

wenige Cirrus, die aber noch immer dieselbe streifige Structur zeigen und bis in die Nacht nicht verschwinden.

Den 20. October um 7 Uhr Morgens erscheint ein 3° breiter Streifen von Cirrocumulus, welcher in N. beginnt und sich beinahe genau im Meridian etwa 110° am Himmel emporstreckt. Oestlich von diesem liegt ein 40° langer und 1½° breiter Streifen von faserigem Cirrus, der 40° über dem Horizont beginnt und in seiner Verlängerung mit dem vorigen unter einem Winkel von 60° in N. convergirt. Die Wolken ziehen S = 2. Das Wolkengebilde bleibt bis 9 Uhr Vormittags unverändert stehen, wo es sich dann allmählig auflöst.

Den 7. November nach 4 Uhr Nachmittags zieht sich ein 20° breiter Streifen von flockigem Cirrus über den ganzen Himmel hin, so dass sein scharfbegrenzter südwestlicher Rand in NW. beginnend durch das Zenith geht und SO. erreicht. Der nordöstliche Rand ist weniger scharf begrenzt und geht an mehreren Stellen in die den nordöstlichen Himmel bedeckenden Cirrusmassen über. Südlich von diesem liegt ein anderes 2° breites Band von faserigem Cirrus welches mit dem Vorigen unter einem Winkel von 60° in SO. convergirend 160° des Himmels umspannt und in seiner Verlängerung nach NW. reicht. Die Wolken bewegen sich NW = 1. Gegen 5 Uhr Nachmittags zerstreuen sich die Wolken allmählig und der Himmel wird klar.

Chemische Untersuchung

von Quellabsätzen aus den Heilquellen nächst Mehadia

von

E. Carl Rekert.

(Schluss.)

III. Bodensatz aus der früheren Fussbadquelle.

Unter diesem Namen erhielt der Verein von der löblichen k. k. Mehadiaer Bade-Inspektion, eine in einem Fläschchen verwahrte licht-citronengelbe breiartige Masse, von etwas körniger Beschaffenheit. Einzelne dieser Körnchen mit etwas Wasser zerrieben unter dem Mikroskope betrachtet, zeigten dasselbe gleichmässige Aussehen, wie die andere weiche Masse; mithin sind erwähnte Körner nur etwas stark ausgetrocknete Partien des Bodensatzes.

Sonst Eigenthümliches zeigt das mikroskopische Bild nicht; man erblickt nur zahllose ründliche Körperchen von gelblichem Ansehen und an dem eingetrockneten Rande des Objectes, wasserhelle Krystalle in Form von zerstreuten oder büschelförmig gehäuften Nadeln und schiefen rhombischen Säulen, letztere meist zu Zwillingsgestalten vereinigt. Der stark sauer und eisenhaft zusammenziehend schmeckende und säuerlich (an salzsaure Dämpfe erinnernd) riechende Absatz bietet dem Ansehen nach sonst nichts Bemerkenswerthes dar.

A. Qualitative Analyse.

Die Substanz ist in Wasser theilweise, in Säuern mit Hinterlassung eines unbedeutenden schwärzlichen Rückstandes löslich. Beim Uebergiessen derselben mit kaltem Wasser erscheint die ganze Flüssigkeit milchigt trübe und weisslich gelb, wird sie hierauf allmählig erhitzt entsteht darin eine Bewegung, das Fluidum wird immer dunkler gelb, klärt sich aber allmählig beim anfangenden Kochen unter Abscheidung eines flockigen, eigenthümlich orangerothen Niederschlages. Während der Operation des Erhitzens geht offenbar eine chemische Zersetzung einiger Bestandtheile des Quellsatzes vor sich, welche charakteristisch genug für die Verbindung der betreffenden Stoffe ist, um später wieder ausführlicher darauf zurückzukommen.

Die wässrige, stark sauer reagirende Lösung zeigt Reaktionen auf Schwefelsäure und Chlor, ferner auf Eisen, im Zustande des Oxyduls und Oxydes, auf Kalk, Magnesia und Natron. In der sauern Lösung findet sich ausser den ebengenannten Stoffen noch Kieselsäure. In der Temperatur des Wasserbades entweicht aus der ursprünglichen Substanz sauer reagierendes Wasser, in welchem sich Schwefelsäure und Chlor nachweisen lassen; dieses Verhalten in der Wärme machte es nothwendig den Quellsatz behufs der quantitativen Bestimmung seiner Bestandtheile ebenso wie den vorhergehend unter II. analysirten, über Schwefelsäure zu trocknen.

B. Quantitative Analyse.

Die weiche breiige Masse des Quellsatzes ward in einer Temperatur, welche 40° C. nicht überstieg, so lange getrocknet, bis dass sie eben zu Pulver zerrieben werden konnte und erst hierauf über Schwefelsäure, wie schon erwähnt, stehen gelassen, bis zur Erlangung eines konstanten Gewichtes.

Mit dem auf diese Art vorgerichteten Pulver ward zuerst die Bestimmung des Eisenoxyduls vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurden 0,8145 grm. der Substanz in möglichst wenig Salzsäure

mit der Vorsicht gelöst, dass die Lösung gegen die oxydirende Einwirkung der atmosphärischen Luft möglichst geschützt war. Zu der erkalteten stark verdünnten Lösung wurde ein Chamäleon zugelassen dessen

Titre 0,0633 Eisen = 76 C. C. Cham. war und von welchem verbraucht wurden:

5 C. C. = 0.004164 Eisen = 0.005353 FeO = 0.657% Eisenoxyd.

Für die Bestimmung der ganzen Menge des Eisens im Absatz ward eine neue Menge des Pulvers und zwar 0.6965 grm. in Salzsäure gelöst mittelst Zink das Eisenoxyd reduziert und mit Chamäleon titirt.

Titre des Chamäleon 7.6 C. C. = 0.0633 Eisen.

Gebrauch: 9.4 C. C. = 0.07829 Fe = 0.111843 Fe₂O₃ = 16.057% Eisenoxyd.

Der ursprünglichen Substanz 0.8452 grm. wurden behufs der Schwefelsäure-Ermittelung in Salzsäure aufgelöst und die Lösung mit Chlorbaryum ausgefällt.

Der erhaltene schwefelsäure Baryt wog 0.9855 grm. = 0.3381 SO₃ = 40.002% Schwefelsäure.

Die Bestimmung des Chlors ward in wieder neuen 0.3375 gr. des Pulvers vorgenommen, indem aus der kalt dargestellten salpetersauren Lösung, nach gehöriger Verdünnung das Chlor mittelst salpetersaurem Silberoxyde abgeschieden und das Chlorsilber gewogen wurde, dasselbe

betrag 0.085 grm. = 0.02102 Cl. = 5.228% Chlor.

Kieselsäure, Kalk, Magnesia und Natron, nebst dem unlöslichen Rückstande sind zusammen in einer frischen Menge Pulver bestimmt worden: 1.096 grm. der ursprünglichen Substanz wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung durch ein bei 100° getrocknetes und dann gewogenes Filter durchgehen gelassen, der Rückstand im Filter, ausgewaschen und endlich im Wasserbade getrocknet und gewogen. Es ergaben sich

0.0015 grm. = 0.136% des unlöslichen Rückstandes.

Die filtrirte Lösung wurde hierauf vorsichtig zur Trockene eingedampft, die nun unlösliche Kieselsäure auf bekannte Art bestimmt, und 0.0213 grm. = 1.043% Kieselsäure erhalten.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit ward zur mehreren Vorsicht mit Chlorammonium versetzt und hierauf Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschusse hinzugefügt; so vom Eisenoxyde, durch folgende Filtration befreit, ward der Flüssigkeit oxalsaures Ammoniak zugesetzt und zwar im Ueberschusse. Der abgetrennte oxalsäure Kalk, nach längerem Stehen abfiltrirt gewaschen und geglüht ergab

0.0556 grm. kohlen-säuren Kalk = 0.0224 Ca. = 2.029% Calcium.

Das Filtrat von oxalsaurem Kalke wurde nun zur Trockene verdampft und zur Verjagung der ammoniakalischen Salze geglüht, hierauf ein wenig Schwefelsäure zugesetzt und wieder erhitzt, zuletzt unter Zusatz von Stückchen kohlen-sauren Amoniaks. Die Menge der so erhaltenen neutralen schwefelsauren Magnesia und Natron betrug 0.2865 grm.

Nach dieser Gewichtsbestimmung wurden die Salze in Wasser gelöst die Schwefelsäure mittelst essigsäurem Baryt ausgefällt darauf das Filtrat vom schwefelsauren Baryt zur Trockene eingedampft und geglüht. Aus der geglühten Masse ward das Natron mit heissem Wasser ausgezogen, der filtrirte Auszug wieder eingedampft und das auf diese Weise abgeschiedene Natron in schwefelsaures Salz verwandelt und als solches mit

0.273 grm. = 0.08843 Na. = 8.068% Natrium bestimmt.

Schliesslich wurde die vom Wasser ungelöst zurückgelassene kohlen-saure Magnesia und der Baryt in Salzsäure gelöst, letzterer mittelst Schwefelsäure herausgefällt und abfiltrirt. Das Filtrat ergab nach dem Abdampfen und Glühen 0.0119 grm. schwefelsaure Magnesia = 0.00238 Mg. = 0.217% Magnesium.

Die einzeln gefundenen Mengen des schwefelsauren Natrons und der Magnesia betragen zusammen 0.2849 grm. während beide Stoffe im ungetrennten Zustande, wie oben angemerkt 0.2865 grm. wogen, man hat mithin Ursache bei Vergleichung dieser beiden Zahlen, die Resultate als befriedigend zu betrachten.

Ein Ueberblick auf die direkten Ergebnisse der ausgeführten Analyse lässt, im Vergleiche mit den unter I. und II. abgehandelten Quellablagerungen nicht nur eine grössere Anzahl von Stoffen als Bestandtheile dieses Quellabsatzes wahrnehmen, sondern auch die Verbindungsverhältnisse der einzelnen vorgefundenen Körper werden hier, nach einem genaueren Einblick in deren Zahlenverhältnisse, ungleich komplizirter erscheinen. Die Zusammenstellung der Resultate so wie sie die Analyse gegeben hat, wird daher wegen der Mannigfaltigkeit der Verbindungen keine deutliche Uebersicht über die Zusammensetzung des untersuchten Objectes geben, darum muss hier eine etwas eingehende

Berechnung der Analyse

verbunden mit begründeten theoretischen Ansichten, Anhaltspunkte liefern, auf welche gestützt, die Verbindungs-Weise der aufgefundenen Körper ermittelt, festgesetzt und schliesslich übersichtlich zusammengestellt werden kann.

Fassen wir zuerst die vorgefundenen Säuren ins Auge. Es sind deren zwei, Schwefelsäure und Chlor (Kieselsäure, als hier keine Rolle bei der Bildung von Verbindungen spielend, kommt nicht als Säure in Betracht); von diesen beiden Säuren ist die

Schwefelsäure nicht nur in weit bedeutenderer Menge (Hauptbestandtheile des Absatzes) vorhanden sondern sie ist auch die stärkere, sie treibt das Chlor aus seinen Verbindungen aus, um selbst, die von letzterem verlassenenen Basen in Beschlag zu nehmen; die meisten Verbindungen in diesem Quellabsatze werden mithin schwefelsaure sein.

An Basen haben wir vorerst die beiden Oxydationsstufen des Eisens als mit Schwefelsäure in Verbindung anzunehmen: Das Oxydul nach der Formel $\text{Fe O} + \text{SO}_3$ als schwefelsaures Eisenoxydul und das Oxyd, wenn man die Entstehung aus schwefelsaurem Eisenoxydul und dessen Verbindungsweise bei Gegenwart von überschüssiger freier Schwefelsäure in Erwägung zieht, als dreifach- oder sogenanntes neutrales schwefelsaures Eisenoxyd nach der Formel $\text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$. Für diese beiden Verbindungen wird an Schwefelsäure benöthigt:

Das Oxydul von welchem gefunden sind
 0.657 bindet — — — — — $0.730 \text{ SO}_3 = 1.387$ schwefelsaures Eisenoxydul

Die Gesamtmenge des Eisens als Oxyd in Rechnung gebracht, beträgt 16.057, hievon das abgesondert bestimmte Oxydul = 0.730 Oxyd abgezogen bleiben

15.327 $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ welche binden $22.990 \text{ SO}_3 = 38.317$ neutrales schwefelsaures Eisenoxyd.

Zusammen benöthigt das Eisen mithin 23.720 Schwefelsäure, gefunden wurden 40.002 SO_3 , es bleibt demnach noch der Rest von 16.282 Schwefelsäure, auf welchen wir nach der Berechnung der Chlorverbindungen zurückkommen. —

Die gefundene Menge des Chlors beträgt 6.228 Cl., an dasselbe sind den chemischen Verwandtschaftsgesetzen nach das Magnesium und Calcium und so weit es reicht auch das Natrium zu binden.

Zur Bildung von Chlormagnesium benöthigen 0.217 Mg.

0.641 Chlor = 6.858 Chlormagnesium

Zur Bildung von Chlorcalcium benöthigen 2.029 Ca.

3.597 Chlor = 5.626 Chlorcalcium.

Das an diese beiden Stoffe gebundene Chlor beträgt 4.238, die noch übrige Menge desselben 1.990 verbindet sich mit 1.291 Natrium zu 3.281 Chlornatrium.

Die Gesamtmenge des ursprünglich an Chlor gebundenen Natriums, hat die Analyse mit 8.068 dargethan, da sich davon jedoch nur mehr 1.291 als an Chlor gebunden, gezeigt haben, folgt dass die übrigen 6.777 Na. von der im Ueberschusse vor-

handenen Schwefelsäure, unter Trennung ihrer Chlorverbindung und Bildung von Schwefelsauerem Natron in Beschlag genommen worden sind.

Der erwähnte Rest des Natriums $6.777 = 9.134$ Natron bindet $11.785 \text{ SO}_2 = 20.919$ schwefelsaures Natron.

An die Basen sind im Ganzen 35.505 SO_2 gebunden diese Menge von der durch die Analyse ermittelten Quantität abgezogen ergibt als Rest 4.497 Schwefelsäure, welche als im ungebundenen Zustande vorhanden zu betrachten ist.

Schliesslich ist in Bezug auf den Wassergehalt des untersuchten Quellabsatzes zu erwähnen, dass sich begnügt werden musste, denselben indirekt, aus dem Verluste zu bestimmen; eine direkte Wasserbestimmung war hier nicht möglich, denn nicht nur dass die Substanz durch Erhitzen, wegen ihrem Eisenoxydul Gehalt Sauerstoff aufgenommen hätte sondern auch Schwefelsäure, freie wie an das Eisenoxyd gebunden, würde ausgetrieben worden sein. Uebrigens ist der Umstand betreffs des Schwefelsäure Verlustes bei nur 100° C. , früher schon erwähnt worden, daselbst ist auch ein Chlorverlust bei derselben Temperatur festgestellt.

Bezüglich der Kieselsäure bleibt nichts zu sagen übrig, dieselbe kommt in die Berechnung, so wie sie die Analyse gegeben hat.

Nach allen diesen durchgeführten Berechnungen ergibt sich nun die Zusammenstellung der Ergebnisse der Analyse, mit Rücksicht auf die Verbindungsweise der aufgefundenen Körper in Folgendem:

Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd	$(\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{ SO}_2)$	38.317%
Schwefelsaures Eisenoxydul	$(\text{FeO} + \text{SO}_2)$	1.387
Schwefelsaures Natron	$(\text{NaO} + \text{SO}_2)$	20.919
Schwefelsäure	(SO_2)	4.497
Chlorcalcium	(CaCl.)	5.626
Chlornatrium	(NaCl.)	3.281
Chlormagnesium	(Mg. Cl.)	0.858
Kieselsäure	(SiO_2)	1.938
Wasser		23.095
Unlöslicher Rückstand		0.082

Zusammen 100.000%

Zur Beantwortung der Fragen über die Entstehungs-Art des untersuchten Bodensatzes, in Hinsicht chemisch einwirkender Ursachen muss mit Hinblick auf die erhaltenen Eisenverbindungen und auf den massenhaften Gehalt an Schwefelsäure, vor Allen Andern hervorgehoben werden, dass genannte Verbindungen und die Schwefelsäure Produkte einer Schwefelkies-Zersetzung sind.

Die Begründung dieser Behauptung ergibt sich von selbst wenn der Zersetzungs-Prozess des Schwefelkieses etwas näher beleuchtet und verfolgt wird.

Der erwähnte Kies hat bekanntlich die Formel Fe_2S_3 und unter Umständen die Eigenschaft beim Liegen an feuchter Luft zu verwittern, d. h. hier sich unter Sauerstoff-Aufnahme zu zersetzen. Die ersten Produkte dieser Zersetzung, welche, indem 7 Aeq. Sauerstoff in den Prozes treten nach der Formel $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 7\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$, vor sich geht, sind schwefelsaures Eisenoxydul und Schwefelsäure. Allein bei fortgesetzter atmosphärischer Einwirkung ist die Zersetzung noch nicht beendet, zumal bei Gegenwart von Wasser schreitet dieselbe rasch fort indem das Eisenoxydul der sauern Vitriollösung weitem Sauerstoff aufnimmt, sich in Oxyd verwandelt und mit der Schwefelsäure zu dreifach, schwefelsaurem Eisenoxyd in Verbindung tritt.

Im vorliegenden Quellensatze sind alle die Produkte dieser Zersetzungen enthalten; noch unzersetzt Eisenvitriol und Schwefelsäure einerseits, und dreifach schwefelsaures Eisenoxyd andererseits.

Das charakteristische Verhalten dieser letzteren Verbindung in verdünnter wässriger Lösung und während des Erhitzens, kann in einer Farbe des Absatzes unzweifelhaft nachgewiesen werden. Eine ziemlich verdünnte vollkommen klare wässrige Lösung der in Rede stehenden Ablagerung allmählig erhitzt, zeigt sobald die Wärmeeinwirkung beginnt, Trübung, welche immer mehr milchähnliches Aussehen bekommt, dann dunklere Färbung annimmt, bis endlich je nach der Verdünnung der Lösung entweder unter Abscheidung dunkel orangengelber Floken von dreifach schwefelsaurem Eisenoxyd ($3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$).

Die Produkte der Schwefelkies-Zersetzung sind wie gesagt im Quellensatze vorhanden, ob nun aber diese Zersetzung in der Quelle selbst, in etwa zu Tage liegenden Kiesgängen oder Adern erfolgt oder in mehr im Innern der Erde sich befindenden Schwefelkies-Lagern vor sich geht und dann die Zersetzungsprodukte vom Wasser ausgelaugt und empor gebracht werden, kann vor der Hand aus Unkenntniss der Lokalität nicht entschieden werden.

Nach der an der Bildung des Absatzes theilnehmenden chemischen Einwirkung ist das Vorkommen von schwefelsaurem Natron zuzuschreiben, dessen Entstehungsweise aus Chlornatrium schon angedeutet wurde. Es bleibt nur noch übrig zu erwähnen wie unkonstant die Zusammensetzung des untersuchten Absatzes unter verschiedenen Umständen sein muss. Wenn man die chemische Natur der die Ablagerung zusammensetzenden Stoffe in Erwägung zieht, muss besonders die Eisenoxydul-Menge veränderlich sein, ferner dass erst durch sekundären Prozess entstandene schwefelsaure Natron und in Folge dessen auch die freie Schwefelsäure und das Chlornatrium. Oertliche äussere Einflüsse tragen zur Veränderung auch das Ihrige bei. Man bedenke nur den zu Zeiten sehr verschiedenen Wasserreichthum der Quelle; von demselben hängt nicht nur die Bildung des, nur durch Verdunstung ent-

stehenden Absatzes, in grösserer oder geringerer Menge ab, sondern selbst der schon gebildete Niederschlag wird durch grösseren Zu- und Abfluss von Wasser, unter Auflösung und Abführen des aufgelösten, vieler seiner Bestandtheile beraubt werden.

Schliesslich möge noch folgender Umstand erwähnt werden:

In der Abhandlung über den Quellabsatz unter II. wurde die Bildung der Schwefelsäure in demselben durch die Oxydation von Schwefelwasserstoffgas entstanden, erklärt, in dieser vorliegenden Arbeit aber, eine Schwefelkieszersetzung als Ursache von Schwefelsäure-Entstehung im eben untersuchten Bodensatz angegeben. Die beiden untersuchten Objekte stammen aus derselben Quelle, mithin erscheinen zwei Erklärungsweisen über die Entstehung gedächter Säure, auffallend.

Man wolle zur Aufklärung Folgendes betrachten:

Die hier unter III. angegebene Bildungsweise der Schwefelsäure kann nicht bezweifelt werden.

Der Absatz II. bildet sich an den Fels-Wänden der Quelle und ist in seiner Zusammensetzung von dem eben untersuchten Bodensatz sehr verschieden; ferner exhalirt das Quellwasser Schwefelwasserstoffgas, es ist mithin die Annahme einer Zersetzung des aufsteigenden Gases in dem porösen Absatz an den Wänden nahe genug, und unter folgenden Umständen auch unbedingt zulässig.

Wenn nämlich die Schwefelkies-Zersetzung erst auf dem Boden der Quelle selbst vor sich geht, das Quellwasser aber von der Höhe heruntersinkt und so den Absatz an den Wänden zurückschlägt, welcher mit dem unten sich befindenden Wasser nicht in Berührung kommt, so kann die freie Säure nur vom Schwefelwasserstoff herrühren; vorausgesetzt dass das den Absatz bildende Wasser dieselbe nicht enthält, was übrigens sehr unwahrscheinlich ist.

Alle diese Voraussetzungen liegen sehr nahe, weil der Absatz von den Wänden sich in seiner Zusammensetzung der des Bodensatzes mehr nähern würde, wenn eine beständige Berührung mit dem Wasser auf dem Boden der Quelle stattfände.

Eine genaue Kenntniss der Lokalität des Schwefelkies-Lagers und der Quelle selbst, würde hier bald alle Zweifel lösen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen und Mitteilungen des Siebenbürgischen Vereins für Naturwissenschaften zu Hermannstadt. Fortgesetzt: Mitt.der ArbGem. für Naturwissenschaften Sibiu-Hermannstadt.](#)

Jahr/Year: 1863

Band/Volume: [14](#)

Autor(en)/Author(s): Reckert Carl

Artikel/Article: [Chemische Untersuchung von Quellabsätzen aus den Heilquellen nächst Mehadia 220-227](#)