

Sitzungsberichte
der
mathematisch - physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

Band V. Jahrgang 1875.



München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1875.

In Commission bei G. Franz.

Herr Volhard hielt ferner einen Vortrag:

„Analyse des Schwefelwassers von Bir Keraui in der Libyschen Wüste“.

Die Quelle Bir Keraui entspringt östlich der Oase Farafreh unmittelbar am Steilrand des Kalksteinplateau's, welches die mit dem Nil parallel laufende Oaseneinsenkung von dem Nilthal trennt. Sie kommt aus einem weichen, grünen oder rothen, stark eisenhaltigen Blättermergel, der viel Salz führt und der die Grenze bildet zwischen der Kreide und der ältesten Numulitenformation.

Herr College Zittel hatte die Güte, mir die von der Rohlf'schen Expedition mitgebrachte Probe des Wassers dieser Quelle zur Untersuchung zu übergeben. Es waren drei Rheinweinflaschen voll, zusammen etwa 2 Liter. Bei dieser geringen Menge des Untersuchungsmateriales konnten selbstverständlich nur die in irgend erheblicher Menge in dem Wasser vorhandenen Bestandtheile quantitativ bestimmt werden; selbst für den qualitativen Nachweis der Stoffe, welche in sehr geringer Menge in Mineralwässern vorzukommen pflegen, war von Haus aus wenig Aussicht auf Erfolg.

Die Untersuchung des Wassers wurde von Hrn. Jul. Hessert, Lehramts cand. aus Freisbach i. d. Pfalz unter meiner Leitung ausgeführt.

Der Geschmack des Wassers ist unangenehm hepatisch und schwach salzig. Es riecht auch ohne Umschütteln stark nach Schwefelwasserstoff und gibt mit Bleizuckerlösung sofort einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelblei.

Das Wasser war vollkommen klar; in jeder der Flaschen fand sich jedoch ein ziemlich beträchtlicher schwarzer und

glänzender Bodensatz, der sich auch nach dem Umschütteln rasch und vollständig wieder absetzte.

Nach den Angaben des Hrn. Collegen Zittel verbreitet die Bir Keraui-Quelle einen entschiedenen Schwefelwasserstoffgeruch und das Wasser überzieht sich schon im Quellenbecken selbst mit einer schillernden Haut von Schwefeleisen. Ueber die Temperatur der Quelle wurde mir nur die Mittheilung dass die Quelle keine Thermalquelle ist.

Das spec. Gewicht des Wassers wurde bei 25° C. zu 1,0020 gefunden bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Freie oder halb gebundene Kohlensäure enthält das Wasser nur in sehr geringer Menge; bei langem Kochen gibt es jedoch einen Niederschlag der sich in Säuren unter Entwicklung von Kohlensäure auflöst.

Die qualitative Analyse ergab die Gegenwart folgender Säuren und Salzbildner:

Schwefelwasserstoff,
Kohlensäure,
Chlor,
Schwefelsäure,
Kieselsäure,
Phosphorsäure,
Salpetersäure.

Von Basen fanden sich:

Natron,
Kali,
Lithion,
Magnesia,
Kalk,
Eisenoxydul,
Thonerde.

Die beiden letzteren wurden erst gelegentlich der quantitativen Analyse aufgefunden. Das Wasser gab, nach

dem Ansäuern von Schwefelwasserstoff befreit, mit Gallustinctur, Ferro- und Ferricyankalium keine Farbenänderung zu erkennen.

• Das Spectrum der aus einigen Hundert Gramm Wasser erhaltenen Alkalisalze zeigte deutlich und unverkennbar, obwohl rasch vorübergehend, die Lithiumlinie. Für andere seltenere Bestandtheile wie Cäsium, Rubidium, Strontium, Baryum ergaben die Spectraluntersuchungen keinerlei Anzeichen. Ebenso blieben die Versuche zum Nachweis von Brom, Jod, Fluor, Borsäure, Titansäure erfolglos. Salpetersäure konnte nur durch die Reaction mit Brucin nachgewiesen werden.

Der Bodensatz war von schwarzer Farbe, schwachem Metallglanz und anscheinend krystallinischer Beschaffenheit; dies führte zuerst auf die Vermuthung, der Bodensatz sei Schwefelkies. Die genauere Untersuchung zeigte jedoch, dass das Schwefeleisen nur einen kleinen Bruchtheil von der Gesamtmenge des Bodensatzes ausmacht; alle Partikelchen des Bodensatzes sind mit einer dünnen Haut von Schwefeleisen überzogen. Dies beweist, dass das Schwefeleisen sich erst bei der Aufbewahrung des Wassers allmählig aus diesem abgeschieden hat.

Das gleichzeitige Vorkommen von Eisenoxydulsalzen und Schwefelwasserstoff in Mineralwassern bei Abwesenheit starker Säuren wurde schon mehrfach beobachtet z. B. von Simmler bei der Analyse des Stachelberger Schwefelwassers⁷⁾. Es erklärt sich aus dem Verhalten des Eisenoxydulbicarbonates gegen Schwefelwasserstoff⁸⁾. Eine Lösung von kohlensaurem Eisenoxydul in kohlensaurem Wasser wird durch Schwefelwasserstoff erst dann gefällt, wenn die

7) Journ. für pract. Chemie LXXI, 1.

8) Vgl. G. Bischof, Lehrbuch der chemischen und physicalischen Geologie. 2. Aufl. Bonn 1863, 1, 62.

Kohlensäure durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff theilweise ausgetrieben ist oder wenn sie an der Luft allmählig entweicht.

Der Bodensatz des Bir Keraui-Wassers wird durch Uebergiessen mit kalter verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel sofort entfärbt; zugleich entwickelt sich Kohlensäure. Die Lösung enthält ausser Eisenoxydul erhebliche Mengen von Kalk, etwas Thonerde und Kieselsäure. Da sich diese Stoffe in der kalten sehr verdünnten Säure fast momentan auflösen, ist es sehr wahrscheinlich, dass auch sie ursprünglich in dem Wasser gelöst waren und erst beim Stehen des Wassers allmählig ausgeschieden wurden.

Nach dem Abfiltriren der sauren Lösung hinterblieb ein feiner, schwach gelblich gefärbter, mit größeren Körnern untermischter Sand, der sich beim Glühen vorübergehend schwärzte. Heisse concentrirte Salzsäure nahm aus demselben Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd, nebst wenig Magnesia und Kali auf. Natron und Kalk fanden sich in dieser Lösung nicht.

Die größeren Körner von dem feineren Sand durch Abschlämmen getrennt, erwiesen sich als reiner Quarz; fein zerrieben liessen sie sich mit Flusssäure vollständig verflüchtigen.

Der Bodensatz des Bir Keraui-Wasser besteht sonach

1) aus festen Bestandtheilen, welche ursprünglich in dem Wasser nur suspendirt waren, größeren Quarzkörnern und feineren Körnchen eines durch Säuren theilweise zersetzbaren Thonerdesilicates;

2) aus Stoffen, die früher in dem Wasser gelöst, bei der Aufbewahrung sich allmählig ausschieden, kohlensaurem Kalk und Schwefeleisen, etwas Kieselsäure und Thonerde.

Wasser und Bodensatz enthalten endlich kleine Mengen von organischen Bestandtheilen.

Nach der quantitativen Analyse enthalten 1000 Theile des Wassers von Bir Keraui:

Schwefelwasserstoff	0,007004	
Kohlensäure (gebundene)		0,1545
Chlor		0,7464
Schwefelsäure		0,7871
Kieselsäure		0,0228
Phosphorsäure		0,0038
Natron		0,5947
Kali		0,0848
Kalk		0,5941
Magnesia		0,1093
Eisenoxydul		0,0023
Thonerde		0,0024
Organische Substanzen		0,0703
Salpetersäure		Spur
Lithion		Spur
	Summa .	3,1725
ab das Sauerstoffäquivalent von 0,7871 Chlor		0,1682
Summa d. festen Bestandtheile		3,0043
„ „ „ „ direct bestimmt		3,0285

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung des Wassers.

1000 Theile Wasser von Bir Keraui enthalten:

Freien Schwefelwasserstoff	0,007004
Chlorkalinm	0,1344
Chlornatrium	1,1223
Doppelt kohlensauren Kalk	0,3924
Schwefelsauren Kalk	1,0722
Doppelt kohlensaure Magnesia	0,0966
Schwefelsaure Magnesia	0,2373
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,0051

Phosphorsäure	0,0038
Thonerde	0,0024
Kieselsäure	0,0228
Organische Substanz	0,0703
Salpetersäure	Spur
Lithion	Spur

Der Bodensatz von je 1000 Theilen des Wassers von Bir Keraui enthält:

1) In kalter verdünnter Salzsäure lösliche, ursprünglich im Wasser gelöst gewesene Bestandtheile:

Schwefel	0,0106
Eisen	0,0176
Thonerde	0,0212
Kalk	0,1383
Kieselsäure	0,0099
Organische Substanz	0,0053

2) Im Wasser suspendirt gewesene Bestandtheile:

Quarz und Thonerdesilicat }	0,2344
--	--------

Letzteres bestehend aus:

Kieselsäure,
Thonerde und Eisenoxyd,
Magnesia,
Kali.

Rechnet man die in verdünnter Salzsäure löslichen Bestandtheile des Bodensatzes in die Zusammensetzung des Wassers mit ein, so erhält man als Ausdruck für die ursprüngliche Zusammensetzung des Wassers.

1000 Theile Bir Keraui-Wasser enthalten:

(Freien Schwefelwasserstoff	0,018234?)
Chlorkalium	0,1344

Chlornatrium	1,1223
Doppelt kohlensauren Kalk	0,7480
Schwefelsauren Kalk	1,0722
Doppelt kohlensaure Magnesia	0,0962
Schwefelsaure Magnesia	0,2373
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,0555
Thonerde	0,0236
Phosphorsäure	0,0051
Kieselsäure	0,0327
Organische Materien	0,0756
Salpetersäure	Spur
Lithion	Spur

Für den Schwefelwasserstoff ist die aus den Analysen des Wassers und Bodensatzes abgeleitete Zahl auch hier eingesetzt. Selbstverständlich hat die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes eines Wassers nur dann Bedeutung, wenn sie an der Quelle selbst unmittelbar mit dem frischen Wasser vorgenommen wird. Während einerseits der Schwefelwasserstoffgehalt durch Abdunsten und Oxydation sich rasch vermindert, kann andererseits durch Wechselwirkung zwischen den schwefelsauren Salzen und organischen Substanzen, die ja fast in keinem natürlichen Wasser fehlen, Schwefelwasserstoff neu gebildet werden. Nach Versuchen von Fresenius⁹⁾ verlor z. B. Weilbacher Schwefelwasser in gutverkorkten Krügen innerhalb 10 Tagen $\frac{4}{5}$ seines Schwefelwasserstoffgehaltes; bei längerer Aufbewahrung stieg dagegen der Schwefelwasserstoffgehalt wieder bis auf etwa $\frac{2}{5}$ der ursprünglichen Menge. Auch Wasser, welches in frischem Zustand keinen Schwefelwasserstoff enthält, kann in dieser Weise beim Aufbewahren hepatisch werden. Meerwasser z. B. in Krügen aufbewahrt fand

9) Journal für practische Chemie 70, 28.

Clemm ¹⁰⁾ schon nach einigen Wochen stark schwefelwasserstoffhaltig. Bischoff ¹¹⁾ versetzte das Wasser eines Säuerlings, das in der hölzernen Brunnenröhre Krystalle von Eisenkies abgesetzt hatte, aber in frischem Zustand keinen Schwefelwasserstoffgehalt erkennen liess, mit etwas Zucker und bewahrte es in verkorkten und verpichteten Krügen auf. Nach 13 Monaten hatte dieses Wasser schwarze Flocken von Schwefeleisen abgesetzt; nach mehrjähriger Aufbewahrung zeigte das Wasser in allen Krügen Schwefelwasserstoffgeruch und die Schwefelsäure, es enthielt in frischem Zustand $\frac{1}{10000}$ Schwefelsaures Natron, war fast völlig verschwunden. Aus der Analyse des Bir Keraui-Wassers, welche nach sechsmonatlicher Aufbewahrung des Wassers vorgenommen wurde, könnte sonach mit Sicherheit nicht einmal erschlossen werden, dass das Wasser überhaupt ein Schwefelwasser ist. Ueber die hepatische Natur des Bir Keraui-Wassers kann nach den Mittheilungen Zittel's kein Zweifel sein; ob aber der Schwefelwassergehalt des frischen Wassers grösser oder kleiner als der oben angegebene, lässt sich durch die Analyse des versendeten Wassers nicht entscheiden. Ebenso wenig gestattet die Analyse einen Schluss auf den Kohlensäuregehalt des frischen Wassers.

Analytische Belege.

A. Bestimmung der im Wasser gelösten Bestandtheile.

1. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wurde mit einer Jodlösung vorgenommen, von welcher 6,12 CC. = 1 CC. Zehntelnormallösung von arseniger Säure; (1 CC. enthielt sonach 0,002075 Gr. Jod oder 1 CC. Jodlösung äquivalent 0,0002778 Gr. Schwefelwasserstoff). Um beim Aus-

10) Annalen der Chemie und Pharmacie 37, 112.

11) G. Bischoff a. a. O. 1, 558.

Chlornatrium	1,1223
Doppelt kohlensauren Kalk	0,7480
Schwefelsauren Kalk	1,0722
Doppelt kohlensaure Magnesia	0,0962
Schwefelsaure Magnesia	0,2373
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,0555
Thonerde	0,0236
Phosphorsäure	0,0031
Kieselsäure	0,0327
Organische Materien	0,0756
Salpetersäure	Spur
Lithion	Spur

Für den Schwefelwasserstoff ist die aus den Analysen des Wassers und Bodensatzes abgeleitete Zahl auch hier eingesetzt. Selbstverständlich hat die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes eines Wassers nur dann Bedeutung, wenn sie an der Quelle selbst unmittelbar mit dem frischen Wasser vorgenommen wird. Während einerseits der Schwefelwasserstoffgehalt durch Abdunsten und Oxydation sich rasch vermindert, kann andererseits durch Wechselwirkung zwischen den schwefelsauren Salzen und organischen Substanzen, die ja fast in keinem natürlichen Wasser fehlen, Schwefelwasserstoff neu gebildet werden. Nach Versuchen von Fresenius⁹⁾ verlor z. B. Weilbacher Schwefelwasser in gutverkorkten Krügen innerhalb 10 Tagen $\frac{4}{5}$ seines Schwefelwasserstoffgehaltes; bei längerer Aufbewahrung stieg dagegen der Schwefelwasserstoffgehalt wieder bis auf etwa $\frac{2}{3}$ der ursprünglichen Menge. Auch Wasser, welches in frischem Zustand keinen Schwefelwasserstoff enthält, kann in dieser Weise beim Aufbewahren hepatisch werden. Meerwasser z. B. in Krügen aufbewahrt fand

9) Journal für practische Chemie 70, 28.

c) 121 Gr. Wasser verbrauchten Jodlösung	3,9 CC.
Zur Färbung verbraucht	0,8 CC.
Von Schwefelwasserstoff verbraucht	3,1 CC.

Entsprechend Schwefelwasserstoff . . 0,0008612 Gr.

1000 Thl. Wasser enthalten Schwefel-
wasserstoff 0,007117

Alkalische Schwefelmetalle enthält das Bir Keraui-Wasser nicht. Die Anwesenheit gebundenen Schwefelwasserstoffs war schon darum unwahrscheinlich, weil das Wasser auch nach dem Einengen bis fast zur Trockne nicht alkalisch reagirt, also keine Alkalicarbonate enthält. Um jedoch diesen Punkt ausser Zweifel zu stellen wurde der freie Schwefelwasserstoff durch Erhitzen des Wassers unter vermindertem Druck und Durchleiten von reinem Wasserstoffgas ausgetrieben. Nachdem so der Schwefelwasserstoff möglichst entfernt war, liess man durch ein vorher verschlossenes Trichterrohr etwas verdünnte Schwefelsäure zu dem Wasser fliessen, ohne dass Luft eindringen konnte und setzte sodann das Erhitzen im Wasserstoffstrom fort. Das aus dem Siedegefäss austretende Gas wurde durch eine ammoniakalische Silberlösung geleitet; in derselben zeigte sich nach längerem Durchströmen des Gases nicht die geringste Spur einer Ausscheidung.

Die Abwesenheit alkalischer Schwefelmetalle ist somit bewiesen.

Vor Ausföhrung dieses Versuchs wurden einige Versuche über die Austreibbarkeit des Schwefelwasserstoffs aus seiner wässerigen Lösung mit reinem Schwefelwasserstoffwasser angestellt. Die Versuche ergaben zwar, dass der Schwefelwasserstoff aus seiner wässerigen Lösung durch Kochen nicht vollständig ausgetrieben werden kann; doch ist die Menge von Schwefelwasserstoff, welche nach längerem Kochen in dem Wasser zurückbleibt, so gering, dass man

sie getrost vernachlässigen kann; für die Prüfung auf gebundenen Schwefelwasserstoff kommt sie um so weniger in Betracht, als der nach längerem Kochen bleibende Rückstand, wenn er unter gleichen Verhältnissen weiter gekocht wird, keinen Schwefelwasserstoff mehr entweichen lässt.

Abgemessene Mengen Schwefelwasserstoffwasser von bekanntem Gehalt wurden in einem Kolben mit kleinem Rückflusskühler unter Durchleiten von reinem Wasserstoffgas und Verminderung des Druckes durch Anwendung einer Handluftpumpe einige Stunden im Sieden erhalten; das entweichende Gas musste durch ammoniakalische Silberlösung¹²⁾ streichen. Das gefällte Schwefelsilber wurde entweder als Silber gewogen, oder bei Anwendung bestimmter Volumina titrirter Silberlösung das noch in Lösung gebliebene Silber durch Titrirung mit Rhodan-ammonium bestimmt. Im Mittel vieler Bestimmungen wurden so aus 500 CC. Schwefelwasserstoffwasser von 0,15 bis 0,2 pro mille Schwefelwasserstoffgehalt 95,7 bis 96,6 pC. des Schwefelwasserstoffs in der Vorlage wieder gefunden. Das rückständige Wasser entfärbt Jodlösung; mit Silberlösung färbt es sich braun, was man namentlich deutlich erkennt, wenn man in eine Probirrhöhre einen Tropfen Silberlösung gibt, die Röhre mit dem gekochten Wasser anfüllt und dann von oben hineinsieht. Die gleichen Reactionen zeigt der Rückstand von Schwefelwasserstoffwasser, welches 4—5 Stunden lang am Rückflusskühler oder im offenen Kolben unter Ersatz des verdampfenden Wassers im Sieden erhalten wird. Die zurückbleibende Schwefelwasserstoffmenge betrug unabhängig von dem Gehalt des angewendeten Schwefelwasserstoffwassers durchschnittlich

12) Jodlösung von der Verdünnung wie sie zu diesen Bestimmungen angewendet werden muss lässt einen grossen Theil des durchstreichenden Schwefelwasserstoffs unzersetzt.

0,003 pro mille des Rückstandes. Sogar wenn das Wasser im offenen Kolben bei wallendem Sieden auf $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{10}$ eingekocht wird, enthält der Rückstand noch eine minimale Menge von Schwefelwasserstoff, welche lediglich von der Menge des zurückbleibenden Wassers abhängt, von der sie 0,0015 bis 0,0016 pro mille ausmacht.

2. Bestimmung der Schwefelsäure.

Das Wasser wurde möglichst rasch zum Kochen erhitzt, mit Salzsäure angesäuert, bis zum Aufhören aller Schwefelwasserstoffreaction gekocht und mit Chlorbaryum gefällt.

89,077 Gr. Wasser lieferten	
schwefelsauren Baryt	0,2042
Entsprechend Schwefelsäure	0,0701
In 1000 Thl. Schwefelsäure	0,7871

Zur Controle wurden die beiden Wassermengen, in denen vorher der Schwefelwasserstoff mit Jodlösung titirt worden war, aus denen also der dem Schwefelwasserstoff entsprechende Schwefel ausgeschieden war, vereinigt, kurze Zeit gekocht und der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt; das Filtrat wurde dann mit etwas Salzsäure und chlor-saurem Kali erhitzt. Der abfiltrirte Schwefel wurde mit Soda und Salpeter verpufft, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und nach dem Eindampfen mit Salzsäure mit jenem Filtrat vereinigt. So behandelt lieferten 468,5 Gr. Wasser

schwefelsauren Baryt	1,0963
Entsprechend Schwefelsäure	0,3764
Für 1000 Thl. Wasser Schwefelsäure	0,8034
Der in 1000 Thl. Wasser gefundene	
Schwefelwasserstoff beträgt auf	
Schwefelsäure berechnet	0,0164
Bleibt für ursprüngliche Schwefelsäure	
in 1000 Thl. Wasser	0,7870

welches Resultat sowohl die Richtigkeit der ersten Schwefelsäurebestimmung als auch die Abwesenheit anderer Oxydationsstufen des Schwefels darthut.

3. Bestimmung des Chlors.

89,169 Gr. Wasser nach Austreibung des	
Schwefelwasserstoffs lieferten Chlorsilber	0,2690
Entsprechend Chlor	0,0665
In 1000 Thl. Wasser Chlor	0,7464

4. Bestimmung der Alkalien.

Die Magnesia wurde durch Erhitzen mit aschenfreier Oxalsäure von den Alkalien getrennt und die Reinigung so oft wiederholt, bis sich der Glührückstand vollkommen klar in Wasser löste.

207,86 Gr. Wasser gaben	
Chloralkalimetall	0,2612
Hieraus wurden erhalten	
Kaliumplatinchlorid ¹³⁾	0,0915
Entsprechend Chlorkalium	0,0279
Bleibt für Chlornatrium	0,2332
In 1000 Thl. Chlorkalium	0,1344
Chlornatrium	1,1223

5. Bestimmung des Kalks und der Magnesia.

89,16 Gr. Wasser lieferten	
Kalk (als Aetzkalk gewogen)	0,0543
In 1000 Thl. Kalk	0,6092
Pyrophosphors. Magnesia	0,0276
Entsprechend Magnesia	0,0099
In 1000 Thl. Magnesia	0,1115

13) In dem Kaliumplatinchlorid wurde vergänglich mittelst des Spectroscops nach Cäsium und Rubidium gesucht.

0,003 pro mille des Rückstandes. Sogar wenn das Wasser im offenen Kolben bei wallendem Sieden auf $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{100}$ eingekocht wird, enthält der Rückstand noch eine minimale Menge von Schwefelwasserstoff, welche lediglich von der Menge des zurückbleibenden Wassers abhängt, von der sie 0,0015 bis 0,0016 pro mille ausmacht.

2. Bestimmung der Schwefelsäure.

Das Wasser wurde möglichst rasch zum Kochen erhitzt, mit Salzsäure angesäuert, bis zum Aufhören aller Schwefelwasserstoffreaction gekocht und mit Chlorbaryum gefällt.

89,077 Gr. Wasser lieferten	
schwefelsauren Baryt	0,2042
Entsprechend Schwefelsäure	0,0701
In 1000 Thl. Schwefelsäure	0,7871

Zur Controle wurden die beiden Wassermengen, in denen vorher der Schwefelwasserstoff mit Jodlösung titirt worden war, aus denen also der dem Schwefelwasserstoff entsprechende Schwefel ausgeschieden war, vereinigt, kurze Zeit gekocht und der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt; das Filtrat wurde alsdann mit etwas Salzsäure und chloresurem Kali erhitzt. Der abfiltrirte Schwefel wurde mit Soda und Salpeter verpufft, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und nach dem Eindampfen mit Salzsäure mit jenem Filtrat vereinigt. So behandelt lieferten 468,5 Gr. Wasser

schwefelsauren Baryt	1,0963
Entsprechend Schwefelsäure	0,3764
Für 1000 Thl. Wasser Schwefelsäure	0,8034
Der in 1000 Thl. Wasser gefundene Schwefelwasserstoff beträgt auf Schwefelsäure berechnet	0,0164

Bleibt für ursprüngliche Schwefelsäure
in 1000 Thl. Wasser 0,7870

welches Resultat sowohl die Richtigkeit der ersten Schwefelsäurebestimmung als auch die Abwesenheit anderer Oxydationsstufen des Schwefels darthut.

3. Bestimmung des Chlors.

89,169 Gr. Wasser nach Austreibung des	
Schwefelwasserstoffs lieferten Chlorsilber	0,2690
Entsprechend Chlor	0,0665
In 1000 Thl. Wasser Chlor	0,7464

4. Bestimmung der Alkalien.

Die Magnesia wurde durch Erhitzen mit aschenfreier Oxalsäure von den Alkalien getrennt und die Reinigung so oft wiederholt, bis sich der Glührückstand vollkommen klar in Wasser löste.

207,86 Gr. Wasser gaben	
Chloralkalimetall	0,2612
Hieraus wurden erhalten	
Kaliumplatinchlorid. ¹³⁾	0,0915
Entsprechend Chlorkalium	0,0279
Bleibt für Chlornatrium	0,2332
In 1000 Thl. Chlorkalium	0,1344
Chlornatrium	1,1223

5. Bestimmung des Kalks und der Magnesia.

89,16 Gr. Wasser lieferten	
Kalk (als Aetzkalk gewogen)	0,0543
In 1000 Thl. Kalk	0,6092
Pyrophosphors. Magnesia	0,0276
Entsprechend Magnesia	0,0099
In 1000 Thl. Magnesia	0,1115

¹³⁾ In dem Kaliumplatinchlorid wurde vergeblich mittelst des Spectroscops nach Cäsium und Rubidium gesucht.

Um die Menge der kohlensauren Salze von Kalk und Magnesia zu ermitteln, wurde das Wasser unter öfterem Ersatz des verdampfenden längere Zeit gekocht.

185,5 Gr. Wasser gaben

Aetzkalk	0,0283
In 1000 Thl. Kalk	0,1526
Entsprechend kohlens. Kalk	0,2725
Pyrophosphors. Magnesia	0,0155
Entsprechend Magnesia	0,0056
In 1000 Thl. Magnesia	0,0302
Entsprechend kohlens. Magnesia	0,0633

Das Filtrat von dem durch Kochen entstandenen Niederschlag lieferte ferner:

Aetzkalk	0,0819
In 1000 Thl. Kalk	0,4415

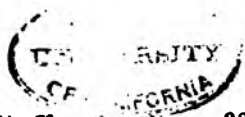
und

Pyrophosphors. Magnesia	0,0407
Entsprechend Magnesia	0,0147
In 1000 Thl. Magnesia	0,0791

Summe des beim Kochen gefällten und gelöst bleibenden Kalks in 1000 Thl.	0,5941
Direct bestimmt	0,6092
Gesamtmenge der Magnesia	0,1093
Direct bestimmt	0,1115

6. Bestimmung der Kieselsäure.

Hiezu wurde die zur Prüfung auf gebundenen Schwefelwasserstoff benützte Wassermenge verwendet. Nachdem die Kieselsäure mit Tiegel gewogen, wurde dieselbe mit frisch bereiteter Fluorwasserstoffsäure unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure verflüchtigt und der Tiegel zurückgewogen. Der Gewichtsverlust wurde als Kieselsäure berechnet.



490 Gr. Wasser gaben

Kieselsäure	0,0102
In 1000 Thl. Kieselsäure	0,0208

Der sehr geringe Rückstand, welcher nach dem Behandeln mit Flusssäure geblieben, gab sich als etwas Eisenoxyd zu erkennen (die frisch destillierte Schwefelsäure hinterliess keine Spur eines festen Rückstandes), welches bei dem Aufweichen des die Kieselsäure enthaltenden Rückstandes mit Salzsäure ungelöst zurückgeblieben sein musste. Nach schwefelsaurem Baryt und Titansäure wurde darin vergeblich gesucht. Hiedurch auf die Anwesenheit von Eisen im Wasser aufmerksam gemacht, prüfte man das Filtrat der Kieselsäure sofort auf Eisenoxyd und es entstand in der That mit Ammoniak ein Niederschlag von Eisenoxhydrat, dessen hellere Färbung auf Beimengung von Thonerde schliessen liess.

121 Gr. Wasser gaben bei gleicher Behandlung

Kieselsäure	0,0030
In 1000 Thl.	0,0248
Mittel beider Bestimmungen	0,0228

7. Bestimmung des Eisens und der Thonerde.

490 Gr. Wasser nach Abscheidung der Kieselsäure lieferten

Eisenoxyd und Thonerde	0,0021
In 1000 Thl.	0,0043

Diese Bestimmung musste wegen der Verunreinigung der Kieselsäure mit Eisen (Best. 6) zu niedrig sein; sie wurde nochmals mit 468,5 Gr. Wasser, die schon zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und der gesammten Menge des Schwefels gedient hatten (Best. 2) vorgenommen und hieraus erhalten

Eisenoxyd und Thonerde	0,0024
In 1000 Thl.	0,0051

Eine Scheidung dieser beiden Oxyde liess sich bei der geringen Menge derselben nicht wohl ausführen. Nimmt man das Mengenverhältniss von Eisenoxyd und Thonerde, wie es später für beide im Bodensatz gefunden wurde auch hier an und berechnet das Eisen als Oxydul, da es offenbar auch als solches im Wasser vorhanden war, so erhält man mit Zugrundelegung des letzteren Resultates für 1000 Theile Wasser

Eisenoxydul	0,0023
Thonerde	0,0024

8. Bestimmung der Phosphorsäure.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurden die bei Best. 5 erhaltenen Kalkmengen, in denen die Phosphorsäure enthalten sein musste, nach dem Glühen und Wägen vereinigt, in Salpetersäure gelöst und mit molybdänsaurem Ammoniak versetzt. Die ammoniakalische Lösung des entstandenen Niederschlages wurde mit Chlormagnesiumlösung gefällt.

185,7 Gr. Wasser gaben

Pyrophosphorsaure Magnesia	0,0011
Entsprechend Phosphorsäure	0,0007
In 1000 Thl.	0,0038

9. Bestimmung der Gesamtmenge der fixen Bestandtheile.

Bis zu constant bleibendem Gewicht getrocknet, liessen 45 Gr. Wasser einen

Rückstand von	0,1378
In 1000 Thl.	3,0285

Dieser Rückstand erlitt bei stärkerem Erhitzen, wobei er sich vorübergehend schwärzte einen

Gewichtsverlust von 0,0032

entsprechend organischen Materien.

In 1000 Thl. W. Organ. Substanz 0,0703

Der jetzt noch gebliebene Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und wieder zur Trockne gebracht, lieferte

Sulfate 0,1519

1000 Thl. Wasser hinterlassen Sulfate 3,3384

10. Bestimmung des specifischen Gewichts.

Dieselbe wurde mittelst des Pyknometers ausgeführt und ergab sich das Gewichtsverhältniss des Bir Keraui-Wassers zu destillirtem bei 25° C.

$$= \frac{22,9456}{22,8995} = 1,002$$

Berechnung der Analyse.

In 1000 Gewichtstheilen Wasser sind enthalten:

Chlorkalium	0,1344	
darin Chlor		0,0640
Chlornatrium	1,1223	
darin Chlor		0,6811
Chlor an Kalium u. Natrium geb.		0,7451
Chlor gefunden		0,7464
Kalk durch Kochen fällbar . .		0,1526
entsprechend kohlens. Kalk .	0,2725	
Kalk nicht fällbar durch Kochen		0,4415
entsprechend schwefels. Kalk .	1,0722	
darin Schwefelsäure		0,6037
Gesammtmenge d. Kalks . . .		0,5941
" " " direct best.		0,6092

Magnesia durch Kochen fällbar .	0,0302	
entsprechend kohlen. Magnesia	0,0633	
Magnesia nicht fällbar d. Kochen	0,0791	
entspr. schwefels. Magnesia .	0,2373	
darin Schwefelsäure		0,1582
Gesammtmenge d. Magnesia . .	0,1093	
„ „ „ direct best.	<u>0,1115</u>	
Schwefelsäure gebunden an Kalk		
und Magnesia		0,7889
Schwefelsäure gefunden . . .		<u>0,7871</u>
Eisenoxydul	0,0023	
entspr. kohlen. Eisenoxydul .	0,0037	

Die gefundenen Salze als Sulfate berechnet ergeben:

	Sulfate	
Für Chlorkalium	0,1568	
„ Chlornatrium	1,3237	
„ Kalk	1,4795	
„ Magnesia	0,3345	
Hiezu ferner:		
Eisenoxyd und Thonerde .	0,0051	
Phosphorsäure	0,0038	
Kieselsäure	<u>0,0208</u>	
Summe der Sulfate	3,3242	
Sulfate direct bestimmt	3,3384	

B. Analyse des Bodensatzes.

Zur Bestimmung des im Bodensatz enthaltenen Schwefels wurde das Schwefeleisen durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und der freigewordene Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Silberlösung aufgefangen. Bei der Zersetzung schied sich jedoch gleichzeitig Schwefel aus und somit wurde nur ein Theil als Schwefelwasserstoff erhalten. Es wurde desshalb der Bodensatz der andern Flasche längere

Zeit mit Chlorwasser ¹³⁾ digerirt und dann mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Erhalten wurde:

Schwefelsaurer Baryt . . .	0,0513 Gr.
Entsprechend Schwefel . .	0,0070 „

Ferner waren in Lösung gegangen

Eisenoxyd	0,0168 „
Entsprechend Eisenoxydul .	0,0151 „
Thonerde	0,0141 „
Kalk	0,0921 „
Kieselsäure	0,0066 „

Nach dem Ausziehen mit Salzsäure blieb ein Rückstand von 0,1595 Gr. ein feiner schwach gelblich gefärbter Sand mit größeren Körnchen vermischt. Beim Glühen verlor er unter vorübergehender Schwärzung:

Organische Materien . . .	0,0035 Gr.
Rückstand	0,1560 „

Letztere 0,1560 Gr. wurden nun längere Zeit mit concentrirter Salzsäure erhitzt, wobei abermals 0,0595 Gr. in Lösung gingen. Das Filtrat von dem Unlöslichen enthielt Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia und Kali; es war demnach ein durch Säuren zersetzbares Thonerdesilicat ¹⁴⁾ vorhanden.

18) Selbstverständlich wurde das Chlorwasser ohne Anwendung irgend welcher Kautschukverbindung dargestellt, da man bei Benützung von grauen sowohl, wie auch von schwarzen Gummischläuchen stets Schwefelsäure-haltiges Chlorwasser erhält.

14) Bei einem Versuche, die Einzelbestandtheile dieses Silicates quantitativ zu bestimmen ergaben sich aus 0,0408 Gr. gelöstem Silicat:

	Procente
Eisenoxyd und Thonerde = 0,0186 Gr.	45,6
Magnesia = 0,0024 „	5,9
Kali = 0,0014 „	3,4
Kieselerde = 0,0187 „	45,8
Summa der Einzelbestandtheile 0,0411 Gr.	100,7.

Der jetzt noch gebliebene unlösliche Rückstand wurde zur Entfernung des noch in geringer Menge vorhandenen feineren Pulvers mit Wasser geschlemmt und es blieben nun theils farblose, theils schwach röthlich gefärbte, in Phosphorsalz unlösliche, rundlich abgeschliffene Körnchen von $\frac{1}{8}$ —1 mm. Durchmesser. 0,0528 Gr. derselben fein zerrieben und mit Flusssäure und concentrirter Schwefelsäure behandelt, wurden vollständig verflüchtigt. Die Körner waren mithin reiner Quarz.

Der vorstehend analysirte Bodensatz war aus einer Flasche, die ursprünglich 666 Gr. Wasser enthielt und ist hiernach die Eingangs mitgetheilte Zusammensetzung des Bodensatzes für 1000 Theile Wasser berechnet.

Nachschrift

betr. die Bestimmung der Kohlensäure in kohlen-sauren Salzen.

Erst nach dem Druck vorstehender Abhandlungen wurde ich bei nochmaliger sorgfältigster Durchsicht der einschlägigen Literatur darauf aufmerksam, dass bereits Per-soz*) im Jahr 1861 die Zersetzung der kohlen-sauren Salze durch saures Chromsaures Kali zur directen Bestimmung der Kohlensäure anwendete.

*) Comptes rendus 53, 239.