr vereinzelt und an sehr verschiedenen Stellen auf, so daß auch mit Hilfe einer Leiter die nötige Menge nicht zu bekommen war. Hierbei hat sich übrigens auch das verwendete Bunsen'sche Gassammelröhrchen mit Auffangtrichter sehr wenig bewährt, denn wenn, wie es leider gewöhnlich der Fall ist, das Gas im Trichter oder in der Verengung der Röhre zurückgehalten wird, dann hilft auch meistens das empfohlene Klopfen auf eine harte Unterlage sehr wenig oder gar nicht. Hackl hat deshalb eine neue Vorrichtung konstruiert, die sich bereits bestens bewährt hat und bei Gelegenheit publiziert werden soll.

Die Bestimmungen von *Cl + Br + J*, *SiO₂*, *Al*, *Ca + Sr + Ba*, *Mg*, *K*, *Na*, *P₂O₅* und *NH₄* stammen von Eichleiter, alles Uebrige wie auch Ausarbeitung und kritische Stellungnahme wurde von Hackl durchgeführt. Und nun zu den angewendeten Analysenverfahren:

Die Gesamt-Kohlensäurebestimmung wurde an der Quelle vorbereitet und mit einem etwas modifizierten Fresenius-Classen-Apparat ausgeführt, durch Austreiben und Absorption des *CO₂* in Natronkalk nach vorheriger Bindung des *H₂S* an Kupfervitriol-Bimsstein.

Der Gesamt-Schwefelwasserstoff wurde durch Filtrieren des an der Quelle gefällten Schwefelcadmiums, Oxydation mit Bromsalzsäure, Abdampfen und Fällung mit Chlorbaryum in schwach salzsaurer Lösung bestimmt.

Auf Thiosulfat wurde im Filtrat vom *CdS* durch Fällung mit Silbernitrat und Lösen des Chlorsilbers in Ammoniak geprüft.

SO₄ konnte, da Thiosulfat nur in Spuren vorhanden war, nach dem Filtrieren des *CdS* im Filtrat, ohne Kochen mit *HCl* im *CO₂*-Strom, nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Fällung mit Chlorbaryum bestimmt werden.

Cl + Br + J wurde nach Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., 2. Band, pag. 207, bestimmt.

SiO₂, *Al*, *Ca + Sr + Ba* und *Mg* wurden nach dem gewöhnlichen Verfahren in einer Portion bestimmt, jedoch jede Fällung zweimal nacheinander ausgeführt; *Al* wurde von *Fe* durch Kalilauge getrennt.

K und *Na* wurden durch Abscheidung der Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum, Trennung von den anderen Basen mittelst Baryumhydroxyd und Abscheidung des *Ba* durch Ammonkarbonat als Chloride bestimmt und mittelst Platinchlorid getrennt.

Auf *P₂O₅* wurde nach Fresenius, Quant. Analyse, 2. Band, pag. 218, geprüft.

NH₄ ist nach Fresenius, pag. 219, 1. Verfahren, bestimmt worden.

Auf Arsen wurde durch Eindampfen von $1\frac{1}{2}$ l unter Sodazusatz, Filtrieren und Ausführen der Bettendorfschen Reaktion mit dem Filtrat geprüft; dieselbe fiel negativ aus. Einleiten von H_2S in die schwach salzsaure Lösung gab nicht die geringste Fällung. Eine Parallelprobe mit $1\text{ mg } As_2O_3$ in gleicher Flüssigkeitsmenge ergab jedoch sehr deutliche Fällung. Eventuell vorhandenes *As* mußte deshalb weit unter dieser Menge sein, weshalb darauf auch noch in einer sehr großen Wassermenge geprüft wurde, siehe weiter unten.

Auf Blei wurde nach dem Verfahren von Frerichs (Lunge-Berl, chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., 2. Band, pag. 275) mit Hilfe von Watte geprüft. In 1 l war keine Spur nachweisbar.

Zum Eisennachweis wurden 100 cm^3 Wasser aus frisch geöffneten, vollgefüllter Flasche mit einigen Tropfen Ammoniak und frischem H_2S -Wasser versetzt; es entstand deutliche Bräunung, welche durch Essigsäurezusatz völlig verschwand, also nicht von *Pb* oder *Cu* herrührte. Die Bestimmung erfolgte in Anbetracht der geringen Menge durch kolorimetrische Titration: 500 g Wasser wurden in einem hohen Becherglas auf Filtrierpapierunterlage mit 5 cm^3 H_2S -Wasser und zwei Tropfen Ammoniak versetzt. In einem zweiten gleichen Becherglas wurde in 500 g destilliertes Wasser, ebenfalls mit 5 cm^3 H_2S -Wasser und 2 Tropfen Ammoniak versetzt, aus einer Bürette tropfenweise eine Lösung von 0.0700 g Mohr'schem Salz in 100 cm^3 Wasser (mit 1 Tropfen Schwefelsäure und etwas H_2S -Wasser versetzt; $1\text{ cm}^3 = 0.1\text{ mg Fe}$) bis zum gleichen Farbton zugegeben.

Mangan wurde durch Verdampfen von 100 cm^3 Wasser mit Salpetersäure, Abdampfen mit HNO_3 , Aufnehmen mit verdünnter Salpetersäure und Kochen mit Bleisuperoxyd nachgewiesen. Die Bestimmung erfolgte kolorimetrisch durch Eindampfen von 500 g Wasser mit Salpetersäure, zweimaliges Abdampfen mit HNO_3 , Lösen in Salpetersäure, Kochen mit Bleisuperoxyd und Filtrieren durch Asbest; in ein gleiches Volumen verdünnter Salpetersäure wurde aus einer Bürette tropfenweise eine Lösung von $0.0288\text{ g } KMnO_4$ in $100\text{ cm}^3 H_2O$ ($1\text{ cm}^3 = 0.1\text{ mg Mn}$) gegeben, bis der gleiche Farbton erreicht war.

Auf Salpetersäure wurde mit Brucin und Schwefelsäure geprüft; ergab nur Spuren.

Auf salpetrige Säure wurde ebenfalls mit Brucin und Schwefelsäure geprüft; da keine Reaktion eintrat, wurde nach Abscheidung des Eisens mit Jodkalium und Stärke geprüft, und weil auch hierbei keine Reaktion erhalten wurde, auch noch mit Metaphenylen-diamin, wodurch die Abwesenheit von NO_2 sichergestellt wurde.

Die organischen Substanzen wurden nach Kubel durch Oxydation in saurer Lösung bestimmt.

Fluor, Lithium, Cäsium, Rubidium und Thallium wurden in 20 l bestimmt, beziehungsweise nachgewiesen. Diese Menge wurde auf zirka 300 cm^3 eingedampft (Sodazusatz war nicht notwendig, weil alkalische Reaktion vorhanden war und bestehen blieb), dann wurde, um alles Fluor in den Niederschlag zu bekommen, nach Casares Chlorcalcium zugesetzt und gekocht, hierauf filtriert und mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene Filtrat diente zur Lithiumbestimmung. Der alles Fluor enthaltende Niederschlag wurde mit

verdünnter Essigsäure behandelt, zur Trockne abgedampft, mit Wasser aufgenommen, filtriert und gewaschen. Der verbliebene Rückstand wurde verascht, mit Kalium-Natrium-Karbonat verrieben und bei niedriger Temperatur im Platintiegel aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, filtriert, die Lösung auf dem Wasserbad mit Ammonkarbonat erwärmt, filtriert, zur Trockne verdampft und mit Wasser aufgenommen; hierauf etwas Natriumkarbonat und eine Lösung von Zinkoxyd in Ammonchlorid und Ammoniak hinzugefügt und verdampft bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs, filtriert, das Filtrat mit Chlorcalcium gekocht, filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, den Niederschlag im Platintiegel geglüht, mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, den Rückstand mit Wasser gewaschen, geglüht und das Calciumfluorid gewogen und mikrochemisch identifiziert.

Zur Lithiumbestimmung wurde das entsprechende Filtrat samt Waschwasser zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, filtriert, das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert, stark konzentriert und mit Platinchlorid und Alkohol gefällt, wobei durch mikrochemische Verfolgung der Ausfällung der Alkohol- und Wasserzusatz geregelt wurde; hierauf mit verdünntem Alkohol gewaschen und den Niederschlag zur Prüfung auf Cäsium, Rubidium und Thallium verwendet, siehe unten. Aus der das Lithium enthaltenden Lösung wurde der Alkohol verjagt und dann das Platin durch Einleiten von Wasserstoff auf dem Wasserbad ausgefällt; das Filtrat wurde mit Barytwasser gekocht und eingeeengt, nach dem Filtrieren die Lösung mit Ammoniak und Ammonkarbonat erwärmt, hierauf wieder filtriert, Filtrat und Waschwasser in einer Platinschale verdampft und die Ammonsalze abgeraucht. Der Rückstand wurde wiederholt mit Äther-Alkohol ausgezogen, die Lösung im Wasserbad verdampft, mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak und Ammonkarbonat erwärmt, die erhaltene minimale Fällung abfiltriert, das Filtrat eingedampft, mit Salzsäure abgedampft und schwach erhitzt. Der erhaltene Rückstand wurde nochmals mit Äther-Alkohol extrahiert, filtriert, die Lösung verdampft, in etwas Wasser gelöst; mit wenig Schwefelsäure versetzt, eingedampft, der Schwefelsäureüberschuß abgeraucht, schwach geglüht und das *Li* als Li_2SO_4 gewogen und mikrochemisch identifiziert.

Zur Prüfung auf *Cs*, *Rb*, *Tl* wurde der oben erhaltene Kaliumplatinchlorid-Niederschlag wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht, der Rückstand schwach geglüht, mit Wasser aufgenommen und das Platin abfiltriert; das eingeeengte Filtrat ergab bei mikrochemischer Prüfung deutliche Spuren von Thallium, Cäsium und Rubidium.

Arsen, Bor, Brom, Jod; Baryum, Strontium, Titan, Uran¹⁾, Beryllium¹⁾ und seltene Erden¹⁾. Zur Bestimmung, beziehungsweise Nachweisung dieser Bestandteile wurden 50 l unter Sodazusatz auf zirka $\frac{1}{2}$ l eingedampft, worauf der Niederschlag filtriert und gewaschen wurde. In der Lösung (a) war *As*, *B*, *Br* und *J* zu bestimmen, beziehungsweise nachzuweisen, im Rückstand (b) *As*, *Ba*,

¹⁾ Die Prüfung auf diese Bestandteile wurde deshalb vorgenommen, weil die beiden früheren Analysen von Stránský *Be* und seltene Erden angegeben haben.

Sr usw. Lösung *a* wurde auf 1 *l* aufgefüllt und in zwei gleiche Teile, entsprechend je 25 *l* Wasser, geteilt; in der einen Hälfte (*k*) war *As* und *B* zu bestimmen, in der anderen (*l*) *Br* und *J*.

Lösung *k* wurde konzentriert, mit *HCl* angesäuert und darauf in der Wärme gereinigter *H₂S* eingeleitet, um *As* usw. zu fällen, es entstand jedoch keine Spur eines Niederschlages. Die hieran anzuschließende Bestimmung der Borsäure mußte unterbleiben, da sowohl in der Lösung *l* (siehe unten) als auch bei direkter Prüfung auf *B* durch Eindampfen von 2 *l* Mineralwasser, Auskochen mit Wasser, Filtrieren, Konzentrieren der Lösung, Ansäuern mit Salzsäure und Prüfung mit Kurkumapapier nur eine Spur Borsäure gefunden wurde.

Lösung *l* wurde unter Sodazusatz zur Trockne verdampft, der Rückstand zerrieben, mit heißem Alkohol ausgezogen und der Auszug nach Zusatz eines Tropfens Natronlauge zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen, filtriert und gewaschen, das Filtrat auf 100 *cm*³ aufgefüllt und halbiert, um in der einen Hälfte (entsprechend 12·5 *l* Wasser) Jod mit Palladiumchlorür zu fällen, in der anderen *Br* + *J* mit Chlorwasser zu titrieren. Es wurde deshalb die eine Hälfte mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Palladiumchlorür versetzt und in der Wärme 24 Stunden stehen gelassen. Da keine Fällung erhalten wurde, so wurden von der zweiten Hälfte zu 50 *cm*³ 10 *cm*³ (entsprechend 2·5 *l*) zur qualitativen Prüfung verwendet, stark konzentriert, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Schwefelkohlenstoff und Kaliumnitrit auf Jod, und darauf durch Zusatz von Chlorwasser auf Brom geprüft; dies ergab Jod und Brom, beide in sehr geringen Spuren. Der Rest der zweiten Hälfte, 40 *cm*³ (entsprechend 10 *l*) wurde so stark als möglich konzentriert, mit Salzsäure angesäuert und mit Kurkumapapier auf Bor geprüft, wovon eine Spur gefunden wurde. Durch Zusatz von Stärke und Kaliumchloratlösung wurde mikrochemisch die Brom- und Jod-Prüfung kontrolliert und es ergaben sich wieder Spuren dieser beiden Bestandteile.

Rückstand *b* wurde zur Untersuchung auf *As*, *Ba*, *Sr* usw. in Salzsäure gelöst, unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zur Trockne verdampft, mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, filtriert und gewaschen. Rückstand *c* auf *Ba* und *Sr*, Filtrat *d* auf *As* usw. zu prüfen.

Rückstand *c* wurde verascht und geglüht, dann mit Schwefelsäure und Flußsäure die Kieselsäure entfernt und die Schwefelsäure abgeraucht, hierauf mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, die Schmelze mit kaltem Wasser ausgelaugt und filtriert; das Filtrat gab mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd geprüft eine sehr geringe Spur Titan zu erkennen. Der verbliebene Rückstand wurde mit Soda geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt und ausgewaschen, der Rückstand in wenig Salzsäure gelöst und *Ba* durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure gefällt. Nach dem Absetzen wurde filtriert und ausgewaschen; Niederschlag *M*, Filtrat *N*. Letzteres wurde mit Alkohol versetzt und längere Zeit stehen gelassen, hierauf filtriert, der Niederschlag verascht, mit Soda aufgeschlossen, mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand in Salpetersäure gelöst (Lösung *z*). Niederschlag *M* in Anbetracht der geringen Menge im verschlossenen Trichter mit Ammonkarbonat über-

gossen und 12 Stunden stehen gelassen, nach dem Abfließen der Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure behandelt und ausgewaschen; Lösung *y*, Niederschlag nach dem Veraschen als $BaSO_4$ gewogen. Filtrat *d* wurde bei 70° mit gereinigtem Schwefelwasserstoff behandelt, dann filtriert und gewaschen; Niederschlag *e*, Filtrat *f*. *e* wurde zur Prüfung auf *As* auf dem Filter mit einem warmen Gemisch von Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd behandelt, das Filtrat verdampft, mit Salpetersäure abgedampft, in verdünnter Salpetersäure gelöst, ammoniakalisch gemacht und mit Magnesiamixtur versetzt 24 Stunden lang stehen gelassen; ergab keine Arsensäure. Filtrat *f* wurde durch Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreit, nach dem Filtrieren mit Wasserstoffsperoxyd oxydiert, dessen Ueberschuß durch Kochen zerstört und hierauf die Fällung von *Fe*, *Al* usw. durch Ammoniak vorgenommen. Nach dem Filtrieren und oberflächlichem Auswaschen wurde der Niederschlag in Salzsäure gelöst, die Ammoniakfällung wiederholt, filtriert und ausgewaschen; Filtrat vereinigt mit dem Filtrat von der ersten Fällung = Lösung *g*, Niederschlag *h*.

g mit Salzsäure angesäuert, konzentriert, ammoniakalisch gemacht, mit Schwefelammonium gefällt und nach längerem Stehen filtriert. Der Niederschlag war in verdünnter Salzsäure vollständig löslich, also kein Kobalt und Nickel vorhanden. Das Filtrat wurde konzentriert, mit Salzsäure versetzt, weiter konzentriert, filtriert und das Filtrat in der Wärme mit Ammoniak und Ammonkarbonat versetzt, der Niederschlag dekantiert und ausgewaschen und in verdünnter Salpetersäure gelöst, Lösung *y* und *z* (siehe oben) zugegeben, verdampft, im Luftbad getrocknet, mit Aether-Alkohol behandelt, der Rückstand in Wasser gelöst, Strontium mit Schwefelsäure und Alkohol gefällt und als $SrSO_4$ gewogen. Niederschlag *h* war auf *Be*, *Ur* und seltene Erden zu prüfen. Er wurde mit Ammonkarbonat und etwas Schwefelammon behandelt und filtriert; Filtrat α , Niederschlag β . α , enthaltend eventuell vorhandenes *Be*¹⁾ und *Ur*, wurde eingedampft und mit Salzsäure zersetzt, abgedampft, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert, Filtrat mit Natriumhydroxyd im Ueberschuß versetzt und filtriert. Der erhaltene Niederschlag war auf *Ur* zu prüfen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, um *Be* mit Ammoniak zu fällen, es trat jedoch keine Fällung ein. Der auf *Ur* zu prüfende Niederschlag, welcher anscheinend Eisen enthielt, wurde deshalb nochmals mit Ammonkarbonat und Schwefelammon extrahiert, filtriert, das Filtrat eingedampft, mit Salzsäure zersetzt, abgedampft, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtriert und mit Natriumhydroxyd versetzt. Der entstandene geringe Niederschlag wurde nach dem Filtrieren und Waschen in Salzsäure gelöst; eine Probe davon gab mit gelbem Blutlaugensalz blaue Fällung, eine andere nach dem Abdampfen der Säure und Aufnehmen mit wenig Wasser keine Fällung mit Wasserstoffsperoxyd; also ist etwas Eisen durchgegangen und die Trennung durch Ammonkarbonat und Schwefelammon nicht vollständig und Uran nicht vorhanden. Niederschlag β wurde zwecks Prüfung auf

¹⁾ Berylliumhydroxyd ist in Ammonkarbonat löslich und wird daraus durch Schwefelammon nicht gefällt.

seltene Erden in Salzsäure gelöst, abgedampft, mit möglichst wenig Salzsäure und Wasser aufgenommen und die Lösung mit Oxalsäure und Ammonoxalat versetzt; es wurde keine Fällung von seltenen Erden erhalten.

Da im klaren Wasser kein Arsen gefunden werden konnte, so wurde noch der Bodensatz von acht großen Mineralwasserflaschen darauf geprüft; und zwar durch Filtrieren, Waschen, Oxydation mit Salpetersäure, Verdampfen, Aufnehmen mit verdünnter Salpetersäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Wärme, Filtrieren, Oxydation der Fällung auf dem Filter mit warmem ammoniakalischen Wasserstoff-superoxyd, Verdampfen der Lösung, nochmalige Oxydation und Verdampfung mit Salpetersäure, Aufnehmen mit verdünnter Salpetersäure und Versetzen mit Ammoniak und Magnesiamixtur. Es wurde dadurch auch nach 24 Stunden keine Arsensäurefällung erhalten.

Quantitative Resultate.

Gesamt-Kohlensäure:

Wasser	CO_2	CO_2
304·87 g . . .	0·1238 g, entsprechend	0·4061 g pro 1 kg Wasser.
287·52 g . . .	0·1157 g, entsprechend	0·4024 g pro 1 kg Wasser.
300·21 g . . .	0·1215 g, entsprechend	0·4047 g pro 1 kg Wasser.

Durchschnittswert:

0·4044 g CO_2 pro 1 kg¹⁾ Wasser.
0·4046 g CO_2 pro 1 l¹⁾ Wasser.

Gesamt-Schwefelwasserstoff:

Wasser	$BaSO_4$	$BaSO_4$	H_2S
287·27 g . . .	0·0019 g; 1 kg Wasser . . .	0·006614 g . . .	0·0009654 g
301·60 g . . .	0·0020 g; 1 kg Wasser . . .	0·006631 g . . .	0·0009679 g

Durchschnittswert:

0·0009666 g H_2S pro 1 kg.
0·0009671 g H_2S pro 1 l.

Thiosulfat: Spur.

Schwefelsäure:

300·05 g Wasser . . .	0·0161 g $BaSO_4$; 1 kg . . .	0·05366 g $BaSO_4$.
301·60 g Wasser . . .	0·0164 g $BaSO_4$; 1 kg . . .	0·05438 g $BaSO_4$.

Durchschnittswert:

0·05402 g $BaSO_4$. . . 0·01852 g SO_3 . . . 0·02222 g SO_4 pro 1 kg.
0·01853 g SO_3 . . . 0·02224 g SO_4 pro 1 l.

Chlor: 2 kg Wasser . . . 0·0730 g $AgCl$ ²⁾ . . . 0·01804 g Cl.
0·00902 g Cl pro 1 kg; 0·00903 g Cl pro 1 l.

¹⁾ Bestimmung des spezifischen Gewichtes siehe weiter unten.

²⁾ Br und J sind nur in Spuren vorhanden.

Kieselsäure: 5 kg Wasser . . . 0·0440 g SiO_2 .

1 kg . . . 0·0088 g SiO_2 . . . 0·01145 g H_2SiO_3 .

1 l 0·008804 g SiO_2 . . . 0·01146 g H_2SiO_3 .

Eisen: 5 kg Wasser . . . 0·0040 g Fe_2O_3 .

1 kg . . . 0·0008 g Fe_2O_3 . . . 0·00072 g FeO . . . 0·00056 g Fe .

Aluminium: 5 kg Wasser . . . 0·0020 g Al_2O_3 .

1 kg Wasser 0·0004 g Al_2O_3 . . . 0·0002121 g Al .

Calcium: 5 kg Wasser . . . 0·6647 g CaO .

1 kg Wasser . . . 0·13294 g CaO . . . 0·09504 g Ca .

1 l Wasser . . . 0·1330 g CaO . . . 0·09509 g Ca .

Magnesium: 5 kg Wasser . . . 0·5233 g $Mg_2P_2O_7$.

1 kg Wasser . . . 0·10466 g $Mg_2P_2O_7$. . . 0·037935 g MgO . . . 0·02290 g Mg .

1 l Wasser . . . 0·03795 g MgO . . . 0·02291 g Mg .

Alkalien:

5 kg Wasser . . . 0·4375 g $KCl + NaCl + LiCl$; 0·2710 g K_2PtCl_6 .

1 kg Wasser . . . 0·0875 g $KCl + NaCl + LiCl$; 0·0542 g K_2PtCl_6 =

= 0·01665 g KCl . . . 0·01052 g K_2O . . . 0·008736 g K pro 1 kg.

0·01053 g K_2O . . . 0·008740 g K pro 1 l.

0·07085 g $NaCl + LiCl$

— 0·00008 g $LiCl$ ¹⁾

0·07077 g $NaCl$. . . 0·03756 g Na_2O . . . 0·02788 g Na pro 1 kg.

0·03758 g Na_2O . . . 0·02790 g Na pro 1 l.

Ammonium: 2 kg Wasser . . . 0·0095 g Pt

Gegenversuch . . . — 0·0035 g Pt

0·0060 g Pt

1 kg . . . 0·0030 g Pt . . . 0·0005255 g NH_3 . . . 0·0005566 g NH_4 .

1 l 0·0005257 g NH_3 . . . 0·0005568 g NH_4 .

Phosphorsäure: In 5 kg Wasser nur unbestimmbare Spur gefunden.

Arsen: In 50 l nicht nachweisbar.

Blei: In 1 l nicht nachweisbar.

Eisen, kolorimetrisch bestimmt: Für 500 g Wasser 2·7 cm^3 der Lösung von Mohr'schem Salz (1 cm^3 . . . 0·1 mg Fe) verbraucht; 500 g Wasser enthalten also 0·27 mg Fe .

1 kg Wasser . . . 0·00054 g Fe . . . 0·00069 g FeO .

1 l Wasser . . . 0·00054 g Fe . . . 0·000695 g FeO .

¹⁾ Die Lithium Bestimmung siehe weiter unten.

Mangan, kolorimetrisch bestimmt: Für 500 g Wasser 0.7 cm^3 $KMnO_4$ -Lösung ($1 \text{ cm}^3 \dots 0.1 \text{ mg Mn}$) verbraucht; 500 g Wasser enthalten also 0.07 mg Mn .

$1 \text{ kg} \dots 0.00014 \text{ g Mn} \dots 0.00018 \text{ g MnO}$.

Salpetersäure: Spur.

Salpetrige Säure: Nicht vorhanden.

Organische Substanz: 100 g Wasser nach Kubel in saurer Lösung oxydiert durch Titration mit $\frac{n}{100}$ Oxalsäure-Lösung und ca. $\frac{n}{100} KMnO_4$ -Lösung; $10.0 \text{ cm}^3 \frac{n}{100}$ Oxalsäure-Lösung $\dots 10.7 \text{ cm}^3 KMnO_4$ -Lösung; Gesamt-Permanganatverbrauch 11.3 cm^3 , Verbrauch an Oxalsäure 10.0 cm^3 . Zur Oxydation wurden also $11.3 - 10.7 = 0.6 \text{ cm}^3$ ca. $\frac{n}{100} KMnO_4$ -Lösung verbraucht.

1 cm^3 ca. $\frac{n}{100} KMnO_4$ -Lösung $\dots \frac{0.00316}{10.7} \text{ g } KMnO_4 \dots$
 $\frac{0.0008}{10.7} \text{ g O}$; für 1 kg Wasser $\dots 10.06 \frac{0.00316}{10.7} \text{ g } KMnO_4 \dots$

$10.06 \frac{0.0008}{10.7} \text{ g O}$ verbraucht $= 0.00177 \text{ g } KMnO_4 \dots 0.000449 \text{ g O}$.

Unter der Annahme von Wood und Kubel, daß 1 Teil $KMnO_4$ 5 Teilen organischer Substanz entspricht, ergibt dies 0.00885 g organische Substanz pro 1 kg.

Fluor: $20 \text{ l} \dots 0.0181 \text{ g } CaF_2 \dots 0.008815 \text{ g F}$.

$1 \text{ l} \dots 0.0004407 \text{ g F}$, $1 \text{ kg} \dots 0.0004405 \text{ g F}$.

Lithium: $20 \text{ l} \dots 0.0021 \text{ g } Li_2SO_4$.

$1 \text{ l} \dots 0.00002866 \text{ g } Li_2O \dots 0.00001340 \text{ g Li}$.

$1 \text{ kg} \dots 0.00002865 \text{ g } Li_2O \dots 0.00001340 \text{ g Li}$.

Cäsium, Rubidium und Thallium: Spuren.

Bor, Brom, Jod, Titan: Spuren.

Baryum: $50 \text{ l} \dots 0.0401 \text{ g } BaSO_4$.

$1 \text{ l}, 1 \text{ kg} \dots 0.000527 \text{ g } BaO \dots 0.000472 \text{ g Ba}$.

Strontium: $50 \text{ l} \dots 0.0010 \text{ g } SrSO_4$.

$1 \text{ l}, 1 \text{ kg} \dots 0.00001128 \text{ g } SrO \dots 0.00000954 \text{ g Sr}$.

Uran, Beryllium und seltene Erden: In 50 l nicht nachweisbar.

Spezifisches Gewicht:

Pyknometer leer	22.1691 g
Pyknometer mit dest. Wasser von 17.2° C gefüllt	59.4575 "
Pyknometer mit Mineralwasser von 17.2° C gefüllt	59.4756 "

$$\frac{37.3065}{37.2884} = 1.0005 \text{ bei } 17.2^\circ \text{ C, bezogen auf Wasser gleicher Temperatur.}$$

Abdampfdruckstand bei 130° C in der Platinschale getrocknet:
0.4028 g pro 1 kg.

Resultate, berechnet und zusammengestellt nach dem Vorgang des Deutschen Bäderbuches¹⁾.

Analytiker: Eichleiter und Hackl (Chem. Lab. d. k. k. geol. Reichsanstalt) 1913/14.

Spezifisches Gewicht: 1.0005 (bei 17.2° C, bezogen auf Wasser von 17.2° C).

Temperatur: 9.2° C (bei 17.8° C Lufttemperatur am 11. Juni 1913 um 11 Uhr Vormittag).

Ergiebigkeit: 492.5 hl in 24 Stunden²⁾.

In 1 kg Wasser sind enthalten:

Kationen	Gramm	Mill-Mol	Milligramm-Aequivalente	Relative Aequivalent-Prozente
Ammonium-Ion (NH_4^+)	0.0005566	0.03080	0.03080	0.38
Lithium-Ion (Li^+) . . .	0.0000134	0.001906	0.001906	0.02
Kalium-Ion (K^+) . . .	0.008736	0.2231	0.2231	2.74
Natrium-Ion (Na^+) . . .	0.02788	1.2095	1.2095	14.87
Calcium-Ion (Ca^{++}) . . .	0.09504	2.368	4.736	58.21
Strontium-Ion (Sr^{++}) . . .	0.0000954	0.000109	0.000218	0.003
Baryum-Ion (Ba^{++}) . . .	0.000472	0.003434	0.006868	0.08
Magnesium-Ion (Mg^{++})	0.02290	0.9401	1.8802	23.11
Ferro-Ion (Fe^{++}) . . .	0.000540	0.009663	0.019326	0.24
Mangano-Ion (Mn^{++}) . . .	0.000140	0.002545	0.005090	0.06
Aluminium-Ion (Al^{+++})	0.0002121	0.007826	0.023478	0.29
			8.136	100.00

¹⁾ Wir bemerken hierzu, daß wir mit den theoretischen Anschauungen, auf welchen diese Darstellungsweise beruht, nicht einverstanden sind; doch haben wir sie aus praktischen Gründen gewählt, besonders auch zwecks leichteren Vergleiches mit anderen Mineralwasseranalysen, welche ja nun — was Deutschland und Oesterreich betrifft — sämtlich in gleicher Weise im Deutschen und im Oesterreichischen Bäderbuch dargestellt sind. Wer sich für die theoretische Kontroverse interessiert, sei auf folgende Arbeiten von Hackl verwiesen: „Ueber die Anwendung der Ionentheorie in der analytischen Chemie“, Jahrbuch d. k. k. geol. R.-A. 1912, pag. 613—648 und „Analysenberechnung und chemische Beurteilung von Mineralwässern“, Verhandl. d. k. k. geol. R.-A. 1915, pag. 123—129. Zur leichteren Orientierung über den chemischen Charakter des Wassers wurde die Tabelle der relativen Aequivalentprozente hinzugefügt.

²⁾ Berechnet aus der durchschnittlichen Ergiebigkeit 0.57 l / 1 Sek.

In 1 kg Wasser sind enthalten:

Anionen	Gramm	Mill-Mol	Milligramm- Äquivalente	Relative Äquivalent- Prozente
Hydrosulfid-Ion (HS')	0·0005080	0·015	0·015	0·18
Fluor-Ion (F')	0·0004405	0·02312	0·02312	0·28
Chlor-Ion (Cl')	0·00902	0·2544	0·2544	3·13
Sulfat-Ion (SO_4'')	0·02222	0·2313	0·4626	5·69
Hydrokarbonat - Ion (HCO_3')	0·4503	7·381	7·381	90·72
	<hr/> 0·6390	<hr/> 12·70	<hr/> 8·136	<hr/> 100·00
Kieselsäure (meta) (H_2SiO_3)	0·01145	0·1457		
	<hr/> 0·6504	<hr/> 12·85		
Organische Substanz	0·00885			
	<hr/> 0·6593			
Freier Schwefelwasser- stoff (H_2S)	0·0004430	0·013		
Freies Kohlendioxyd (CO_2)	0·07964	1·810		
	<hr/> 0·7394	<hr/> 14·67		

Ferner Spuren von Nitrat-, Brom-, Jod-, Thiosulfat-, Hydrophosphat-Ionen, Borsäure, Titansäure und mikrochemisch festgestellte Spuren von Cäsium-, Rubidium- und Thallium-Ionen.

Die Zusammensetzung dieses Wassers entspricht einer Lösung, welche in 1 kg enthält:

	Gramm
Ammoniumchlorid ($NH_4 Cl$)	0·001649
Lithiumchlorid ($LiCl$)	0·00008097
Kaliumchlorid (KCl)	0·01654
Kaliumsulfat (K_2SO_4)	0·0001247
Natriumhydrosulfid ($NaHS$)	0·0008621
Natriumfluorid (NaF)	0·0009735
Natriumsulfat (Na_2SO_4)	0·03111
Natriumhydrokarbonat ($NaHCO_3$)	0·06163
Calciumhydrokarbonat [$Ca(HCO_3)_2$]	0·3840
Strontiumhydrokarbonat [$Sr(HCO_3)_2$]	0·0000228
Baryumhydrokarbonat [$Ba(HCO_3)_2$]	0·0008911
Magnesiumhydrokarbonat [$Mg(HCO_3)_2$]	0·1376
Ferrohydrokarbonat [$Fe(HCO_3)_2$]	0·001719
Manganhydrokarbonat [$Mn(HCO_3)_2$]	0·0004505
Aluminiumsulfat [$Al_2(SO_4)_3$]	0·001340
	<hr/> 0·6390
Kieselsäure (meta) (H_2SiO_3)	0·01145
	<hr/> 0·6504
Organische Substanz	0·00885
	<hr/> 0·6593

	Gramm
Freier Schwefelwasserstoff (H_2S)	0·0004430 ¹⁾
Freies Kohlendioxyd (CO_2)	0·07964 ²⁾
	0·7394

Die Summe der gelösten festen Bestandteile beträgt ca. 0·66 g, wobei Hydrokarbonat- und Calcium-Ionen überwiegen; der Gehalt an freiem Schwefelwasserstoff beträgt 0·44 mg. Dieses Wasser ist demnach als schwach erdalkalische Schwefelwasserstoffquelle zu bezeichnen.

Im folgenden geben wir noch die vor unserer Analyse durchgeführten Untersuchungen dieser Mineralquelle wieder³⁾; sie stammen sämtlich von Stránský (Brünn).

I. Analyse, 1911.

	Gramm
1 l enthält:	
H_2S frei	0·1008
Cl gebunden	0·0158
Schwefelsäure gebunden	0·0246
Kohlensäure gebunden	0·1027
SiO_2	0·0084
Calcium	0·1320
Magnesium	0·0301
Eisen + Aluminium	0·0032
Alkalien (Natron)	0·0138
Abdampfrückstand (bei 110° getrocknet)	0·3620

Ammoniak, Salpetersäure und salpetrige Säure nicht vorhanden, Spuren von organischer Substanz.

Auffallend ist hier der kolossale Gehalt an Schwefelwasserstoff; dies wäre also die Analyse einer außergewöhnlich starken Schwefelwasserstoffquelle. Ferner ist auffallend die quantitative Angabe von Eisen + Aluminium, welche, falls sie nicht getrennt wurden, doch nur als Oxyde zusammen gewogen und angegeben werden konnten, nicht aber in elementarer Form, aus welcher Wägung aber auch keine Berechnung der Summe beider Elemente möglich ist; und schließlich die quantitative Angabe „Alkalien (Natron)“, da doch nur die Summe der Alkalichloride gewogen wird und daraus, wenn keine Trennung durchgeführt wurde — die ja anzuführen gewesen wäre —, eine Berechnung auf Oxyde ausgeschlossen ist.

¹⁾ 0·30 cm³ bei 9·2° C und 760 mm.

²⁾ 41·65 cm³ bei 9·2° C und 760 mm.

³⁾ Nach der Uebersetzung der Badedirektion.

II. Analyse, März 1913.

1 l enthält:

	Gramm	
Freies CO_2	0·12425	
H_2S	0·00955	
O, N und andere Gase	Spuren	
Na_2CO_3	0·00206	
$NaCl$	0·01304	
$Na_2S_2O_3$	0·02493	
Na_2SiO_3	0·00538	
Borsäure	Spur	
Na_3AsO_4	0·03383	
$NaNO_3$	0·00039	
K_3PO_4	0·00992	
Li_2CO_3	0·00220	
$CaCO_3$	0·15755	
$CaSO_4$	0·00218	
Sr	Spur	
$MgCO_3$	0 07620	
$MgSO_4$	0·03379	
$Fe_2(CO_3)_3$	0·04654	
$Al_2(SO_4)_3$	0·00201	
$MnCO_3$	0·00160	
Berylliumkarbonat	0·00070	
Seltene Erden	0·00030	
Summe	0·41262	
Abdampfrückstand (bei 180° getrocknet)	0·41268	
Härte	15·74	}
Radio-Aktivität	0·4256	}
Spezifisches Gewicht	1·0005	}

Dieselbe Analyse, zum Vergleich umgerechnet ¹⁾.

1 l enthält:

	Gramm
<i>K</i>	0·00548
<i>Na</i>	0·02666
<i>Li</i>	0·000418
<i>Ca</i>	0·06380
<i>Mg</i>	0·02884
<i>Fe</i>	0·01783
<i>Mn</i>	0·0007655

¹⁾ Mit Hilfe eines Rechenschiebers; die vierte Ziffernstelle ist deshalb nicht ganz genau, zum Vergleich jedoch genügend.

	Gramm
<i>Al</i>	0·0003181
<i>Be</i>	0·0000922
<i>NO</i> ₃	0·00028
<i>Cl</i>	0·00790
<i>S</i> ₂ <i>O</i> ₃	0·01767
<i>SO</i> ₄	0·03019
<i>HAsO</i> ₄	0·02276
<i>HPO</i> ₄	0 00449
Seltene Erden	0·00030
<i>CO</i> ₃ gebunden	0·1721
<i>H</i> ₂ <i>SiO</i> ₃	0·00345

Auffallend ist hier der hohe Gehalt an Thiosulfat, Eisen und besonders Arsen; es wäre dies die Analyse einer starken Arsen-Eisen-Schwefelquelle. Sehr merkwürdig berührt den Anorganiker die Angabe von Ferrikarbonat (noch dazu in einer reduzierenden Schwefelquelle!), die übrigen in Mineralwasser-Analysen öfter vorkommt als man glauben würde und überraschende Aufklärungen über die Kenntnisse mancher Mineralquellen-Analytiker gibt. Zur Umrechnung dieser chemischen Monstrosität wurde die Formel $Fe_2(CO_3)_3$ benützt.

III. Analyse ¹⁾, Mai 1913.

Spezifisches Gewicht . . . 1·0006

Radio-Aktivität . . . 1·50 Mache-Einheiten.

1 l enthält:	Gramm
Abdampfrückstand (bei 180° C getrocknet)	0·4360
<i>CO</i> ₂ frei	0·055634
<i>H</i> ₂ <i>S</i> frei	0·00120
<i>O</i> , <i>N</i> und andere Gase	Spuren
<i>Cl</i> '	0·0320000
<i>Br</i> '	} Spuren
<i>J</i> '	
<i>SO</i> ₄ "	0·0246680
<i>SO</i> ₃ "	} Spuren
<i>H</i> ₂ <i>S</i> ₂ <i>O</i> ₃	
<i>HPO</i> ₄ "	} 0·0006400
<i>HPO</i> ₃ '	
<i>N</i> ₂ <i>O</i> ₅ " Salpetersäure	} nicht vorhanden
<i>N</i> ₂ <i>O</i> ₃ " Salpetrige Säure	
<i>HCN</i> Blausäure	—
<i>HCO</i> ₃	0·1472500
<i>HB</i> <i>O</i> ₂	0·006806
<i>HCrO</i> ₄ "	—
<i>HAsO</i> ₄ "	0·011120

¹⁾ Die Millimol- und Milligrammäquivalent-Tabelle wurde weggelassen.

	Gramm
SiO_3''	0·0021000
HS'	0·0156760
Na	0·0304360
K	0·0048260
NH_4'	—
Li	0·0032184
Ca	0·1086400
Ba	Spur
Sr	0·0045792
Mg	0·0125182
Fe	0·0010500
Al	0·0001590
Mn	0·0003150
Zn, Sn, Cu, Pb, Hg	—
Be	0·0013377
$HTiO_3$	0·0012000
Seltene Erden	0 0011000
Verbrauch an Sauerstoff zur Oxy- dation der org. Substanz	0·00912
Deutsche Härtegrade	18·44°

Es wäre dies die Analyse einer Arsen-Schwefelquelle. Die beiden Salztabelle — eine für das Wasser, die andere für den Abdampfrückstand — seien hier gar nicht wiedergegeben, nur einige „Glanzpunkte“ daraus werden weiter unten angeführt.

Merkwürdig ist in dieser Ionen-Grammtabelle die Angabe von „ HPO_3'' “ neben HPO_4'' “; das soll wohl phosphorige Säure bedeuten, stimmt aber mit den Valenz-Verhältnissen derselben (H_3PO_3) ebenso wenig wie mit meta-Phosphorsäure (HPO_3), und ist um so sonderbarer als für beide zusammen eine einzige Zahl gegeben wird; und dann auch noch Blausäure, Chromsäure, Quecksilber — allerdings ohne Zahlenangaben — und wieder Beryllium und seltene Erden angeführt werden. Geradezu entsetzlich sind die Ionen-Formeln¹⁾ N_2O_5'' für Salpetersäure und N_2O_3'' für salpetrige Säure, anstatt entweder N_2O_5 und N_2O_3 für die Anhydride oder NO_3' und NO_2' für die Ionen. Und wie hier zuviel an Ionen-Zeichen getan wurde, so beim Hydrokarbonat-Rest HCO_3 zu wenig, nämlich gar keines. Thiosulfat wird auf einmal ganz abwechselnd weder als Ion noch auch als Anhydrid oder Säure-Rest, sondern als freie Säure angegeben und Chromsäure als $HCrO_4''$, was zu einer Chromsäure von der Formel H_3CrO_4 führt. Eisen ist als dreiwertig angegeben, während die Zahl der mg -Äquivalente aus den Milli-Mol durch Multiplikation mit 2 gewonnen wurde; Beryllium ist interessanterweise auch als dreiwertig angeführt und — hier wenigstens Konsequenz in der Unkenntnis verratend — die entsprechende mg -Äquivalent-Zahl aus den Milli-Mol durch Multiplizieren mit 3 berechnet worden.

¹⁾ Daß mit den Strichen Ionen gemeint sind und nicht bloß Wertigkeits-Zeichen, geht aus der Ueberschrift dieser Tabelle hervor, welche ausdrücklich Ionen heißt („Jontû“).

Für Titansäure wird die Formel $HTiO_3$ gegeben anstatt H_2TiO_3 oder ein in diesem Fall sehr gewagtes Ionen-Zeichen beizufügen. Gar nicht erfreulich sind auch die vielen angehängten Nullen, welche eine fabelhafte Genauigkeit vortäuschen, wie denn auch fast stets 5 Ziffern, in den Millimol- und *mg*-Äquivalent-Tabellen sogar 7, berechnet wurden.

Die beiden Salz-Tabellen enthalten ebenfalls prächtige chemische Ausstellungsobjekte, besonders wenn man bedenkt, daß es sich um ein Mineralwasser, resp. dessen Abdampfrückstand handelt. Da gibt es ausdrücklich Magnesiumsulfid MgS , ein Magnesiumarsenat mit der Formel $Mg_2(AsO_4)_3$ anstatt — wenn schon denn schon — $Mg_3(AsO_4)_2$, wieder das ominöse Ferrikarbonat $Fe_2(CO_3)_3$, ebenso Berylliumkarbonat mit der Formel $Be_2(CO_3)_3$. Für Calciumhydrophosphat ist die Formel $Ca(H_2PO_4)_2$ gegeben und überdies findet sich auch noch ein schönes neues Calciumphosphat Ca_3PO_4 vor, also ein sechswertiger Phosphat-Rest.

Die vorausgegangene Tabelle unserer Analysen-Resultate bezieht sich zwar auf 1 *kg* Wasser, kann aber trotzdem ohne weiteres mit denjenigen von Stránský, welche sich sämtlich auf 1 *l* beziehen, verglichen werden, weil bei dem verhältnismäßig geringen spezifischen Gewicht die Zahlen für den Gehalt pro 1 *l* erst in der vierten Ziffernstelle nur unerheblich von denjenigen, welche sich auf 1 *kg* beziehen abweichen, was ja auch aus den Angaben über unsere quantitativen Resultate direkt ersichtlich ist.

Zwischen Analyse I und II wurde die Neufassung der Quelle vorgenommen, was manche Differenz zwischen diesen beiden Analysen erklären würde. Nicht vertrauenerweckend ist aber der Umstand, daß bei Analyse II wie auch III der Abdampfrückstand bei 180° C getrocknet merkwürdig genau mit der Summe der Einzelposten der Salztabelle übereinstimmt; nämlich bei II 0·41268 *g* Abdampfrückstand, Summe der Salztabelle 0·41262 *g* pro 1 *l* und bei III 0·43600 *g* Abdampfrückstand, Summe der Salztabelle für den Abdampfrückstand 0·43524 *g* pro 1 *l*; was um so interessanter ist, als sich in der Salztabelle, wie oben gezeigt wurde, manche sehr sonderbare Verbindungen vorfinden. Dieser ungünstige Eindruck wird dadurch verstärkt, daß die ganze Analyse III, wie aus den diesbezüglichen Original-Angaben ersichtlich war, in 12 Tagen fertig war (15. V.—27. V. 1913). Und vieles läßt sich deshalb überhaupt nicht beurteilen, weil die Analysen-Verfahren nicht angegeben wurden.

Vergleich der Resultate.

Ammonium ist nach allen drei Analysen nicht vorhanden, wir haben es jedoch qualitativ und quantitativ unzweifelhaft festgestellt.

Lithium wird von I nicht angeführt, II gibt 0·4 *mg* an, III 3 *mg*; wir konnten nur 0·01 *mg* finden.

Ueber Kalium schweigt I, II gibt 5·5 *mg* an, III 4·8 *mg*; wir fanden 8·7 *mg*.

Natrium ist in I als „Alkalien (Natron)“ mit 14 *mg* angegeben, in II zu 26·7 *mg* und III zu 30·4 *mg*, im wesentlichen übereinstimmend mit unseren 27·9 *mg*.

Calcium ist nach I in der Menge von 132 *mg*, II 64 *mg* und III 108·6 *mg* vorhanden; unser Resultat ist 95 *mg*.

Baryum wurde bei I und II anscheinend nicht bestimmt, III gibt eine Spur davon an; wir fanden 0·47 *mg*.

Strontium wird bei I nicht erwähnt, II führt eine Spur an, III 4·6 *mg*; unser Resultat ist 0·01 *mg*.

Von Magnesium sind nach I 30·1 *mg*, II 28·8 *mg*, III 12·5 *mg* vorhanden; unsere Zahl, 22·9 *mg*, liegt auch hier wie bei Calcium dazwischen.

Eisen ist bei I nur als *Fe + Al* angegeben, zu 3·2 *mg*, bei II mit 17·8 *mg Fe*, III 1·05 *mg*; unser kolorimetrisch erhaltenes Resultat, das mit dem gewichtsanalytischen sehr gut übereinstimmt, ist 0·54 *mg*. II wäre die Analyse einer Eisenquelle.

Aluminium ist in I nur als *Fe + Al* mit 3·2 *mg* angegeben, in II mit 0·3 *mg Al* und in III mit 0·16 *mg*; unser Resultat von 0·2 *mg* ist damit gut übereinstimmend.

Mangan ist in I nicht angeführt, II gibt 0·77 *mg* an, III 0·32 *mg*; unsere Zahl nach kolorimetrischer Bestimmung ist 0·14 *mg*.

Schwefelwasserstoff ist in I zu 100·8 *mg* und als frei angegeben, in II mit 9·55 *mg*, in III mit 15·7 *mg HS'* und 1·2 *mg* freien *H₂S*; unsere Bestimmungen ergaben in sehr guter Uebereinstimmung untereinander 0·97 *mg* Gesamt-*H₂S* und durch Berechnung nach den Formeln des Deutschen Bäderbuches 0·44 *mg H₂S* frei und 0·51 *mg HS* gebunden.

Fluor fehlt in allen drei früheren Analysen und dürfte — falls überhaupt darauf geprüft wurde — wenn das Wasser nicht mit Chlorcalcium gekocht wurde, was ja wahrscheinlich ist, in Lösung verblieben und dadurch übersehen worden sein.

Von Chlor waren nach I 15·8 *mg*, nach II 7·9 *mg* und nach III 32·0 *mg* vorhanden; wir haben 9·0 *mg* gefunden.

Von *SO₄* gibt I 24·6 *mg* an, II 30·2 *mg* und III 24·7 *mg*; unser Resultat, nach vorheriger Abscheidung des gesamten *H₂S* ist gut übereinstimmend 22·2 *mg*.

Kohlensäure führt I nur gebunden zu 102·7 *mg* an, fraglich, ob *CO₂*, *CO₃* oder *HCO₃* gemeint ist; die Gesamt-*CO₂*-Bestimmung ist wahrscheinlich nicht durchgeführt worden. In II sind 124·25 *mg CO₂* frei angegeben und aus der Salztabelle normaler Karbonate ergeben sich durch Berechnung 172·1 *mg CO₃* gebunden. III gibt 55·6 *mg CO₂* frei und 147·25 *mg HCO₃* gebunden an. Unsere untereinander übereinstimmenden Resultate führen zu 0·4044 *g* Gesamt-*CO₂*, was mit den anderen Daten und den Formeln des Deutschen Bäderbuches 79·6 *mg CO₂* frei und 450·3 *mg HCO₃* gebunden ergibt.

Die so kolossal abweichende Angabe von III über den Gehalt an *HCO₃* ist keinesfalls auch nur annähernd richtig und hat auch damals nicht der Zusammensetzung des Wassers entsprochen. Das geht schon aus der Analyse selbst hervor, welche in der Ionentabelle

0·10864 g Ca und 0·14725 g HCO_3 angibt, in der Salztabelle für das Wasser aber 0·43612 g $Ca(HCO_3)_2$, eine Zahl, die bedeutend größer ist als die Summe der beiden ersten Posten, und die auch nicht annähernd erreicht wird, wenn man den Hydrokarbonatwert auf $Ca(HCO_3)_2$ umrechnet. Wenn man den angegebenen Calciumwert auf $Ca(HCO_3)_2$ umrechnet, so kommt man wohl auf dasselbe hinaus, aber dazu braucht man dann viel mehr Hydrokarbonat, als angegeben ist. Berechnet man durch Multiplikation des $Ca(HCO_3)_2$ -Wertes mit 0·7525 die entsprechende HCO_3 -Menge, so erhält man $0·43612 \cdot 0·7525 = 0·3282$ g HCO_3 , also weit mehr, als angegeben ist. Und subtrahiert man dies vom Calciumhydrokarbonat, so erhält man 0·1079 g als entsprechenden Calciumwert. Dazu kommt noch, daß die in den entsprechenden Tabellen für HCO_3 angegebenen Millimol (1·206967) und mg-Aequivalente (2 413934) nicht gleich groß sind, sondern die letzteren aus den Millimol durch Multiplikation mit 2 gebildet wurden, wobei nicht nur dies falsch ist, sondern auch schon die Millimolzahl allein, da diese schon 2·414 betragen würde. Ferner sind die Summen der mg-Aequivalente der Kationen und Anionen nicht angegeben. Zählt man die Posten zusammen, so beträgt die Summe für die Kationen 8·0714 und für die Anionen 3·7914, anstatt der Annahme der Aequivalenz entsprechend völlig gleiche Summen zu ergeben! Die Differenz beträgt hier 4·2800 und zählt man diese vollständig zu dem für HCO_3 angegebenen mg-Aequivalentwert hinzu, so ergibt sich 6·6939, was wenigstens annähernd unserer Zahl entsprechen würde. Bezeichnend ist auch, daß die Summe der Posten der Ionentabelle fehlt; sie beträgt 0·40964 g, was nicht nur mit dem Abdampfückstand (0·4360 g) gar nicht stimmt, sondern sonderbarerweise bedeutend niedriger ist; und was noch wichtiger und ärger ist, auch gar nicht mit der Summe der Wasser-Salztabelle (0·61212 g) stimmt. Das steht in sehr verdächtigem Kontrast zu der bedenklich glänzenden Uebereinstimmung zwischen Abdampfückstand und Summe der Salztabelle des Abdampfückstands, die schon deshalb falsch ist, weil die seltenen Erden darin überhaupt nicht verrechnet sind. Schließlich fehlt auch jede Angabe über die Bestimmung der Gesamtkohlensäure, so daß jede direkte Kontrolle ausgeschlossen ist. All dies macht es zur Sicherheit, daß bei der Berechnung des HCO_3 Kapitalfehler begangen wurden.

Kieselsäure gibt I in der Menge von 8·4 mg SiO_2 an, aus II ergeben sich 3·45 mg H_2SiO_3 in III sind 2·1 mg SiO_3 angegeben; wir erhielten (in der Platinschale) 11·45 mg H_2SiO_3 .

Organische Substanzen sind in I als Spuren, in II überhaupt nicht, in III mit 9·12 mg Sauerstoffverbrauch zur Oxydation angegeben; unser Sauerstoffverbrauch betrug 0·45 mg.

Salpetersäure ist nach I und III nicht vorhanden, nach II in der Menge von 0·28 mg NO_3 ; wir haben Spuren gefunden.

Salpetrige Säure ist nach I und III nicht vorhanden, II führt sie nicht an; unsere Prüfungen sind gleichfalls negativ ausgefallen.

Brom und Jod werden von I und II nicht erwähnt, III gibt Spuren davon an, übereinstimmend mit unserem Resultat.

Thiosulfat wird von I nicht angeführt, aus II ergeben sich 17.7 mg S_2O_3 , III gibt übereinstimmend mit unserer Untersuchung Spuren davon an.

Phosphorsäure wird von I nicht erwähnt, aus II ergeben sich 4.5 mg HPO_4 , III gibt HPO_4 und $\text{»}HPO_3\text{«}$ (was weder auf Metaphosphorsäure noch auch auf phosphorige Säure stimmt) zusammen mit 0.64 mg an; wir haben nur unbestimmbare Spuren gefunden.

Borsäure wird von II als in Spuren vorhanden angegeben, von III mit 6.8 mg HBO_2 ; wir fanden Spuren.

Titansäure wird nur von III angeführt, und zwar zu 1.2 mg „ $HTiO_3$ “; wir fanden mit Wasserstoffsperoxyd nur Spuren.

Beryllium ergibt sich aus II zu 0.1 mg *Be*, III gibt 1.3 mg an; unsere Untersuchung ergab hiervon nichts.

Seltene Erden sind in II mit 0.3 mg, in III 1.1 mg angeführt; wir haben davon nichts gefunden.

Arsen ist in I nicht angegeben, aus II ergeben sich 22.76 mg $HAsO_4$, III führt 11.12 mg $HAsO_4$ an. Unsere Untersuchung wurde speziell in dieser Richtung mit besonderer Sorgfalt geführt, doch konnte bei der Prüfung auf verschiedene Arten, sowohl in 50 l Wasser als auch in dem Absatz kein Arsen festgestellt werden.

Das spezifische Gewicht wird von II zu 1.0005, in III zu 1.0006 angegeben; unser Resultat ist 1.0005.

Der Abdampfdruckstand beträgt nach I bei 110° C getrocknet 0.3620 g, nach II bei 180° C getrocknet 0.4127 g, nach III bei derselben Trockentemperatur 0.4360 g; unser Resultat ist 0.4028 g bei 130° C getrocknet.

Zusammenfassend ist hervorzuheben, daß wesentliche Abweichungen wichtigster Bestandteile den Gehalt an Schwefelwasserstoff betreffen, welcher in der Neuanalyse bedeutend geringer gefunden wurde; ferner den Eisengehalt, welcher besonders gegenüber Analyse II viel geringer ist, und den Gehalt an gebundener Kohlensäure, der sich uns viel höher ergeben hat; schließlich auch Arsen, welches in den beiden vorhergegangenen Analysen in ziemlich großer Menge angeführt wird, bei unserer Analyse jedoch nicht vorhanden war. Im übrigen dürfte der Hauptcharakter der Quelle ziemlich konstant geblieben sein, wie aus den spezifischen Gewichten, welche sehr gut übereinstimmen, und den unwesentlichen Schwankungen des Abdampfdruckstandes wahrscheinlich gemacht wird.

Von den Schwefelwasserstoffquellen Oesterreichs ist diesem Wasser am ähnlichsten zusammengesetzt diejenige von Groß-Latein in Mähren (Analyse von Faktor a 1896, Oest. Bäderbuch). Zum Vergleich seien hier die wichtigsten Zahlen, bezogen auf 1 kg Wasser, nebeneinandergesetzt.

	Luhatschowitz		Gr.-Latein	
	Gramm	mg-Aequiv.	Gramm	mg-Aequiv.
<i>Na</i>	0·02788	1·2095	0·09080	3·939
<i>Ca</i>	0·09504	4·736	0·09767	4·868
<i>Mg</i>	0·02290	1·8802	0·03280	2·694
<i>Cl</i>	0·00902	0·2544	0·1410	3·979
<i>SO</i> ₄	0·02222	0·4626	0·03787	0·7886
<i>HS</i>	0·0005080	0·015	0·001356	0·041
<i>HCO</i> ₃	0·4503	7·381	0·4217	6·914
<i>H</i> ₂ <i>S</i> frei	0·0004430	0·0003748
<i>CO</i> ₂ frei	0·07964	0·02288
Summe der festen Bestandteile	0·6593	0·8524
Summe der mg-Aequivalente	8·136	11·723

Daraus zeigt sich als einziger belangreicherer Unterschied, daß die Quelle von Gr.-Latein mehr *Na* und *Cl* enthält, also mehr zu den schwach muriatisch-erdalkalischen Schwefelwasserstoff-Quellen hinneigt, während die Luhatschowitz Quelle als schwach erdalkalische Schwefelwasserstoff-Quelle zu bezeichnen ist.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt](#)

Jahr/Year: 1916

Band/Volume: [066](#)

Autor(en)/Author(s): Eichleiter C.Friedrich, Hackl Oskar

Artikel/Article: [Chemische Untersuchung der Schwefelquelle in Luhatschowitz. 73-92](#)