

I. Analyse natürlicher Gewässer.

A. Untersuchung der gewöhnlichen süßen Gewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser*).

§. 205.

Die Stoffe, deren quantitative Bestimmung bei Untersuchung von süßen Gewässern gewöhnlich vorgenommen zu werden pflegt, sind folgende:

- a. Basen: Natron, Kalk, Magnesia.
- b. Säuren: Schwefelsäure, Salpetersäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Chlor.
- c. Suspendirte Stoffe: Thon etc.

Ich fasse daher hier auch nur deren Bestimmung ins Auge. Soll sich die Untersuchung auf sonstige Bestandtheile erstrecken, so verfährt man in Betreff dieser nach den in §. 206 bis 213 angegebenen Methoden.

I. Das zu untersuchende Wasser ist klar.

1. Bestimmung des Chlors. Dieselbe kann a. gewichtsanalytisch, b. maassanalytisch ausgeführt werden.

a. *Gewichtsanalytisch.* Man verwendet 500 bis 1000 Grm. oder CC.**). — Das Wasser wird mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Man filtrirt erst, nachdem sich der Niederschlag völlig abgesetzt hat (§. 141. I. a.). Sollte die Menge des Chlors so ge-

*) Vergleiche den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, elfte Auflage §. 208.

**) Da das specifische Gewicht der süßen Gewässer von dem des reinen Wassers nur sehr wenig differirt, so können alle Portionen des Wassers getrost gemessen werden. Es erleichtert die Rechnung, wenn man eine runde Anzahl von Cubikcentimetern nimmt.

ring sein, dass durch Silberlösung nur eine schwache Trübung entsteht, so verdampft man eine grössere Portion des Wassers auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{6}$ etc., filtrirt, wäscht den Niederschlag aus und verfährt mit dem Filtrate wie angegeben.

b. *Maassanalytisch.* Man verdampft 1000 Grm. oder CC. bis auf einen kleinen Rest und bestimmt in der rückständigen Flüssigkeit, ohne sie abzufiltriren, das Chlor nach §. 141. I. b. *c.* mit Silberlösung unter Zusatz chromsauren Kalis.

2. Bestimmung der Schwefelsäure. Man verwendet 1000 Grm. oder CC. — Das Wasser wird mit Salzsäure sauer gemacht und mit Chlorbaryum versetzt. Man filtrirt nach völligem Absitzen (§. 132. I. 1.). Bei sehr geringem Gehalt an Schwefelsäure verdampft man das angesäuerte Wasser auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{6}$ etc., bevor man Chlorbaryum zusetzt.

3. Bestimmung der Salpetersäure. Gibt der Abdampfungsrückstand eines Wassers bei Prüfung auf Salpetersäure eine so starke Reaction, dass man auf eine bestimmbare Menge dieser Säure schliessen kann, so verdampft man 1000 oder 2000 CC. des Wassers in einer Porzellanschale, spült den Rückstand in einen nicht zu grossen Kolben (auf in der Schale haften bleibenden kohlen sauren Kalk etc. braucht nicht Rücksicht genommen zu werden, da alle salpetersauren Salze löslich sind), verdampft die Flüssigkeit nöthigenfalls im Kolben noch weiter und bestimmt in dem kleinen Flüssigkeitsrest die Salpetersäure nach §. 149. d. β . (S. 426) oder nach §. 149. e. Erstere Methode ist weniger anwendbar, wenn der Abdampfungsrückstand organische Materien enthält, — letztere setzt voraus, dass man das zu prüfende eingedampfte Wasser erst mit Kalilauge erhitzt bis keine alkalischen Dämpfe mehr entweichen, bevor man die den nascirenden Wasserstoff erzeugenden Metalle zufügt und das aus der Salpetersäure entstandene Ammoniak auffängt.

4. Bestimmung der Kieselsäure, des Kalks und der Magnesia. Man dampft — am besten in einer Platinschale — 1000 Grm. oder CC. nach Zusatz von etwas Salzsäure zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, filtrirt die abgeschiedene Kieselsäure ab und verfährt damit nach §. 140, II. a. — Im Filtrate bestimmt man Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. a. (32).

5. Bestimmung des Gesammtrückstandes und des Natrons.

a. Man verdampft vorsichtig 1000 Grm. oder CC. Wasser in einer gewogenen Platinschale zur Trockne. Es geschieht dies anfangs direct über der Lampe, zuletzt im Wasserbade. Den Rückstand erhitzt man im Luftbad bei etwa 180° C., bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Man erfährt so die Gesamtmenge der Salze.

b. Man fügt zu dem Rückſtande etwas Waſſer, dann vorſichtig reine verdünnte Schwefelſäure in mäßigem Ueberschuſſe. (Die Schale iſt hierbei zu bedecken, damit durch Spritzen kein Verluſt entſteht.) Man ſtellt jetzt die Schale aufs Waſſerbad. Nach 10 Minuten ſpritzt man die zum Bedecken verwendete Glaſſchale ab, verdampft den Inhalt zur Trockne, verjagt die freie Schwefelſäure, glüht den Rückſtand, zuletzt unter Zuſatz von etwas kohlenſaurem Ammon (§. 97. 1.) und wägt ihn. Er beſteht aus ſchwefelſaurem Natron, ſchwefelſaurem Kalk, ſchwefelſaurer Magnesia und aus etwas abgeſchiedener Kieſelſäure. Er darf ein feuchtes Lackmuſpapier nicht röthen. — Zieht man von ſeinem Gewichte die bekannte Menge Kieſelſäure, ſowie die dem Kalk und der Magnesia entſprechenden Gewichte ihrer ſchwefelſauren Salze ab, ſo erfährt man die Menge des im Rückſtande vorhandenen ſchwefelſauren Natrons.

6. Directe Beſtimmung des Natrons. Wünſcht man das Natron direct zu beſtimmen, ſo führt folgende Methode verhältnißmäßig raſch zum Ziel.

Man verdampft 1250 Grm. oder CC. Waſſer in einer Schale auf etwa $\frac{1}{6}$, ſetzt 2 bis 3 CC. reine dünne Kalkmilch zu, ſo daß die Flüſſigkeit ſtark alkalisch wird, erhitzt noch einige Zeit und ſpült dann den Inhalt der Schale in einen $\frac{1}{4}$ -Liter-Kolben. (Es iſt dabei nicht nöthig, alle Theilchen des Niederſchlages in den Kolben zu bringen, wenn nur alle Flüſſigkeit hineinkommt und die etwa hängen gebliebenen Theilchen gut abgewaſchen worden ſind.) Man läßt erkalten, verdünnt den Inhalt des Kolbens bis zur Marke, ſchüttelt, läßt abſitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter, mißt 200 CC. des Filtrates, entſprechend 1000 Grm. urſprünglichen Waſſers, ab, bringt in einen $\frac{1}{4}$ -Liter-Kolben, verſetzt mit kohlenſaurem und etwas oxalſaurem Ammon, dann mit Waſſer bis zur Marke, ſchüttelt, läßt abſitzen, filtrirt durch ein trockenes Filter, mißt 200 CC. des Filtrats, entſprechend 800 Grm. urſprünglichen Waſſers, ab, ſetzt etwas Salmiak zu (um das noch vorhandene ſchwefelſaure Natron beim Glühen in Chlornatrium überzuführen), verdampft, glüht und wägt das zurückbleibende Chlornatrium nach §. 98. 3*).

6. Aus den in 1. bis 6. ermittelten Zahlen ergibt ſich, nachdem man ſie auf 1000 Thle. Waſſer berechnet hat, die Menge der gebundenen Kohlenſäure auf folgende Art.

Man addirt die Mengen Schwefelſäure, welche den gefundenen Baſen entſprechen, und zieht von der Summe erſtens die direct gefundene, zweitens eine der gefundenen Salpetersäure, und drittens eine dem gefun-

*) Der Fehler, der bei dieſem alles Auswaſchen umgehenden Verfahren daraus entſpringt, daß die Räume, welche die Niederſchläge einnehmen, unberückſichtigt bleiben, iſt ſo gering, daß er hierbei getroſt vernachläſſigt werden kann. Er ſteigert das Reſultat höchſtens um $\frac{1}{600}$.

denen Chlor äquivalente Menge (für 1 Aeq. Cl. 1 Aeq. SO_3) ab; der Rest ist äquivalent der mit den Basen zu einfach-kohlensauren Salzen verbundenen Kohlensäure. Somit entsprechen 40 der so übrig bleibenden Schwefelsäure 22 Kohlensäure. — Will man zur Controle eine directe Bestimmung der gebundenen Kohlensäure vornehmen, so verdampft man 1000 Grm. oder CC. in einem Kolben bis auf einen kleinen Rest, fügt etwas Lackmustinctur, dann titrirte Salzsäure oder Salpetersäure hinzu, und verfährt so, wie es Seite 358 bb. angegeben ist.

8. *Controle.* Addirt man die Menge des Natrons, Kalks, der Magnesia, der Schwefelsäure, der Salpetersäure, der Kieselsäure, der Kohlensäure und des Chlors, und zieht von der Summe eine dem Chlor äquivalente Menge Sauerstoff ab (da dasselbe mit Metall, nicht mit Oxyd verbunden ist), so erhält man eine Zahl, welche nahezu gleich sein muss der in 5. a. gefundenen Gesamtmenge der Salze. — Vollkommene Uebereinstimmung kann nicht erwartet werden, da beim Eindampfen des Wassers etwa vorhandenes Chlormagnesium partiell zerlegt und basisch wird, da die Kieselsäure etwas Kohlensäure austreibt, da kohlensaure Magnesia sich schwer entwässern lässt, ohne Kohlensäure zu verlieren, und da sie im Abdampfungsrückstande als basisches Salz enthalten ist, während in der Berechnung die dem neutralen Salze entsprechende Menge Kohlensäure aufgeführt wurde.

9. *Bestimmung der freien Kohlensäure.* Dieselbe wird bei Brunnenwassern bequem nach dem §. 139. γ . (S. 360. 361) beschriebenen Verfahren ausgeführt. Man erfährt hierdurch die Kohlensäure, welche in dem Wasser mehr enthalten ist, als den einfach-kohlensauren Salzen entspricht, also die freie und die mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene.

10. *Bestimmung der organischen Materien.* Manche Brunnenwasser enthalten so viel organische Materie, dass sie gelb gefärbt erscheinen, andere enthalten sehr kleine Quantitäten, viele sind so gut wie frei davon. Die völlig genaue Bestimmung der Menge der organischen Materien ist eine keineswegs leichte Aufgabe, und die Methode welche man häufig angewandt sieht: Glühen des bei 180° getrockneten Wasserückstandes, Behandeln desselben mit kohlensaurem Ammon, nochmaliges gelindes Glühen und Berechnen der organischen Materien aus dem Gewichtsverluste, führt nur zu einem annähernden Resultate, da man über den Zustand, in welchem sich die kohlensaure Magnesia in dem bei 180° getrockneten und in dem geglühten Rückstande befindet, nie völlige Sicherheit hat, — die Kieselsäure Kohlensäure austreibt, welche beim Behandeln mit kohlensaurem Ammon nicht wieder aufgenommen wird u. s. w. Da es nun aber in Betreff der Verwendung der Gewässer meist von Wichtigkeit ist, den Gehalt derselben an organischen Substanzen kennen zu

lernen, so hat man in neuerer Zeit zum übermangansauren Kali seine Zuflucht genommen und aus der Menge desselben, welche durch eine bestimmte Quantität Wasser reducirt wird, die organischen Materien wenigstens vergleichungsweise zu bestimmen gesucht. Forchhammer*) erhitzt eine bestimmte Menge des zu prüfenden Wassers zum Sieden, fügt aus einer Bürette von einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali zu, bis schwache bleibende Röthung eintritt, lässt erkalten, fügt zu einer gleichen Menge reinen destillirten Wassers von derselben Chamäleonlösung bis zu gleicher Röthung und findet aus der Differenz die Menge des übermangansauren Kalis, welche durch die im Wasser enthaltenen Substanzen reducirt worden ist. — Em. Monnier**) wendet eine Auflösung von 1 Grm. übermangansaurem Kali in 1 Liter destillirtem Wasser an, welches durch Rectification über etwas übermangansaurem Kali gereinigt worden ist. Er erwärmt 500 CC. des zu prüfenden Wassers auf 70° C., fügt 1 CC. reine Schwefelsäure und dann die titrirte Lösung des übermangansauren Kalis zu bis zu beginnender Färbung. Zieht man von der verbrauchten Menge die ab, welche erforderlich ist, 500 CC. auf gleiche Art angesäuerten und erhitzten gereinigten destillirten Wassers zu färben, so erhält man die Quantität, welche durch die im geprüften Wasser vorhandenen Substanzen reducirt worden ist.

Vergleichende Versuche der Art sind oft von Werth; einen Zahlenausdruck für die Menge vorhandener organischer Substanzen aber gestatten sie nicht, da ausser den organischen Substanzen auch andere in den natürlich vorkommenden Gewässern enthaltene Körper, namentlich salpetrigsaure Salze, Schwefelwasserstoff und Eisenoxydulsalze, übermangansaures Kali reduciren, und da ferner die organischen Materien je nach ihrer Natur verschiedene Mengen des genannten Salzes zersetzen.

II. Das zu untersuchende Wasser ist nicht klar.

Man füllt dasselbe in eine grosse Flasche von bekanntem Inhalt, verschliesst sie mit einem Glasstopfen, lässt das Wasser durch Stehen im Kalten sich klären, nimmt das klare durch einen Heber so weit als möglich ab, filtrirt den Rückstand und wägt den Inhalt des Filters nach dem Trocknen oder Glühen. Mit dem klaren Wasser verfährt man nach I.

In Betreff der Berechnung der Analyse verweise ich auf §. 213 und bemerke nur, dass man gewöhnlich (denn es kann dabei eine gewisse Willkür stattfinden) nachstehenden Grundsätzen folgt:

*) Institut 1849. 383; Jahresber. von v. Liebig u. Kopp. 1849. 603.

**) Compt. rend. L. 1084; Dingler's polyt. Journ. 157. 132.

Chlor bindet man zunächst an Natrium, bleibt ein Rest an Calcium. — Blicke dagegen Natron übrig, so wird dies an Schwefelsäure gebunden. — Die Schwefelsäure, beziehungsweise den Rest derselben, bindet man an Kalk. Die Salpetersäure wird in der Regel mit Kalk zu verbinden sein. Die Kieselsäure führt man unverbunden auf, den Rest des Kalks und der Magnesia als kohlen-saure Salze und zwar bald als einfach-, bald als zweifach-kohlen-saure Salze.

Dass zuweilen die Ergebnisse der qualitativen Analyse ein anderes Zusammenberechnen bedingen können, muss stets beachtet werden. Reagirt z. B. das abgedampfte Wasser stark alkalisch, so ist kohlen-saures Natron vorhanden, gewöhnlich neben schwefelsaurem Natron und Chlornatrium, zuweilen auch neben salpetersaurem Natron. Kalk und Magnesia sind alsdann gänzlich an Kohlensäure zu binden.

Bei der Darstellung der Resultate bezieht man die Mengen öfters statt auf 1000 Thle. auf 10000 Thle. Wasser, häufig gibt man die Quantitäten der Bestandtheile auch noch nach älterer Art in Granen im Pfund Wasser an (1 Pfund = 7680 Gran).

Für technische Zwecke genügt es zuweilen, mit Hülfe einer titrirten Seifenlösung die Härte des Wassers (den relativen Gehalt an Kalk und Magnesia) zu bestimmen. Eine genaue und ausführliche Beschreibung dieser Untersuchungsmethode, welche zuerst von Clark angewandt wurde, ist von Fehling und Faiszt gegeben worden*); nur unter Berücksichtigung der daselbst gegebenen Regeln werden übereinstimmende Resultate erhalten.

B. Analyse der Mineralwasser**).

§. 206.

Wie wir in der qualitativen Analyse bereits gesehen haben, erweitert sich der Kreis der Stoffe, auf deren Bestimmung bei der Analyse der Mineralwasser Rücksicht zu nehmen ist, im Vergleich zu den in süßen Gewässern zu bestimmenden, schon beträchtlich, so zwar, dass es im Ganzen namentlich folgende Stoffe sind, auf welche man seine Aufmerksamkeit zu richten hat.

- a. Basen: Kali, Natron, Lithion, Caesion, Rubidion, Thalliumoxyd, Ammon, Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Thonerde, Eisenoxydul, Manganoxydul, (Zinkoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Bleioxyd, Antimonoxyd).

*) Gewerbeblatt aus Württemberg 1852. 193; auch pharmaceut. Centralblatt 1852. 513.

***) Vergleiche den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur qualit. Analyse, elfte Aufl. §. 211.

- b. Säuren etc.: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Borsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, unterschweflige Säure, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefelwasserstoff, Quellsäure und Quellsatzsäure, Ameisensäure, Propionsäure etc. (arsenige und Arsensäure, Titansäure).
- c. Unverbundene Elemente und indifferente Gase: Sauerstoff, Stickstoff, leichter Kohlenwasserstoff.
- d. Indifferente organische Stoffe.

Manche von diesen Bestandtheilen kommen in den meisten Quellen in vorwaltender Menge vor, namentlich Natron, Kalk, Magnesia, zuweilen Eisenoxydul, ferner Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Chlor und zuweilen Schwefelwasserstoff. Die übrigen finden sich fast immer nur in geringer, oft in höchst geringer Menge. Die in der obigen Uebersicht eingeklammerten Stoffe sind gewöhnlich nur in dem Abdampfungsrückstande grosser Wassermassen oder in den schlammigen Ocher- oder festen Sinter-Absätzen der Quellen nachweisbar*), welche sich bei den meisten Mineralquellen da bilden, wo die Luft auf das abfliessende oder in Reservoirs aufbewahrte Wasser wirkt.

Ich theile den folgenden Abschnitt ein: 1. in die Ausführung der Analyse und 2. in die Berechnung und Zusammenstellung der Resultate.

1. Ausführung der Mineralwasseranalyse.

Die Ausführung der Analyse zerfällt der Natur der Sache nach in zwei Abtheilungen, nämlich erstens in die Arbeiten, welche an der Quelle selbst zu unternehmen sind, zweitens in die, welche im Laboratorium ausgeführt werden.

A. Arbeiten an der Quelle.

I. Apparat und Erfordernisse.

§. 207.

Im Folgenden finden sich, zur Erleichterung der Sache, die Gegenstände aufgezählt, die man haben muss, wenn man die an der Quelle vorzunehmenden Arbeiten ausführen will.

1. Einen gewöhnlichen Stechheber von etwa 200 bis 250 CC. Inhalt.
2. Vier Kochflaschen von ungefähr 300 CC. Inhalt. Jede enthält etwa 3 Grm. von Kohlensäure gänzlich freies Kalkhydrat (S. 359) und, sofern das Mineralwasser kohlen-saures Natron enthält, etwa $1\frac{1}{2}$ Grm.

*) Dass man, sofern in solchen Bleioxyd, Kupferoxyd etc. gefunden wird, mit grösster Sorgfalt prüfen muss, ob diese Oxyde auch wirklich aus dem Wasser stammen und nicht etwa von metallenen Röhren, Hähnen etc. herrühren, habe ich bereits bei der qualitativen Analyse erwähnt.

trockenes Chlorcalcium. Jede Kochflasche ist sammt Kalkhydrat etc. und zugehörigem Kautschukstopfen gewogen und das Gewicht auf einer angeklebten Etiquette bezeichnet.

3. Ein richtiges Thermometer mit recht deutlicher Scala.
4. Etwa 8 weisse Flaschen von 2 bis 3 Liter Inhalt mit gut schliessenden Stopfen, am besten fein eingeriebenen Glas- oder wohl gereinigten Kautschukstopfen.
5. Vier weisse, etwa 7 Liter fassende Glasflaschen mit Glas- oder Kautschukstopfen.
6. Einen ganz reinen, zuletzt mit destillirtem Wasser ausgespülten leeren Schwefelsäureballon im Korb mit Kautschukstopfen.
7. Einen Liter- und einen $\frac{1}{2}$ -Liter-Kolben.
8. Zwei grosse und einen mittelgrossen Trichter.
9. Schwedisches Filtrirpapier.
10. Kolben, Bechergläser, Lampe, Glasstäbe, Glasröhren, Kautschukschläuche, Feilen, Scheere, Messer, Kautschuk- und Korkstopfen, Bindfaden etc.
11. Reagentien und zwar vornehmlich folgende: Ammon, Salzsäure, Essigsäure, salpetersaures Silberoxyd, Chlorbaryum, oxalsaures Ammon, Gerb- und Gallussäure (oder Galläpfelinfusion), Lackmustinctur (frisch bereitete), Reagenspapiere.

Zu diesen Erfordernissen kommen unter gewissen Umständen noch folgende:

- a. *Wenn das Wasser Schwefelwasserstoff oder ein alkalisches Schwefelmetall enthält.*
12. Eine Auflösung von Jod in Jodkalium von bekanntem Gehalt. — Dieselbe muss sehr verdünnt sein, am besten so, dass 1 CC. etwa 0,001 Grm. Jod enthält. Eine solche erhält man, wenn man zu 1 Vol. der Bunsen'schen Jodlösung (§. 146. 1. oder 3.) 4 Vol. Wasser mischt.
13. Stärkemehl.
14. Eine Quetschhahnbürette und einige Pipetten.
15. Eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure oder von arsenigsaurem Natron und eventuell die auf Seite 674 u. 675 genannten Reagentien sammt Apparat.
- b. *Wenn das Wasser viel Eisenoxydul enthält, und dieses an der Quelle direct (volumetrisch) bestimmt werden soll.*
16. Eine Lösung von übermangansaurem Kali. Dieselbe verdünnt man zur Prüfung stark eisenhaltiger Wasser so, dass 100 CC. etwa 0,100 Grm. Eisen aus dem Zustande des Oxyduls in den des Oxyds überführen. Zur Prüfung schwacher Eisenwasser muss dieselbe noch verdünnter sein. — Wenn dieselbe an Ort und Stelle titirt werden soll, so braucht man ferner abgewogene Stückchen Clavierdraht oder eine titrirte Auflösung von Oxalsäure (S. 233), ferner Bürette und Pipette.

c. *Wenn im Wasser, die sämmtlichen aufgelösten Gase bestimmt werden sollen.*

Man bedient sich alsdann, je nachdem die Wasser arm oder reich an Kohlensäure sind, der in §. 208. 10. a. oder b. beschriebenen Methoden und bedarf somit

17. der daselbst beschriebenen Apparate.

d. *Wenn die Gase bestimmt werden sollen, die sich frei aus der Quelle entwickeln.*

Es werden alsdann

18. die Apparate erfordert, welche §. 208. 11. beschrieben sind.

e. *Hat die Quelle einen tiefen Brunnenschacht, und soll das Wasser aus verschiedener Tiefe des Schachtes untersucht werden, so ist*

19. der auf S. 671 abgebildete und beschriebene Apparat nöthig.

f. *Soll das specifische Gewicht sehr gasreicher Quellen bestimmt werden, so bedarf man*

20. einer Flasche oder besser mehrerer Flaschen, wie solche auf S. 683 abgebildet und beschrieben sind.

II. Specielle Ausführung.

§. 208.

1. Man prüft das Wasser in Betreff seines äusseren Ansehens (Farbe, Klarheit etc.). Hierbei ist zu beachten, dass ein Wasser oft auf den ersten Anblick klar erscheint, während es bei genauer Besichtigung in einer grossen weissen Flasche einzelne oder viele, farblose oder gefärbte Flöckchen oder dergl. wahrnehmen lässt. — Ist letzteres der Fall, so lässt man eine Flasche einen Tag lang an einem kühlen Orte stehen, giesst dann das klare Wasser ab und betrachtet etwaige auf dem Boden abgelagerte Substanzen unter dem Mikroskop. Man wird dabei öfters Infusorien, Pflanzen niedrigster Art etc. entdecken*).

2. Man beobachtet, ob sich aus der Quelle Gase entwickeln, ob das Wasser in einem Glase Gasperlen ansetzt und beim Schütteln in halbgefüllter Flasche Gas entbindet.

3. Man prüft den Geschmack und Geruch des Wassers. Zur Entdeckung sehr geringer Mengen von Riechstoffen füllt man ein Trinkglas, besser noch eine Wasserflasche, halb mit Wasser, verschliesst mit der Hand, schüttelt stark, nimmt die Hand weg und beobachtet dann, ob ein Geruch wahrnehmbar ist.

*) Vergl. Schulz in den Jahrbüchern des Vereins für Naturkunde im Herzogthume Nassau. Heft VIII. S. 49.

4. Man prüft die Reaction des Wassers mit den verschiedenen Reagenspapieren (besser noch mit blauer und ganz schwach gerötheter Lackmustinctur) und beobachtet, ob sich die Farbe, welche das Papier angenommen hat, beim Trocknen an der Luft ändert.

5. Man prüft die Temperatur des Wassers. Lässt sich dieselbe so bestimmen, dass man das Thermometer in die Quelle senken und seinen Stand genau beobachten kann, während es im Wasser bleibt, so ist diese Bestimmungsmethode die einfachste und beste; anderenfalls senkt man eine grosse Flasche mit darin befindlichem Thermometer in die Quelle, lässt jene, nachdem sie sich gefüllt hat, noch längere Zeit in der Quelle, zieht sie dann heraus und beobachtet den Stand des in der Flasche stehenden Thermometers. — Strömt das Wasser aus einem Rohre aus, so lässt man es in einen grösseren Glastrichter fliessen, dessen Röhre man auf geeignete Art verengt, dass ungefähr eben so viel Wasser abläuft als oben einströmt. Man befestigt alsdann das Thermometer in der Mitte der im Trichter befindlichen Wassermasse, und beobachtet nach längerer Zeit seinen Stand.

Die Angabe der Quellentemperatur muss durch folgende Notizen vervollständigt werden:

- a. Datum,
- b. Temperatur der Luft,
- c. Bemerkung, ob die Temperatur der Quelle in den verschiedenen Jahreszeiten constant ist, was man meist an Ort und Stelle erfahren kann.

6. Man füllt die in §. 207. 4 und 5. genannten Flaschen und den Schwefelsäureballon mit Wasser. Hierbei ist die grösste Vorsicht nöthig, dass sich dasselbe nicht trübt, was gar leicht geschehen kann, wenn man am Boden oder den Wänden des Quellenbassins anstreift. Lässt sich das Wasser nicht ganz klar einfüllen, so muss es in vier der acht kleineren und in die grösseren Flaschen filtrirt werden. Man wendet grosse Trichter an mit faltigen Filtern von schwedischem Papier, so dass das Filtriren sehr rasch von Statten geht. Nicht selten lässt sich das Filtriren dadurch umgehen, dass man die 6 bis 7 Liter fassenden Flaschen mit dem Wasser füllt, dieselben 1 bis 2 Stunden im Schatten ruhig stehen lässt und dann, nachdem sich die Flocken am Boden der Flasche vollkommen abgesetzt haben, das klare Wasser mittels eines Hebers in andere Flaschen abfüllt. — Die Flaschen werden gut verschlossen und wohl bezeichnet. —

Da auf dem Wasserspiegel der Quellen zuweilen Unreinigkeiten schwimmen, so ist es immer räthlich, die Flaschen ganz und hinlänglich tief unterzutauchen. Gilt es jede Bewegung des Wassers der Quelle zu vermeiden, so versieht man die Flasche oder den Kolben mit der in Fig. 151 dargestellten Vorrichtung. Sobald man den Daumen lüftet, füllt sich das Gefäss durch die frei gewordene Oeffnung mit Wasser, während die Luft durch das über dem Wasserspiegel mündende Rohr entweicht.

Ist der Wasserspiegel tief, so dass die Länge des Armes zum Eintauchen der Flaschen nicht hinreicht, so bindet man die zu füllenden

Flaschen fest an eine Stange, oder man senkt sie, durch ein Gewicht beschwert, mittelst einer Schnur unter den Wasserspiegel. Um den Flaschen bei letzterem Verfahren die aufrechte Stellung zu sichern, kann man sich eines Netzes bedienen, in dessen Mitte ein etwas grösseres

Fig. 152.

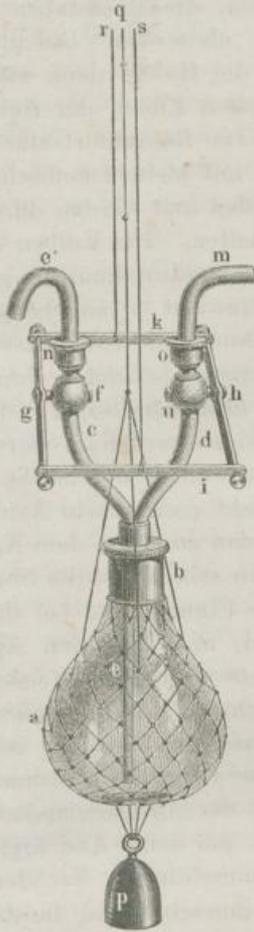
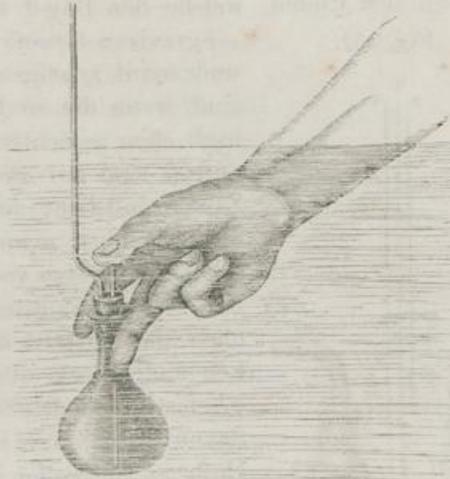


Fig. 151.



Loch ist. Man steckt durch dasselbe den Hals der Flasche, bindet das Netz unter dem Boden derselben zusammen, hängt unten ein hinlänglich schweres Gewicht an und befestigt am Halse der Flasche eine starke Schnur.

Ist die Mineralquelle so gefasst, dass ein tiefer Brunnenschacht vorhanden, und will man Wasser aus verschiedener Tiefe des Schachtes entnehmen, so bedient man sich zweckmässig des in Fig. 152 dargestellten Apparates.

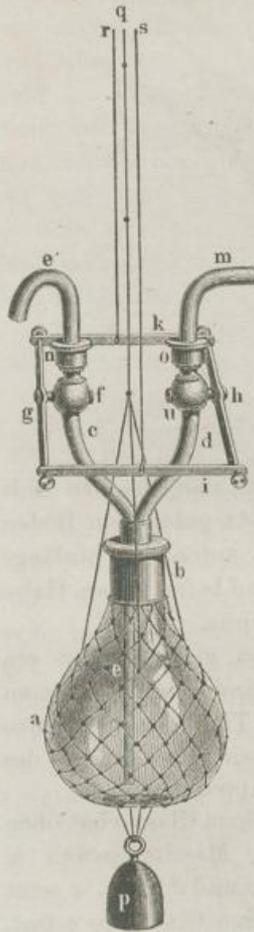
Der Glaskolben von starkem Glase *a* hat oben eine luftdicht aufgekittete Messingfassung *b*, welche zwei Messingröhren *c* und *d* trägt. *c* setzt sich nach unten, von der Messingfassung an, in eine Glasröhre *e* fort, welche fast bis auf den Boden des Kolbens reicht. Die Röhre *d* dagegen geht unten in einen halbmondförmigen Schlitz *v* in Fig. 153 über, welcher die Glasröhre umgibt und zwar am allerobersten Theile innerhalb der Messingfassung. Einen hervorstehenden Rand darf der Schlitz nicht haben. Die Messingröhren sind verschliessbar durch die Hähne *f* und *u*, deren drehbare, mit weiter Bohrung versehene Zapfen in Verbindung stehen mit den Hebeln *g* und *h* und mit Hülfe derselben leicht gedreht werden können. Soll die Drehung bei-

Fig. 153.



der Hähne gleichzeitig stattfinden, wie dies in der Regel geschehen muss, so verbindet man die Hebel *g* und *h* mit den Bügeln *i* und *k*. Bei der Stellung, welche die Figur zeigt, sind beide Hähne geschlossen, während beide offen sind, wenn man den Bügel *i* in die Höhe zieht. Damit man diese Stellungen nicht verwechselt, kann man in die Hebel *g* und *h* an den Enden, welche den Bügel *i* berühren, die Buchstaben *oo*

Fig. 154.



eingraviren lassen, welche „oben offen“ bedeuten und somit anzeigen, dass die Hähne dann offen sind, wenn die so bezeichneten Enden der Hebel nach oben gerichtet sind. Die Röhrenfortsätze *e'* und *m* sind auf die Hähne mit kleinen konischen Zapfen luftdicht aufgeschliffen und werden durch die Schrauben *n* und *o* gehalten. Der Kolben ist mit einem Netze von weisser Seidenschnur umgeben, an dem unten das Gewicht *p* angehängt, oben aber mittelst dreier Schnüre die zum Einsenken und Messen der Tiefe dienende Knotenschnur *q* befestigt ist. Die Schnur *r* führt zum Bügel *k*, die Schnur *s* zum Bügel *i*. Die Schnüre werden am oberen Ende an Holzrollen befestigt, welche so bezeichnet sind, dass man dieselben nicht verwechseln kann.

Beim Gebrauche gibt man zunächst dem Apparate, welcher leer und rein sein muss, die Stellung der Hähne, welche die Figur zeigt, bei der somit beide geschlossen sind, und lässt den Apparat in dem Quellenschachte unter den Wasserspiegel bis zu der gewünschten Tiefe einsinken. Während dieses Einsenken von der Person *Q* verrichtet wird, hält *R* die Schnur *r* und *S* die Schnur *s* zwar ganz lose, aber mit der Aufmerksamkeit, dass der Kolben sich nicht um seine Axe dreht und die Schnüre sich nicht umschlingen. Nachdem der Apparat längere Zeit eingesenkt und die dadurch bewegte Quelle wieder ganz in Ruhe gekommen ist, zieht *S* an der Schnur *s*, während *R* die Schnur *r* nachlässt. Sofort hebt sich

der Bügel *i*, während *k* sich senkt; die Hähne sind somit offen und das Wasser dringt durch *e'* ein, während die Luft durch den das Glasrohr oben umgebenden Schlitz und somit durch *m* entweicht. Die Luft steigt in grossen Blasen im Wasser auf, und das Aufhören dieser Erscheinung bezeichnet die Beendigung des Füllens. *R* zieht jetzt an *r*, während *S* nachlässt. Die Hähne sind nun wieder geschlossen, und der Apparat wird an *q* herausgezogen, während *r* und *s* nur lose zu führen sind. Der Kolben erweist sich bei richtiger Construction ganz gefüllt und zeigt beim Umdrehen keine Luftblase oben. Zum Entleeren kehrt

man
man

säur
heber
eine
halte
Stopp
flasch
ein V
imme
Füllu
beiter

gene
Ablau
sodar
Noth

man
Tiefe
in hö
man
wend
flasch
eine
tuell
nügen
den K
Hebel
Röhre
sich ü
befind
tiefste
tet ist
erst d
diese
etwa

*)
geführt
der M
Länge
**)
§. 139.
übertri
F r

man ihn um, bringt *m* über die betreffende Flasche und öffnet, indem man den Bügeln die entgegengesetzte Stellung gibt, die Hähne*).

7. Zum Behufe der Bestimmung der Gesamtkohlensäure**) füllt man, sofern die Fassung der Quelle dies zulässt, den Stechheber, nachdem man ihn mit Mineralwasser ausgespült, entleert ihn in eine der Kalkhydrat, beziehungsweise Kalkhydrat und Chlorcalcium enthaltenden Kochflaschen (§. 207. 2.), verstopft dieselbe, überbindet den Stopfen und füllt alsdann auf gleiche Art auch die anderen drei Kochflaschen. — Lässt sich der Stechheber leicht vollkommen anfüllen, so ist ein Wägen der Kochflaschen gerade nicht nothwendig, doch gibt dasselbe immer grössere Sicherheit und gestattet, weil man alsdann auf die völlige Füllung des Stechhebers keinen Werth zu legen nöthig hat, rascheres Arbeiten.

Fliesst das Mineralwasser aus einer Röhre aus, so hält man die gewogene, Kalkhydrat etc. enthaltende Kochflasche ohne Weiteres unter den Ablauf, lässt dieselbe sich bis fast zum Halse füllen und verstopft sie sodann. Dass in diesem Falle die vorherige Wägung der Kochflasche Nothwendigkeit ist, bedarf kaum einer Erwähnung.

Soll die Menge der Kohlensäure in Wasser bestimmt werden, welches man mit Hülfe des in §. 208 genannten Apparates (Fig. 152) aus der Tiefe eines Brunnenschachtes geholt hat, welches daher mit Kohlensäure in höherem Grade übersättigt sein kann, so ist es am sichersten, wenn man die gesammte Menge des in dem Kolben *a* enthaltenen Wassers verwendet. Man verfährt in dem Falle in folgender Weise. In eine Kochflasche, welche etwa $1\frac{1}{2}$ Mal so viel fasst als der Kolben *a*, bringt man eine mehr als genügende Menge kohlensäurefreies Kalkhydrat und eventuell eine zur Zersetzung vorhandenen kohlensauren Natrons mehr als genügende Menge festes Chlorcalcium. Man schraubt nun, nachdem man den Kolben *a* mit aus der Tiefe geholtem Wasser gefüllt hat, um jeden Hebel allein bewegen zu können, die Bügel *i* und *k* ab, dann auch die Röhrenansätze *m* und *e* und entfernt die kleinen Flüssigkeitsmengen, welche sich über den drehbaren Zapfen der Hähne, sowie in den Röhrenfortsätzen befinden. Nun wird der Kolben umgedreht, so dass der Hahn *u* sich an der tiefsten Stelle befindet, und der Bauch des Kolbens schräg nach oben gerichtet ist; dann führt man *u* in die Mündung der Kochflasche ein, öffnet zuerst den Hahn *u*, dann vorsichtig auch den Hahn *f*. Es entleert sich auf diese Art der Kolben durch *u*, während durch *f* Luft eindringt. Sobald etwa $\frac{1}{4}$ des Inhaltes ausgelaufen, schliesst man die Hähne, verstopft die

*) Der von mir benutzte, von Herrn Mechanikus Kilian in Wiesbaden ausgeführte Apparat hat folgende Dimensionen: Inhalt des Kolbens 600 CC., Lumen der Messingröhren 7 Mm., Bohrung der Hähne 5 Mm., Länge der Hebel 90 Mm., Länge der Bügel 105 Mm., Schwere des anzuhängenden Gewichtes 5 Pfund.

**) In Betreff anderer Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure vergl. §. 139. b. Die im Text beschriebene zeichnet sich durch Einfachheit aus und übertrifft alle anderen Methoden an Genauigkeit (Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 56).

Kochflasche mit ihrem Kautschukpfropf und bewegt sie gelinde, um das Kalkhydrat aufzuschütteln und die Absorption der etwa aus dem Wasser beim Entleeren entbundenen und in die Kochflasche gelangten Kohlensäure zu bewirken. In gleicher Weise entleert man die folgenden Vierteltheile des Wassers. Ist dies geschehen, so bringt man, um auch das in dem Kolben *a* zurückgebliebene kohlensaure Gas nicht zu verlieren, etwa 50 CC. Kalkwasser oder ganz dünne Kalkmilch in den Kolben, schüttelt längere Zeit und entleert diese, wie das zum Nachspülen verwendete Wasser ebenfalls in die Kochflasche. Dieselbe wird nun verstopft und zugebunden.

Den Inhalt des Kolbens *a*, also die Menge des bei diesem Versuche verwandten Wassers, kann man durch Ausmessen bestimmen; am einfachsten aber und aller Correctionen überhebend ist es, wenn man den nach Angabe mit dem Mineralwasser wiederum gefüllten Kolben in eine tarirte Flasche entleert und die Gewichtszunahme derselben bestimmt.

8. Enthält die Quelle Schwefelwasserstoff, so bestimmt man denselben mit Hilfe der titrirten Jodlösung (§. 207. 12.) genau nach der in §. 148. I. a. beschriebenen Weise. — Enthält das Wasser der Quelle kohlensaures Alkali und ziemlich viel freie Kohlensäure, so braucht man das Verfahren in keiner Weise zu ändern, — ein Zusatz von Essigsäure oder von Chlorbaryum ist alsdann nicht erforderlich, da doppelt-kohlensaures Natron auf Jodlösung ohne Wirkung ist. — Wünscht man eine gewichtsanalytische Controle der maassanalytischen Bestimmung, so wähle man die Methode §. 148. I. c.

Da es bei alkalischen Mineralwassern zur Entscheidung der Frage, ein wie grosser Theil der gefundenen Schwefelverbindung als Schwefelwasserstoff, als Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall oder als Schwefelmetall zu berechnen sei, von Wichtigkeit ist, zu wissen, ob das Wasser bei andauerndem Durchstreichen eines indifferenten Gases seine Schwefelverbindung ganz oder theilweise verliert, so leite man einen Strom von Wasserstoffgas, welcher erst durch Quecksilberchloridlösung, dann durch Kalilauge gestrichen ist, durch eine abgemessene Menge des Mineralwassers, welche sich in einem mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossenen Kolben befindet. In die eine Oeffnung ist die bis auf den Boden des Kolbens reichende Röhre gepasst, durch welche das Gas eintritt, die andere Oeffnung trägt eine dicht unter dem Stopfen endigende, rechtwinkelig gebogene Röhre. Sobald das austretende Gas keine Spur von Schwefelwasserstoff mehr enthält und somit eine kleine Menge ganz schwach blauer Jodamylumlösung nicht mehr entfärbt (was erst nach Stunden einzutreten pflegt), unterbricht man das Einleiten und bestimmt in dem so behandelten Mineralwasser wiederum den Schwefelgehalt mittelst Jodlösung oder als Arsensulfür. Das Durchleiten des Wasserstoffgases durch das Mineralwasser ist an einem kühlen und schattigen Orte vorzunehmen.

Die Schwefelverbindung, welche unter solchen Umständen im Wasser gelöst bleibt, ist bei den Mineralwassern, welche auch freien Schwe-

felwasserstoff enthalten, Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall. So geeignet auch dieses, auch von W. B. und E. Rogers *) empfohlene Verfahren ist, um in solchen Wassern, welche nur oder fast nur freien Schwefelwasserstoff und kein unterschwefligsaures Salz enthalten, die gestellte Frage zu entscheiden**), so verliert es doch seine Brauchbarkeit bei den Schwefelwassern, welche vorzugsweise lösliche Schwefelmetalle oder Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle und neben diesen — wie dies öfters der Fall sein wird — unterschwefligsaure Salze enthalten.

Man bestimmt in solchen den an Wasserstoff oder Metall gebundenen Schwefel zunächst zusammen und dann wohl am besten mit Hülfe einer Cadmiumlösung, weil diese so empfindlich wie jede andere Metallsalzlösung ist (Anal. Belege Nro. 104) und nicht von unterschwefligsaurem Natron afficirt wird. Der Niederschlag von Schwefelcadmium kann jedoch, da er leicht Chlorcadmium enthält, nicht direct gewogen werden (Anal. Belege Nro. 105), sondern man muss den Schwefel darin nach §. 148. II. 2. bestimmen. Man treibt nun aus einer neuen Wassermenge zunächst den freien, dann den an Schwefelmetall zu Sulphydrat gebundenen Schwefelwasserstoff aus, bestimmt beide, indem man die austretenden Gase durch ammoniakalische Silberlösung streichen lässt, und findet schliesslich (wenn kein Bisulfuret zugegen ist) aus der Differenz den an Metall zu Einfach-Schwefelmetall gebundenen Schwefel.

Man kann sich dabei des Verfahrens bedienen, welches Simmler***) bei der mit grosser Sorgfalt ausgeführten Analyse des Stachelberger Mineralwassers angewandt hat. Man treibt zunächst mit Hülfe von reinem Wasserstoffgas unter Mitanwendung einer Luftpumpe das freie Schwefelwasserstoffgas aus, giesst dann zu dem davon befreiten Wasser durch eine Trichterröhre eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul und entfernt den hierdurch in Freiheit gesetzten (mit Schwefelmetall als Sulfosäure verbunden gewesenen) Schwefelwasserstoff.

Filtrirt man das Schwefelmangan ab und versetzt das erwärmte Filtrat mit einer Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd, so entsteht — sofern unterschwefligsaures Salz zugegen war — ein Niederschlag, welcher Schwefelsilber und neben diesem in der Regel Chlorsilber enthält. Man filtrirt ihn ab, entfernt das Chlorsilber durch Ammon, löst das ausgewaschene Schwefelsilber in Salpetersäure, bestimmt in der Lösung das Silber als Chlorsilber und berechnet daraus die unterschweflige Säure, vergl. §. 168 (239). — Die Bestimmung des Silbers im Schwefelsilber braucht man selbstverständlich nicht an der Quelle auszuführen.

In dem abfiltrirten Schwefelmangan hat man den mit Metall zu Monosulfuret gebundenen Schwefel, — enthält aber das Wasser ein Bi-

*) Journ. f. prakt. Chem. 64. 123.

**) Vergl. meine Analyse des Weilbacher Mineralwassers, Journ. f. prakt. Chem. 70. 8.

***) Journ. f. prakt. Chem. 71. 27.

sulfuret (in welchem Falle es in grösseren Mengen gelblich erscheint), so ist dem Mangansulfür derjenige Schwefel als freier Schwefel beige-mengt, welcher mit Monosulfuret zu Bisulfuret verbunden war; beim Be-handeln des Niederschlages mit Salzsäure bleibt derselbe ungelöst zurück.

Ich begnüge mich damit, die Grundlage des Verfahrens genau mit-getheilt zu haben und füge hinzu, dass in der oben citirten Abhandlung der von Simmler zum Austreiben des Schwefelwasserstoffs benutzte Apparat abgebildet und genau beschrieben ist.

9. Enthält das Wasser kohlen-saures Eisenoxydul in etwas grösserer Menge, zeigt es somit bei Zusatz von Gallus- und Gerbsäure eine ziemlich dunkelviolette Färbung, so versucht man das Eisenoxydul mit Hülfe der verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali (§. 207. 16) volumetrisch zu bestimmen (vergl. Seite 234). Man misst zu dem Ende etwa 500 CC. Wasser ab. Der Versuch wird in einem weissen Glas-gefässe gemacht, das auf einem Bogen weissen Papiere steht. Das Was-ser ist zuvor mit verdünnter Schwefelsäure zu versetzen.

Man stellt mehrere Versuche an, bis man hinlänglich constante Re-sultate erhält*). Riecht das Wasser nach Schwefelwasserstoff oder ent-hält es organische Substanzen in irgend erheblicher Menge, so lässt sich diese Bestimmungsmethode nicht anwenden**), — bei an Chlormetallen reichen Wassern fallen die Resultate aus dem Seite 425 angegebenen Grunde zu hoch aus, wenn man nicht alle daselbst angegebenen Vorsichts-maassregeln genau einhält***).

10. Sollen die sämmtlichen im Wasser aufgelösten Gase bestimmt werden, so füllt man

*) Dies rasche Verfahren ist namentlich insofern von hohem Werthe, als man mit Hülfe desselben in kurzer Zeit prüfen kann, um wie viel das Wasser der Quelle an Eisenoxydul abnimmt, bis es in die Reservoirs und aus diesen in die Bäder gelangt, oder um wie viel es beim Aufbewahren in Krügen nach kürzerer oder längerer Zeit verliert. — Die Eisenbestimmungen, welche ich so bei einer vorläufigen Untersuchung der Schwalbacher Quellen ausführte, stimmten fast genau überein mit den Resultaten der Gewichtsanalyse. — Auch beim Fassen eisenhal-tiger Quellen leistet das genannte Verfahren die wesentlichsten Dienste, indem man mit Hülfe desselben jedes besondere Quellehen gleich an Ort und Stelle mit hinlänglicher Genauigkeit prüfen kann.

**) Bei blosser Anwesenheit von Schwefelwasserstoff neben Eisenoxydul könnte man wohl folgende Modification anwenden, die ich jedoch noch nicht erprobt habe. Man bestimmt, eine wie grosse Menge Jodlösung einer bestimmten Menge über-mangansaurer Kalilösung in ihrer Wirkung auf eine gleiche Menge ganz verdünnten reinen Schwefelwasserstoffwassers entspricht; dann prüft man 500 CC. des Mineralwassers mit Jodlösung und 500 CC. mit übermangansaurem Kali. Erstere Prüfung liefert den Schwefelwasserstoff, letztere dann den Eisengehalt, wenn man von der verwendeten Chamäleonlösung das Quantum abzieht, welches der ver-brauchten Jodlösung in seiner Wirkung auf Schwefelwasserstoff gleichkommt.

***) Der eigenthümliche Geruch, den man meist bei der Prüfung angesäuerten salinischer Wasser mit übermangansaurem Kali wahrnimmt, rührt öfters von Brom oder Chlorbrom her. Bei Untersuchung der Elisabethenquelle zu Homburg v. d. H. beobachtete ich den Bromgeruch aufs deutlichste.

a) wenn es sich um die Untersuchung eines kohlenensäurearmen Wassers handelt, zunächst einen Kolben, wie ihn Fig. 155 zeigt, ganz mit demselben. Man senkt zu dem Ende den mit dem Mineralwasser gefüllten Kolben mittelst einer Stange oder durch Gewichte beschwert in den Brunnenschacht und saugt mittelst der bis auf den Boden des Kolbens

Fig. 156.

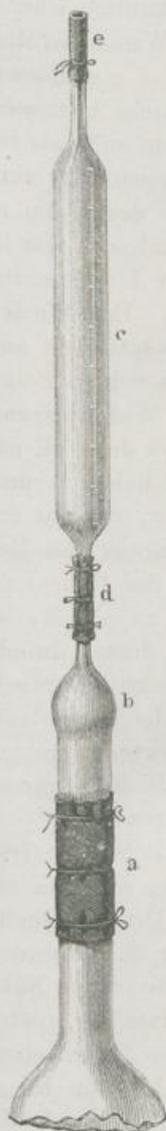


Fig. 155.



hinabreichenden Röhre von Gutta-Percha *a* das Wasser aus dem Gefässe so lange auf, bis es vollständig durch anderes ersetzt ist. Um bei den Unterbrechungen des Aufsaugens den Rückfluss des Wassers im Rohre zu verhindern, dient der Hahn *b* oder ein kleines Röhrenstück von vulkanisirtem Kautschuk, das man durch Zusammendrücken mit den Fingern schliessen kann. — Der Kolben ist ventilartig mit einer vulkanisirten Kautschukplatte *c* überbunden, die vermöge ihrer Elasticität

dem Rohre einen seitlichen Durchgang gestattet, nach dem Herausziehen desselben aber die Mündung vollständig verschliesst. Die im Brunnenschachte gefüllte Flasche wird nach Entfernung des Saugrohrs aus der Tiefe emporgezogen.

Ist dies geschehen, so verbindet man rasch mit der Flasche einen sogenannten Kautschukhahn *) *a*, Fig. 156, den man mit ausgekochtem Wasser anfüllt und verschliesst (R. Bunsen **).

Fliesst das Mineralwasser aus einer Röhre aus, so verbindet man diese mit einem Kautschukschlauch, leitet denselben bis auf den Boden des Kolbens, lässt längere Zeit hindurch Wasser einströmen und verschliesst endlich den Kolben mit dem Kautschukhahn wie zuvor angegeben.

Man verbindet alsdann das andere Ende des Hahns *a* mit dem Rohr *b*, bringt in letzteres etwas Wasser und setzt es mittelst des Kautschuk-

*) Ein solcher Kautschukhahn ist bereits Seite 599 beschrieben worden.

**) Gasometrische Methoden S. 117.

hahns *d* mit dem eingetheilten Rohr *c* in Verbindung. Letzteres muss mindestens $1\frac{1}{2}$ Mal so viel fassen, als das Volumen des in dem Wasser gelösten Gases kalt und bei gewöhnlichem Druck gemessen beträgt. — Wollte man daher das beschriebene Verfahren bei kohlenäurereichen Wassern anwenden, so müsste man bei einer angenommenen passenden Grösse der Röhre *c* so kleine Wassermengen nehmen, dass die Bestimmung der neben Kohlensäure im Wasser gelösten Gase unthunlich würde.

Man neigt jetzt den Apparat so weit, dass etwas Wasser in den Bauch der Kugel *b* tritt, und kocht, während der Hahn *a* geschlossen und der Hahn *d* geöffnet ist, so lange, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben und durch Wasserdampf ersetzt ist, worauf man das vulkanisirte Kautschukröhrchen *e* mittelst einer Ligatur oder Klemmschraube verschliesst. Nach dem Erkalten des Apparates öffnet man den Hahn *a*. Das Wasser in dem Kolben beginnt sogleich zu kochen und sein Gas in den luftleeren Raum zu entlassen. Man erwärmt ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden lang, ohne die Temperatur von 90° C. zu überschreiten. Das Wasser im Kolben bleibt hierbei in stetem Kochen und alles Gas entweicht aus demselben. Man erhitzt jetzt den Kolben etwas stärker, bis sich in Folge der grösseren Ausdehnung der Dämpfe das ausgekochte Wasser genau bis an die Ligatur *d* erhebt. In dem Augenblicke, wo dies der Fall ist, schliesst man die Ligatur, entfernt die Röhre *c* von dem Rohre *b* und öffnet sie unter Quecksilber durch Lüften der Ligatur bei *e*, um das erhaltene Gas an der Röhreneintheilung (unter Berücksichtigung des Barometer-, des Thermometer- und des Quecksilberstandes in der Röhre) zu messen (R. Bunsen*). Steht kein eingetheiltes Rohr *c* zu Gebot, so kann man sich auch eines nicht eingetheilten bedienen, dessen Inhalt man kennt. Sobald nach Oeffnung der Ligatur das Quecksilber innen und aussen gleich hoch steht, schliesst man die Ligatur wieder, lässt dann das in die Röhre eingedrungene Quecksilber in einen graduirten Cylinder fließen, misst es, zieht sein Volum von dem Rauminhalt der ganzen Röhre ab und erfährt so das Volum des ausgetriebenen Gases.

Da man an der Quelle den ganzen Apparat zur wirklichen Analyse der ausgetriebenen Gase nicht leicht zur Hand haben wird, so ist es am sichersten, wenn man sie in zugeschmolzenen Röhren vom Ort der Quelle zum Laboratorium mitnimmt. Man ersetzt zu dem Ende die Röhre *c* durch ähnlich gestaltete, nicht eingetheilte Röhren, welche in der Nähe des dickeren Theiles oben und unten so verengt sind, dass sie später leicht abgeschmolzen werden können, verfährt so wie oben beschrieben, und schmilzt, nachdem das Auskochen vorüber und die Ligatur bei *d* geschlossen ist, die Röhre an den ausgezogenen Stellen mittelst eines Löthrohres, wie es Fig. 157 darstellt**), oder mit Hülfe einer Aeolipile ab. Es ist zweckmässig, zwei bis drei Röhren auf diese Weise zu füllen. Da die

*) Gasometrische Methoden S. 18.

**) *a* ist eine kleine, etwa 3 Grm. Oel fassende Lampe; sie ist mittelst eines etwas biegsamen Drahtes und der kleinen Hülse *b*, durch welche die Löthrohrspitze

Gesammtmenge des Gases in Bezug auf ein bestimmtes Wasserquantum schon durch den ersten Versuch bekannt ist, so ist es bei den zum Transport des Gases bestimmten Röhren gleichgültig, ob sie alles ausgetriebene Gas enthalten oder ob ein kleiner Theil desselben in der Siedekugel bleibt.

Fig. 157.



Fig. 158.



b. Bei kohlenensäurereichen Mineralwassern ist, wie erwähnt, das beschriebene Verfahren weniger anwendbar. Das Entweichen der anderen gelösten Gase wird bei solchen durch die sich in reichlicher Menge entwickelnde Kohlensäure befördert und man kann daher des luftleeren Raumes eher entbehren. Ich bediene mich bei solchen Wassern folgender Methode.

Ein etwa 500 CC. fassender Kolben wird in der zuvor beschriebenen Weise mit Mineralwasser gefüllt, dann ein durchbohrter unter Mineralwasser gekneteter Kautschukpfropf aufgesetzt und in diesen, dessen Höhlung nunmehr Wasser enthält, eine Gasleitungsröhre eingedreht, welche mit destillirtem Wasser gänzlich gefüllt ist. Die Röhre ist erst in rechtem Winkel, dann in stumpfem Winkel gebogen; der schief abwärts führende lange Theil ist am Ende aufwärts gekrümmt. Es gelingt auf angegebene Art ohne Mühe, Kolben und Gasleitungsrohr vollkommen mit Wasser zu füllen. Man stellt jenen auf ein Drahtnetz und taucht das aufgebogene Ende der Röhre in eine Schale, welche ausgekochte Kalilauge von etwa 1,27 specif. Gewicht enthält, und in die eine mit ausgekochter Kalilauge gefüllte Röhre von beifolgender Gestalt umgestürzt ist. Der Theil *a*, Fig. 158, fasst ungefähr 5 CC. Den Theil *b* versieht man vor dem Gebrauche mit einem aussen aufgeklebten Papierstreifen, auf dem man eine kleine Scala anbringt, welche den Inhalt des darüber befindlichen Röhrenstückes in Cubikcentimetern angibt. Die Scala wird leicht und rasch angefertigt, indem man aus einer Quetschhahnbürette in die umgekehrte Röhre Wasser ausfließen lässt, bis die Flüssigkeit den gleich weiten Theil der Röhre erreicht; jetzt lässt man bis zu einer ganzen Zahl von Cubikcentimetern ausfließen, macht den ersten

gesteckt wird, mit dem Löthrohre verbunden. Durch Biegen des Drahtes gelangt man leicht dahin, der Flamme die richtige Beschaffenheit zu geben. Der Kork *c* dient als Mundstück, um den ganzen Apparat mit den Zähnen allein halten und regieren zu können.

Strich, lässt einen weiteren Cubikcentimeter einfließen, macht wieder einen Theilstrich etc. — Nachdem man die Mündung der Gasleitungsröhre unter die Oeffnung des Kalilauge enthaltenden Rohres gebracht hat, fängt man an, den Kolben langsam zu erhitzen. Die entweichende Kohlensäure wird von der Kalilauge absorbirt, die unabsorbirbaren Gase sammeln sich in dem Theile *a*. Man erhitzt allmählich zum Kochen und setzt dies fort, bis das Gasvolum sich nicht mehr vermehrt. Nach Entfernung der Gasleitungsröhre lässt man erkalten, misst unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck das Gas an der Scala, schmelzt alsdann mittelst einer Aeolipile oder des in Fig. 157, Seite 679 abgebildeten Löthrohres den Theil *a* ab, um dessen Inhalt in das Laboratorium zu transportiren und dort weiter zu prüfen. — Sollte bei einer ersten Auskochung das Gas die Röhre nicht bis zur Scala füllen, so würde man das von einer zweiten Wassermenge gelieferte Gas in dieselbe Röhre leiten. — Es ist zweckmässig, in dieser Weise zwei Röhren zu füllen. Der Fehler, den man bei dieser Methode dadurch macht, dass man das Wasservolum nicht ganz genau kennt, aus welchem das Gas stammt (denn es wird beim Erwärmen ein Theilchen in die Röhre getrieben, bevor es sein Gas abgegeben hat, und in dieser zwar stark, aber doch nicht so erhitzt, dass man sicher sein könnte, alles und jedes Gas auszutreiben), sowie dass man die Tension des in der Kalilauge enthaltenen Wassers nicht genau in Rechnung bringen kann, ist jedenfalls geringer als der, den man begeht, wenn man kleine Mengen sehr gasreicher Wasser nach der in *a* beschriebenen Methode behandelt und dabei kaum messbare Quantitäten unabsorbirbarer Gase erhält.

11. Wünscht man die Natur der Gase genau kennen zu lernen, welche der Quelle frei entströmen, so fängt man sie in 40 bis 60 CC. fassenden Proberöhren auf.

Fig. 159.

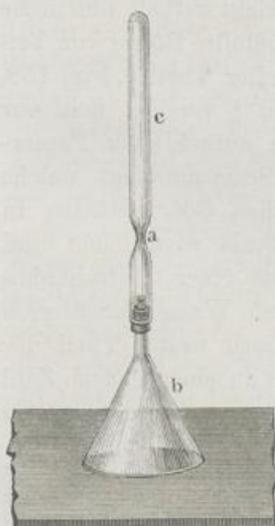


Fig. 160.



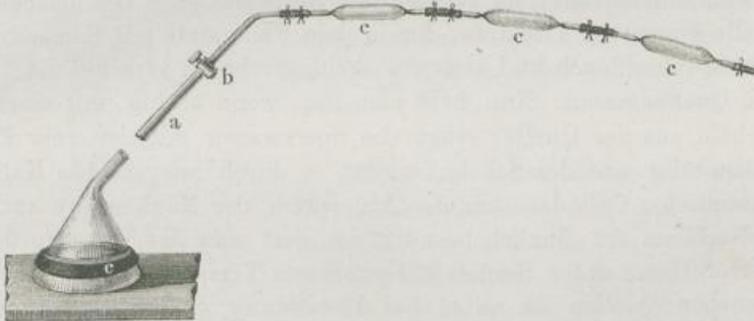
Dieselben werden wie es Fig. 159 zeigt, mittelst eines Korkes oder Kautschukrohres zum Behufe der Auffangung des Gases mit einem Trichter luftdicht verbunden. Die Röhren sind bei *a* bis zur Dicke eines dünnen Strohhalmes vor der Lampe ausgezogen. Sollen grössere Gasmengen aufgefangen werden, so benutzt man Arzneiflaschen mit ausgezogenem Halse (Fig. 160). Nachdem man die Röhren

oder Flaschen mit dem Mineralwasser gefüllt und mittelst eines Korks oder Kautschukschlauches mit dem Trichter luftdicht verbunden hat, taucht man den mit der Trichtermündung nach oben gekehrten Apparat unter den Quellenspiegel ein und saugt mittelst einer bis auf den Boden des Röhrchens oder der Flasche reichenden engen Röhre das bei der ersten Füllung mit Luft in Berührung gewesene Wasser so lange auf, bis man überzeugt sein kann, es durch anderes Wasser aus der Quelle ersetzt zu haben. Man dreht jetzt den Apparat unter Wasser um und lässt das Quellengas durch den Trichter ansteigen. Werden die Blasen in dem Trichterhalse oder unter der Verengung des Röhrchens zurückgehalten, so kann man sie leicht durch Klopfen des Trichterrandes gegen eine harte Unterlage zum Aufsteigen bringen.

Man lässt so viel Gas eintreten, dass das Röhrchen und der Hals des Trichters damit erfüllt sind, schiebt alsdann eine Schale unter den Trichter, hebt die Vorrichtung mit Hülfe derselben heraus, erwärmt die verengte Stelle des Röhrchens oder der Flasche zunächst, um die Feuchtigkeit zu entfernen und schmilzt alsdann ab. Da die im Trichter über dem Niveau der Schale emporragende Wassersäule den Druck des Gases gegen den der Atmosphäre verringert, so hat man ein Aufblasen des Glases nicht zu befürchten (R. Bunsen*). Zum Erwärmen und Abschmelzen bedient man sich einer Aeolipile oder des Seite 679 genannten Löthrohres. Es ist erforderlich, mehrere Röhren oder Flaschen auf diese Art zu füllen.

Macht die Beschaffenheit der Quelle ein Füllen der Röhren auf diese Art nicht möglich, so bedient man sich eines mittelst eines Bleiringes *c* (Fig. 161) beschwerten Trichters, welchen man an einer starken Schnur

Fig. 161.



in die Quelle versenkt (R. Bunsen**). Das Rohr des Trichters wird durch einen Kautschukschlauch mit der Zinnröhre *ab*, und diese mit den Glasröhrchen *ccc* verbunden. Nachdem man den Trichter durch Aussaugen der Luft bis zum Hahn *b* mit Wasser gefüllt hat, lässt man das aufzu-

*) Gasometrische Methoden S. 3.

**) Gasometrische Methoden S. 5.

fangende Gas in den Trichter aufsteigen, bis es sich unter einer den Atmosphärendruck überwiegenden Pressung befindet. Man öffnet sodann den Hahn *b* und lässt dasselbe durch die Sammelröhren *ccc* so lange strömen, bis man überzeugt sein kann, dass alle atmosphärische Luft verdrängt ist. Die 40 bis 60 CC. fassenden Röhren, deren ausgezogene Enden an der zum Abschmelzen bestimmten Stelle etwas verdickt und verengt sind, und deren man drei bis vier zugleich anwenden kann, sind durch kleine Kautschukschläuche verbunden. Sie werden nach vorgängiger Erwärmung, an der ersten und letzten Kautschukverbindung durch Zusammenpressen mit den Fingern oder Schraubenklemmen luftdicht verschlossen, und endlich, sobald ihre Temperatur wieder so weit gesunken ist, dass der äussere Luftdruck den inneren ein wenig überwiegt, der Reihe nach abgeschmolzen.

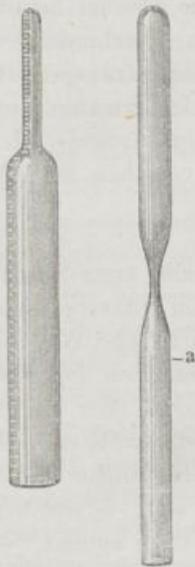
Bei Säuerlingen besteht das den Quellen frei entströmende Gas oft so vorwaltend aus Kohlensäure, dass man eine sehr grosse Zahl von Röhren füllen muss, um nach Absorption der Kohlensäure durch Kalihydrat schliesslich nur eine zu weiterer Untersuchung genügende Menge der anderen Gase (Stickgas, Sumpfgas, Sauerstoffgas) zu erhalten. — Bei solchen Quellen ziehe ich es vor, an der Quelle einerseits das Verhältniss zwischen durch Kalihydrat absorbirbaren und nicht absorbirbaren Gasen zu bestimmen und andererseits die unabsorbirbaren Gase allein aufzufangen, einzuschmelzen und später genau zu untersuchen.

Um ersteren Zweck zu erreichen, füllt man einen 20 bis 30 Mm. weiten, 200 bis 300 CC. fassenden graduirten Cylinder mit Mineralwasser unter Aussaugen des erst eingedrungenen mittelst einer Glasröhre, und stürzt ihn je nach Beschaffenheit der Quelle in deren Bassin, oder in eine mit Mineralwasser gefüllte Porzellanschale um. Man füllt ihn im ersten Fall unmittelbar, im zweiten mit Hülfe des oben beschriebenen in die Quelle gesenkten Trichters, der in dem Falle statt mit Sammelröhren mit Kautschukschlauch und Gasentwickelungsrohr zu versehen ist, ganz mit den Quellgasen. Nun hebt man ihn, wenn nöthig, mit einer Porzellanschale aus der Quelle, saugt das Sperrwasser mittelst einer Pipette fast vollständig aus der Schale, ersetzt es durch ausgekochte Kalilauge und bewegt den Cylinder, um die Absorption der Kohlensäure zu befördern. Nachdem sie gänzlich beendigt ist, liest man das Volumen des unabsorbirten Gases unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck ab. Bei manchen Quellen ist selbst bei Anwendung grösserer Cylinder ein Messen des unabsorbirbaren Gases nur dann möglich, wenn ihr oberer Theil verengt ist, Fig. 162.

Um nun die unabsorbirbaren Gase allein aufzufangen, bediene ich mich immer des eingesenkten, mit Kautschukschlauch und enger Gasleitungsröhre verbundenen Trichters. Letztere taucht in eine ausgekochte Kalilauge enthaltende Schale, in welche ein Röhren von der Form der Fig. 163 umgestürzt ist; den Kautschukschlauch, mit welchem die Gasleitungsröhre verbunden ist, hat man zuvor mit einem vorläufig geöffneten Schrau-

benquetschhahn versehen. Sobald man überzeugt sein kann, dass das aus dem Trichter kommende Gas völlig frei von atmosphärischer Luft ist,

Fig. 162. Fig. 163. bringt man das aufgebogene Ende der Gasleitungsröhre unter die Röhre Fig. 163 und sorgt durch geeignetes Schliessen des Quetschhahnes für ein geregeltes Zutreten kleiner Gasblasen. Da dieselben fast ganz absorbiert werden, so dauert es natürlich lange Zeit, bis das Rohr etwa zur Stelle *a* gefüllt und zum Abschmelzen geeignet ist.



12. Entströmt der Quelle Schwefelwasserstoffgas, so nimmt man, um dieses zu bestimmen, einen grösseren Kolben mit etwas ausgezogenem Halse zu Hülfe, füllt denselben mit Mineralwasser, schiebt über den Hals ein Stück eines weiten, mit Natronlauge gereinigten Kautschukschlauches, welches mit einem starken Quetschhahn versehen ist, steckt in das andere Ende des kleinen Schlauches einen Trichter, füllt diesen ebenfalls mit Wasser, dreht das Ganze unter dem Wasserspiegel um und fängt die Gase auf. Sobald der Kolben gefüllt ist, schliesst man den Quetschhahn, stülpt den Kolben

in ein Becherglas um, welches mit überschüssigem Ammon versetztes Kupferchlorid enthält, öffnet den Quetschhahn, lässt soviel von der Lösung eintreten, als man für genügend erachtet, schliesst dann den Hahn, schüttelt, lässt längere Zeit stehen und bestimmt endlich in dem abzufiltrierenden Schwefelkupfer den Schwefel (aus dessen Menge das Volumen des Schwefelwasserstoffs zu berechnen ist) nach §. 148. II. 2. a. Zieht man die so gefundene Menge Schwefelwasserstoff ab von den in 11. bestimmten, durch Kalilauge absorbirbaren Gasen, so erhält man das Volumen der Kohlensäure.

Fig. 164.



13. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes gasreicher Mineralwasser bedient man sich zweckmässig der in Fig. 164 dargestellten Flaschen. Sie fassen 200 bis 400 CC. Ihr Hals geht, so wie es die Figur zeigt, in eine möglichst gleichweite, etwa 50 Mm. lange cylindrische Röhre über, welche ein Lumen von 5 bis 6 Mm. hat, und an welcher sich eine eingätzte Millimeterscala befindet. Die Oeffnung der Flaschen muss ganz rund sein, damit sie mit den dazu gehörenden Kautschukstopfen luftdicht verschlossen werden können. Man taucht eine solche Flasche, um sie zu füllen,

unter den Wasserspiegel. Bei der angegebenen Weite des ausgezogenen Halses füllt sie sich ohne alle Schwierigkeit. Sobald der Wasserstand etwa bis in die Mitte des ausgezogenen Halses reicht, verschliesst man die Oeffnung unter Wasser mit dem Daumen, nimmt die Flasche heraus und setzt ungesäumt den wohl einzudrehenden und zu überbindenden Kautschukstopfen auf. In diesem Zustande wird die Flasche transportirt. Es ist gut, wenn man zwei solche Flaschen füllt. — In Ermangelung derselben fülle man in gleicher Art mehrere enghalsige Arznei- oder Weinflaschen, welche mit einer Scala am Halse nicht versehen zu sein brauchen.

14. Man nimmt auf Alles Rücksicht, was die Quelle etwa Besonderes bietet und was überhaupt für die Untersuchung von Interesse sein kann; so namentlich darauf, wie viel Wasser und wie viel freies Gas die Quelle liefert, — ob diese Mengen in verschiedenen Jahreszeiten, bei verschiedenem Wasserstande benachbarter Flüsse constant sind oder nicht, — ob das Niveau constant ist, — ob sich in den Ausflussröhren und etwaigen Reservoirs ein schlammiger Absatz oder ein fester Sinter bildet (von welchem dann eine ziemliche Menge mitzunehmen ist), — welcher Formation das Gebirge angehört, in dem die Quelle zu Tage kommt, — wie tief sie entspringt, — wie sie gefasst wurde, — welches die vorwaltende Wirkung des Wassers ist u. s. w.

B. Arbeiten im Laboratorium.

I. Qualitative Analyse.

Dieselbe wird nach der in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, elfte Aufl. §. 211. beschriebenen Weise ausgeführt*).

II. Quantitative Analyse.

§. 209.

Der Gang, den man bei der quantitativen Analyse der Mineralwasser zu befolgen hat, ist verschieden je nach der Abwesenheit oder Gegenwart

*) Mineralwasser, die lange in Krügen aufbewahrt worden sind, zeigen oft Geruch nach Schwefelwasserstoff, auch wenn sie im frischen Zustande ganz frei davon waren. Es rührt dies daher, dass ein Theil der schwefelsauren Salze, in Berührung mit dem feuchten Korke oder anderweitigen organischen Substanzen, zu Schwefelmetallen reducirt wird, aus denen alsdann die freie Kohlensäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

von kohlensaurem Alkali. Da er bei alkalischen Wassern einfacher ist, so wollen wir zuerst den Gang bei nicht alkalischen betrachten, weil darin der für jene schon fast völlig enthalten ist, und zwar gehen wir dabei von der Annahme aus, dass alle Stoffe vorhanden sind, welche in der Regel neben einander in salinischen Wassern vorzukommen pflegen. — Alsdann soll darauf aufmerksam gemacht werden, inwiefern bei alkalischen Wassern der Gang sich anders gestaltet, sowie was bei der Analyse von Schwefelwassern zu bemerken ist.

Da das Eindampfen grösserer Wasserquantitäten, wie es zur Bestimmung der in ganz geringen Mengen vorhandenen Substanzen erforderlich ist, viel Zeit in Anspruch nimmt, so lässt man es zweckmässig neben der eigentlichen Analyse hergehen und macht gleich damit den Anfang.

Man verdampft somit nach und nach den Inhalt von drei grossen Flaschen, also etwa 20000 Grm. Wasser, in einer Platinschale oder auch (aber dann muss auf die Entdeckung und Bestimmung der Thonerde in dieser Portion verzichtet werden) in einer Schale von echtem Porzellan, unter Zusatz von soviel absolut reiner Salzsäure, dass die Flüssigkeit eine schwach saure Reaction zeigt. Das Abdampfen geschieht am reinlichsten in einem besonderen Raume, in welchen Niemand Zutritt hat, über Gas- oder Spirituslampen oder auch im Sandbade; dass dabei die grösste Reinlichkeit obwalten muss, bedarf keiner Erwähnung. Man kann daher dieses Geschäft nicht gut in fremde Hand geben. Wenn die Flüssigkeit anfängt concentrirt zu werden, so setzt man das Abdampfen auf dem Wasserbade oder auf dem sehr gelinde warmen Sandbade fort, bis die Masse völlig trocken geworden.

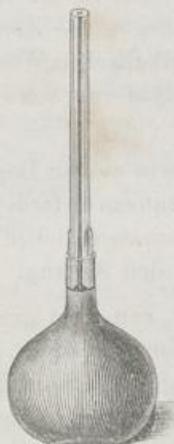
Der eigentlichen Analyse lässt man ferner vorangehen die

Bestimmung des specifischen Gewichts.

a. Bei gasarmen Wassern bringt man eine Flasche Mineralwasser und eine Flasche destillirtes Wasser auf gleiche Temperatur und bestimmt dieselbe. — Man füllt alsdann ein mit einem Glasstopfen gut verschliessbares Fläschchen von wenigstens 100 Grm. Inhalt, nachdem man es leer gewogen hat, zuerst mit dem destillirten Wasser und wägt, dann mit dem Mineralwasser und wägt wieder. Der Quotient, welchen man erhält, wenn man mit dem Gewicht des Wassers in das Gewicht des Mineralwassers dividirt, ist das specifische Gewicht des letzteren. — Hat man ein etwas grosses Gläschen mit eingeschliffenem, langem, durchbohrtem Stopfen, ein sogenanntes Piknometer (Fig. 165 a. f. S.), so ist dessen Anwendung zur Bestimmung des specifischen Gewichtes vorzuziehen. Man achte sorgfältig, dass sich keine Gasblasen in den mit Wasser gefüllten Gläsern befinden.

b. Bei gasreichen Mineralwassern ist diese Methode nicht ausführbar, wenn man nicht zuvor das Wasser von einem Theile seiner Kohlensäure befreit.

Fig. 165.



Dass man aber dann nicht mehr das wahre specifische Gewicht des Mineralwassers, wie es die Quelle liefert, findet, und dass verschiedene Analytiker zu abweichenden Resultaten kommen müssen, liegt auf der Hand. — Bei solchen Wassern bestimmt man somit das specifische Gewicht mit Hilfe der Flaschen, welche in §. 208. 13. beschrieben und nach Angabe gefüllt worden sind.

Man stellt die Flasche in einen Raum von wenig wechselnder Temperatur auf eine vollkommen wagerechte Unterlage, und unmittelbar daneben eine etwas grössere Flasche mit destillirtem Wasser, deren Mündung mit einem Korke verstopft ist, durch dessen Bohrung ein Thermometer in das Wasser reicht. Nach 12 Stunden kann man überzeugt sein, dass der Inhalt beider Flaschen die-

selbe Temperatur hat. Man liest jetzt einerseits den Stand des Thermometers, andererseits den der Flüssigkeit an der Scala ab, was am besten mittelst eines in 6 bis 8 Fuss Entfernung aufgestellten, horizontal gerichteten und an einem verticalen Stabe verschiebbaren Fernrohrs geschieht.

Man wägt nun die Flasche sammt Kautschukpfropf auf einer hinlänglich empfindlichen Wage, nimmt den Pfropf ab, ohne ihn zu benetzen, entleert die Flasche, spült sie aus, füllt sie mit destillirtem Wasser bis ganz wenig über den Stand, welchen das Mineralwasser hatte, trocknet die Flasche vollkommen ab, lässt sie wieder eine genügende Zeit lang neben der anderen, das Thermometer enthaltenden Flasche stehen, und erniedrigt jetzt den Wasserstand im Halse genau so weit, dass die Ablesung bei dem Mineralwasser und bei dem destillirten Wasser ganz dieselbe Zahl ergibt. Nachdem man sich schliesslich überzeugt hat, dass die Temperatur dieselbe geblieben, setzt man den Kautschukpfropf auf und wägt. Zieht man schliesslich das Gewicht der mit dem Pfropf versehenen leeren und trocknen Flasche, welches vorher ermittelt sein oder nachher bestimmt werden muss, ab von den beiden erhaltenen Gewichten, so sind die Factoren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Mineralwassers aufs genaueste gegeben.

Beabsichtigt man in Ermangelung solcher Flaschen die Bestimmung des specifischen Gewichtes mit Hilfe enghalsiger Arznei- oder Weinflaschen auszuführen, so hat man bei diesen anstatt der Scalenablesung den Wasserstand im Halse für eine bestimmte Temperatur mittelst feiner Punkte, welche auf drei fest aufgeklebten dünnen Papierstreifen anzubringen sind, zu bezeichnen und die Flasche, nach dem Wägen und Entleeren, mit destillirtem Wasser genau eben so weit zu füllen.

Die Quantitäten, welche zu den im Folgenden zu beschreibenden einzelnen Bestimmungen verwendet werden, kann man entweder geradezu durch Wägung bestimmen, oder man kann sie messen, indem man die bei Bestimmung des specifischen Gewichtes (nach a.) benutzte kleine Flasche oder sonstige beliebige Messgefäße anwendet. Ich ziehe das Wägen vor, weil man hierbei am leichtesten beliebige Wassermengen in runden, Gramme ausdrückenden Zahlen nehmen kann.

1. Bestimmung des Gesamtquantums der fixen Bestandtheile.

Man wägt, je nach der Concentration des Mineralwassers, 200 bis 1000 Grm. desselben in einem Kolben ab, oder benutzt auch geradezu den Inhalt einer kleineren, mit Wasser gewogenen und nach dem Entleeren zurück zu wägenden Flasche. Letzteres Verfahren ist unerlässlich, wenn sich aus dem Wasser ein Bodensatz abgesetzt hat, welcher zuletzt durch Ausspülen mit destillirtem Wasser aus der Flasche in die Abdampfschale zu bringen ist. Man verdampft das Wasser vorsichtig, indem man von Zeit zu Zeit wieder zugießt, in einer gewogenen Platinschale, bei einer den Siedepunkt nicht erreichenden Temperatur. Ist das Wasser sehr gasreich, so ist die Schale, anfangs und nach Zusatz frischer Portionen, mit einem grösseren Uhrglase zu bedecken. Das Abdampfen kann direct über der Lampe ausgeführt werden. Man vollendet es im Wasserbade, trocknet den Rückstand im Luft- oder Oelbade bei 180° C., bis sein Gewicht bei wiederholten Wägungen constant bleibt, und bestimmt dieses^{*)}. — Man füllt nun die Schale wieder halb mit destillirtem Wasser, fügt, während man sie mit einer Glasschale bedeckt hält, von Zeit zu Zeit einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu, bis man sicher ist, dass die Menge derselben genügt, um alle Salze in Sulfate zu verwandeln, verdampft zur Trockne, glüht (§. 97. 1.) und wägt. Die so erhaltene Zahl liefert eine gute Controle der Analyse (siehe unten). Bei Abdampfungsrückständen, die sehr reich an kohlen saurem Kalk sind, ist es besser, wenn man erst Salzsäure zusetzt, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, und dann mit Schwefelsäure abdampft.

^{*)} Die Quantität des Chlormagnesiums erleidet bei dieser Operation eine kleine Verminderung, indem sich ein Theil desselben mit Wasser in der Weise umsetzt, dass Salzsäure entweicht und Magnesia zurückbleibt. Der Fehler ist jedoch ziemlich unbedeutend und kann meist vernachlässigt werden, da die Gesamtsumme der so gefundenen Salze aus Gründen, welche bereits im §. 205. I. 8. angegeben sind, doch nie genau mit der Summe der direct gefundenen einzelnen Bestandtheile übereinstimmen kann. — Will man die genannte Fehlerquelle thunlichst vermeiden, so kann man, nach Mohr's Vorschlag, das Wasser mit einer gewogenen Quantität geglühten kohlen sauren Natrons, oder, nach Tillmann's Methode (Annal. d. Chem. u. Pharm. 81. 369), unter Zusatz einer bekannten Menge Schwefelsauren Kalis abdampfen. Im letzteren Falle entsteht aus $MgCl$ und $2(KO, SO_3)$ das Doppelsalz $KO, SO_3 + MgO, SO_3$ und KCl .

2. Bestimmung der Schwefelsäure.

Gibt Chlorbarium in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser sogleich starke Trübung, so versetzt man etwa 500 Grm. Wasser mit Salzsäure, fügt Chlorbaryum zu, lässt 24 Stunden absetzen und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach §. 132. I. 1. Entsteht bei der angeführten Probe nur geringe Trübung, so dampft man 1000 bis 2000 Grm. unter Zusatz von Salzsäure auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ oder noch weiter ein und verfährt wie angegeben.

3. Bestimmung des Chlors, Jods und Broms zusammen.

Man säuert 50 bis 1000 Grm. des Wassers mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Silberoxyd und bestimmt den Niederschlag nach §. 141. I. a. — Wasser, welche nur wenig Chlor enthalten, sind vor Zusatz der Salpetersäure zu concentriren. Entsteht dabei ein Niederschlag, so kann derselbe abfiltrirt oder mit Salpetersäure gelöst werden, ehe man mit Silberlösung fällt.

4. Bestimmung der Totalmenge des Kalks, der Magnesia, des Eisens, der Kieselsäure und der Alkalien.

Man wägt eine von den Flaschen (§. 207. 4.), welche an der Quelle mit ganz klarem, nöthigenfalls filtrirtem Wasser gefüllt worden sind, im Ganzen, giesst dann vorsichtig und ohne einen Tropfen zu verschütten, etwas in ein Becherglas aus und versetzt sowohl das Wasser in letzterem, wie auch jenes in der Flasche mit etwas Salzsäure, so dass dieselbe gelinde vorwallt. Man bedeckt die Flasche mit einem Uhrglase, das Becherglas mit einer Glasplatte und erwärmt höchst gelinde, bis die Kohlensäure entwichen ist. Den Inhalt beider Gefässe verdampft man sodann in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne und scheidet die Kieselsäure nach §. 140. II. a. ab. Um zu prüfen, ob dieselbe rein ist, behandelt man sie mit Flusssäure und Schwefelsäure nach Seite 372. Bleibt ein Rückstand, so kann derselbe schwefelsaurer Baryt, möglichenfalls auch Titansäure sein. Im letzteren Falle löst er sich, wenn man ihn mit saurem schwefelsauren Kali schmelzt und die Schmelze mit kaltem Wasser behandelt, im ersten Falle bleibt er ungelöst.

Die salzsaure Lösung kocht man mit etwas Salpetersäure und scheidet etwa vorhandenes Eisenoxyd sammt etwaiger Thonerde nach §. 159. 3. a. (62) mit Ammon ab. Hat der Niederschlag die Farbe des Eisenoxydhydrates, so ist auch alle Phosphorsäure im Niederschlage enthalten. Man löst ihn nach einigem Auswaschen auf dem Filter in ein wenig Salzsäure, wäscht das Filter aus, fällt die Lösung wiederum mit Ammon, filtrirt durch dasselbe Filter, wäscht aus, glüht und wägt den Niederschlag. Er ist Eisenoxyd + Thonerde und + Phosphorsäure, wenn solche zugegen sind; auch kann er

Spuren von Kieselsäure enthalten. Man löst ihn in concentrirter Salzsäure und bestimmt zur Controle das Eisen mittelst Zinnchlorürs (§. 113. 3. b.), oder man schmelzt ihn mit saurem schwefelsauren Kali, löst die Schmelze in Wasser, reducirt die Lösung mit Zink und bestimmt das Eisen mit übermangansaurem Kali (§. 113. 3. a.). Im einen wie im anderen Falle ist beim Lösen zurückbleibende Kieselsäure vom Eisenoxydniederschlag abzuziehen und der Kieselsäure zuzurechnen. — Eine Differenz zwischen dem maassanalytisch gefundenen Eisenoxyd und dem gewogenen, der Hauptsache nach aus Eisenoxyd bestehenden Niederschlage ist nicht geeignet, als Thonerdebestimmung oder Phosphorsäurebestimmung zu gelten, da die in der relativ kleinen Wassermenge vorhandene Thonerde und Phosphorsäure in der Regel in zu geringer Quantität vorhanden sein wird.

In der von dem Eisenoxydniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit trennt und bestimmt man Kalk (einschliesslich der mit demselben niederfallenden geringen Menge Strontian) und Magnesia mittelst reinen (kali- und natronfreien) oxalsauren Ammons genau nach §. 154 (32). Der oxalsaurer Kalk ist somit durch doppelte Fällung von Magnesia gänzlich zu befreien, und die Magnesia wird erst gefällt, nachdem die Ammonsalze entfernt sind. Zur Fällung der Magnesia wendet man in diesem Falle reines (kali- und natronfreies) phosphorsaures Ammon an, welches in geringem Ueberschusse zuzusetzen ist.

Nachdem man schliesslich nach der §. 153. 4. b. (21) angegebenen Methode die Phosphorsäure (und zugleich die etwa noch anwesende Schwefelsäure) entfernt hat, bestimmt man die Alkalien als Chlormetalle (§. 97. §. 98). Wenn man sich von ihrer Reinheit überzeugt hat (Seite 438, Anmerkung), bestimmt man darin das Kali nach §. 152. 1. a. (1).

Die beschriebene Methode ist in der Regel anwendbar, weil die Menge des Mangans so gering ist, dass sie die Genauigkeit der Bestimmung des Kalks und der Magnesia, mit welchen Basen das Manganoxydul niederfällt, nicht beeinträchtigt. Wäre sie grösser, so würde, nach Abscheidung der Kieselsäure und des Eisens, Fällung des Mangans durch Schwefelammonium nach §. 159 (59) geboten sein, bevor man zur Abscheidung des Kalks etc. schreitet.

Häufig zieht man es vor, in der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit nur Kalk und Magnesia nach §. 154 (32), die Alkalien aber in einer besonderen Wassermenge zu bestimmen. In dem Falle kocht man etwa 500 bis 1000 Grm. Wasser mit reiner Kalkmilch, am besten in einer Silberschale, engt das Filtrat ein, fällt den Kalk mit kohlen-saurem und etwas oxalsaurem Ammon, filtrirt, verdampft in einer ungewogenen Platinschale zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch gelindes Glühen, behandelt den Rückstand mit Wasser, versetzt mit Ammon und kohlen-saurem Ammon, lässt längere Zeit stehen, filtrirt dann von dem stets vorhandenen (Reste von Kalk und Magnesia enthaltenden) Niederschlage in eine gewogene Platinschale ab und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle. Wenn wenig Schwefelsäure im Wasser ist, genügt es, beim Ab-

dampfen der die Alkalien enthaltenden Flüssigkeit zuletzt etwas Salmiak zuzusetzen; ist dagegen viel Schwefelsäure vorhanden, so füge man gleich anfangs vor dem Zusatze der Kalkmilch eine der bekannten Schwefelsäure äquivalente Menge Chlorbaryum zu. Auch bei diesem Verfahren ist in Betreff der Chloralkalimetalle das auf S. 438 in der Anmerkung Gesagte nie ausser Acht zu lassen.

5. Bestimmung des beim Kochen des Wassers gelöst bleibenden Kalks*).

Man tariere oder wäge eine etwa 1500 CC. fassende Kochflasche, bringe 1000 Grm. Mineralwasser in dieselbe, erhitze dasselbe zum Kochen und lasse es unter zeitweisem Ersatze des verdampfenden Wassers durch destillirtes Wasser eine Stunde lang sieden. Nach völligem Erkalten wägt man den Kolben sammt Inhalt, zieht davon das Gewicht des leeren Kolbens ab und kennt somit das Gewicht der gekochten Flüssigkeit. Man filtrire durch ein trockenes Filter, ohne den Niederschlag auszuwaschen, wäge das Filtrat, bestimme den darin enthaltenen Kalk durch doppelte Fällung mit oxalsaurem Ammon nach §. 154 (32) und berechne die Menge des beim Kochen gelöst bleibenden Kalks aus 1000 Grm. Mineralwasser mittelst des Ansatzes:

Das Gewicht des durch das trockene Filter vom Niederschlag getrennten Filtrates lieferte die durch Wägung bestimmte Kalkmenge, wieviel würde das Gewicht der ganzen nach dem Abkühlen gewogenen (den gelöst gebliebenen Kalk aus 1000 Grm. Mineralwasser enthaltenden) Flüssigkeit geliefert haben?

Führt man diese Bestimmung zwei Mal aus, so wird man ganz übereinstimmende Zahlen erhalten. Dass dieselben in Folge der Löslichkeit

*) Ich habe die bisherige Methode zur Bestimmung des beim Kochen niederfallenden und gelöst bleibenden Kalks, welche darin besteht, dass man das gekochte Wasser filtrirt, den Niederschlag mit Wasser vollkommen auswäscht und den Kalk im Niederschlage und im Filtrate bestimmt, verlassen und durch das oben beschriebene Verfahren ersetzt. Man erkennt leicht, dass bei dem einen wie bei dem anderen Verfahren der Kalk in der Lösung etwas zu hoch und der Kalk im Niederschlage etwas zu gering ausfallen muss, aus dem einfachen Grunde, weil die kleine Menge in salinischen Wassern meistens vorhandenen Chlorammoniums sich mit kohlen-saurem Kalk beim Kochen umsetzt, und weil der kohlen-saure Kalk in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Der letztere Fehler wird natürlich grösser, wenn man den gefällten kohlen-sauren Kalk auch noch auswäscht. — Unter diesen Umständen kann bei der im Texte beschriebenen Methode auf eine Correction dafür, dass das Wasser nach dem Kochen etwas suspendirten kohlen-sauren Kalk enthält, wohl immer verzichtet werden, da sie auf das Resultat keinen irgend nennenswerthen und jedenfalls einen ganz in den unvermeidlichen Fehlergrenzen liegenden Einfluss ausübt. — Die Bestimmung, welcher Antheil der Magnesia an Kohlensäure und welche Antheile an Chlorwasserstoff, Schwefelsäure etc. gebunden sind, lässt sich durch Kochen des Wassers und Bestimmung der Magnesia in Niederschlag und Filtrat durchaus nicht genau vornehmen; auch ist sie unnöthig, weil sich das gewünschte Resultat bei der Berechnung der Analyse ergibt.

des kohlensauren Kalks in Wasser etwas zu hoch sind, ist ein Fehler, der sich nicht wohl vermeiden lässt. Man kann in dieser Beziehung zwar eine Correction anbringen, doch nicht mit grosser Sicherheit, weil der Gehalt der Mineralwasser an verschiedenen löslichen Salzen offenbar von merklichem, aber schwer in Rechnung zu bringendem Einfluss auf die Löslichkeit des kohlensauren Kalks ist.

6. Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.

Hierzu dienen die an der Quelle vorbereiteten Kochflaschen, §. 208. 7. Nachdem sie gewogen sind, erhitzt man sie, sofern zwischen Füllung und Analyse bloss ein kurzer Zwischenraum liegt, eine Zeit lang im Wasserbade (Seite 360), haben sie dagegen schon lange gestanden, so ist dies nicht erforderlich. Man filtrirt, ohne den Niederschlag aufzurütteln, die klar abgesetzte Flüssigkeit bis auf einen geeigneten Rest durch ein kleines faltiges Filter ab*), wirft ohne irgend auszuwaschen, das Filterchen in die Kochflasche, in welcher sich der Niederschlag und der Rest der Flüssigkeit befinden, und bestimmt die Kohlensäure nach §. 139. II. e. (S. 367). Bei kohlensäurereichen Mineralwassern rathe ich, namentlich wenn man viele Bestimmungen zu machen hat, die Kohlensäure in einem gewogenen Geissler'schen Kaliapparat (Fig. 121 auf Seite 583) und einem hinter demselben befindlichen Natronkalkrohr (Seite 368) aufzufangen. Man umgeht so, wenn man nach je zwei Versuchen die Kalilauge erneuert, das öftere Füllen des Natronkalkrohres und erhält Resultate, die Nichts zu wünschen übrig lassen (Analytische Belege Nro. 106). Hat man das Wasser, aus welchem der Kalkniederschlag her stammt, gemessen, so muss man die Anzahl der Cubikcentimeter mit dem gefundenen specifischen Gewichte multipliciren, um die Quantität der Gramme Wasser zu ermitteln, denen die gefundene Kohlensäure entspricht.

Soll die Kohlensäure in Mineralwassern bestimmt werden, welche sich in Flaschen oder Krügen befinden, so würde, sofern die Wasser mit Kohlensäure übersättigt sind, beim Oeffnen des Korks ein Kohlensäureverlust unvermeidlich sein. Man muss daher bei solchen erst die Kohlensäure bestimmen, welche entweicht, wenn der Druck auf den einer Atmosphäre erniedrigt wird, dann die im Wasser gelöst bleibende. Von den mancherlei Vorschlägen zum Anbohren der Stopfen ohne Gasverlust ist einer der einfachsten der von Fr. Rochleder**) angegebene, in Fig. 166 (a. f. S.) dargestellte. In dem Korkbohrer *a* ist seitlich eine Oeffnung *b* angebracht. Oben ist derselbe mit einem Stopfen versehen, in welchem das Röhrchen *c* luftdicht befestigt ist. Bohrt man den Korkbohrer ein, so stemmt er ein Stück aus, ohne dass Luft aus- oder eindringt. Man verbindet jetzt das Röhrchen *c* mit den Apparaten, wie sie zum Trocknen

*) Dieselbe muss stark alkalisch reagiren und bei Zusatz von Chlorcalciumlösung klar bleiben.

**) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 20.

und Auffangen der Kohlensäure erforderlich sind (Seite 367) mittelst eines Schlauches, an welchen man einen Schraubenquetschhahn anbringt, und dreht nun den Korkbohrer langsam abwärts. Sobald die Oeffnung *b* frei wird, beginnt das Ausströmen der Kohlensäure, welches man mittelst

Fig. 166.



des Quetschhahnes regelt. Wenn kein Gas mehr kommt, entfernt man den das Wasser enthaltenden Krug oder die Flasche und saugt durch das Röhrensystem von Kohlensäure befreite Luft. Die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate ergibt die aus dem Krug oder der Flasche bei Aufhebung des Drucks ausgeströmte Kohlensäure. Unmittelbar nach Wegnahme des das Mineralwasser enthaltenden Gefäßes lässt man mittelst eines Hebers Wasser aus demselben ausfließen und bestimmt in dem ausfließenden die Kohlensäure nach Seite 359. β .

7. Bestimmung des Lithions, des Baryts, Strontians, der Thonerde, des Manganoxyduls, des Eisenoxyduls (Controlbestimmung) und der Phosphorsäure.

Zur Bestimmung dieser Bestandtheile dient der gewogene Inhalt der drei grossen Flaschen, mit deren Eindampfen man gleich anfangs (§. 209 im Eingang) unter Ansäuern mit Salzsäure begonnen hat. Nachdem die Flüssigkeit verdampft und die Masse bei 100 bis 110° C. vollständig ausgetrocknet ist, behandelt man den Rückstand zur Abscheidung der Kieselsäure etc. (Niederschlag I) mit Salzsäure und Wasser, kocht die Lösung mit Salpetersäure, versetzt mit Ammon, kocht bis alles überschüssige Ammoniak entwichen, filtrirt, wäscht ein wenig aus, löst den Niederschlag auf dem Filter in Salzsäure, fällt in gleicher Weise nochmals mit Ammon und filtrirt den Niederschlag II, welcher Eisenoxyd etc. enthält, ab. Die vereinigten Filtrate versetzt man in einem fast gefüllten und zu verschliessenden Kolben mit Schwefelammonium, lässt mindestens 24 Stunden lang in ganz gelinder Wärme stehen und filtrirt alsdann den der Hauptsache nach aus Schwefelmangan bestehenden und mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser auszuwaschenden Niederschlag III ab. — Die davon getrennte Flüssigkeit fällt man mit kohlensaurem Ammon unter Zusatz von Ammon, lässt 24 Stunden stehen und filtrirt alsdann den der Hauptsache nach aus kohlensaurem Kalk bestehenden und mit etwas Ammon enthaltendem Wasser auszuwaschenden Niederschlag IV ab. — Die davon getrennte Flüssigkeit verdampft man in einer Porzellanschale zur Trockne, trägt den Rückstand portionenweise in eine Platinschale ein, glüht die Ammonsalze weg, löst den Rückstand nach Befeuchten mit

Salzsäure in Wasser und kocht unter Zusatz von reiner Kalkmilch bis zu stark alkalischer Reaction. Man filtrirt den aus Magnesia und überschüssigem Kalkhydrat bestehenden Niederschlag V ab, wäscht ihn aus, fällt das Filtrat mit kohlensaurem Ammon unter Zusatz von etwas Ammon und filtrirt nach längerem Stehen den mit etwas Ammon enthaltendem Wasser auszuwaschenden Niederschlag VI ab. Man verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht neuerdings gelinde, um die Ammonsalze zu entfernen, befeuchtet mit Salzsäure*), erschöpft mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether, verdampft das Filtrat, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und prüft die mässig concentrirte Lösung zunächst, ob sie mit Ammon und kohlensaurem Ammon ganz klar bleibt. Wäre dies nicht der Fall, so müssten die Spuren von Magnesia und Kalk durch Wiederholung der angegebenen Operationen entfernt werden. Man verdampft aufs Neue zur Trockne, nimmt den Rückstand unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure mit Wasser auf und bestimmt das Lithion nach §. 100 als phosphorsaures Lithion.

Ich bespreche jetzt die weitere Behandlung der mit I, II, III, IV, V und VI bezeichneten Niederschläge.

Niederschlag I. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus Kieselsäure. Er kann aber auch schwefelsauren Baryt und schwefelsauren Strontian enthalten. Man übergießt ihn in einer Platinschale mit Flussäure und etwas Schwefelsäure, verdampft zur Trockne und wiederholt diese Operation erforderlichenfalls. Bleibt ein Rückstand, so schmelzt man denselben mit einer kleinen Menge kohlensauren Natrons, behandelt mit Wasser, filtrirt, wäscht aus, löst in Salzsäure und fällt die Lösung mit Schwefelsäure. Man filtrirt den Niederschlag nach dem Absetzen auf einem kleinen Filter von der Lösung *a* ab und wäscht ihn aus. Man verschliesst die Röhre des Trichters, füllt denselben mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon, lässt 12 Stunden stehen, öffnet die Trichterröhre, wäscht den Rückstand erst mit Wasser, dann mit etwas Salzsäure (Lösung *b*), endlich wieder mit Wasser aus und wägt den nun reinen schwefelsauren Baryt. — Die vereinigten Lösungen *a* und *b* versetzt man mit kohlensaurem Ammon und Ammon, lässt längere Zeit stehen, filtrirt einen etwa entstandenen Niederschlag (welcher kohlensauren Strontian enthalten kann) ab, trocknet ihn und vereinigt ihn mit dem Niederschlag IV.

Niederschlag II. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus Eisenoxyd, er enthält ausserdem die Thonerde und — sofern es nicht an Eisenoxyd fehlte — alle Phosphorsäure. Man löst ihn in Salzsäure, versetzt die Lösung mit reiner Weinsäure, dann mit Ammon. Nachdem man sich überzeugt hat, dass sich aus der Lösung kein Niederschlag absetzt, fällt man das Eisen in einem fast gefüllten und zu verschliessenden kleinen

*) Chlorlithium wird selbst bei gelindem Glühen basisch. §. 152 (7).

Kolben mit Schwefelammonium, lässt stehen, bis die Flüssigkeit rein gelb erscheint, filtrirt, wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und bestimmt das Eisen nach §. 113. 2. Das Filtrat verdampft man unter Zusatz von etwas reinem kohlsauren Natron und von etwas reinem Salpeter zur Trockne und erhitzt zum Glühen, bis der Rückstand weiss geworden. Man setzt dann Wasser und Salzsäure zu, bis sich Alles gelöst hat*) und fällt die klare Flüssigkeit mit Ammon. Entsteht ein Niederschlag (Thonerdehydrat oder phosphorsaure Thonerde, oder ein Gemenge beider), so wird derselbe abfiltrirt und gewogen. Das Filtrat versetzt man mit ein wenig schwefelsaurer Magnesia. Entsteht hierdurch neuerdings ein (nach §. 134. I. b. zu bestimmender) Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, so kann der Thonerdeniederschlag als phosphorsaure Thonerde ($\text{PO}_5, \text{Al}_2\text{O}_3$) in Rechnung gebracht werden. Entsteht dagegen keiner, so muss in dem genannten Niederschlage die Phosphorsäure bestimmt werden, was nach §. 134. I. b. β . geschehen kann. — Ich bemerke nochmals ausdrücklich, dass die gefundene Thonerde nur dann als zum Wasser gehörig betrachtet werden kann, wenn das Abdampfen etc. in Platin- oder Silbergefässen vorgenommen wurde.

Niederschlag III. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus Schwefelmangan. Er kann Spuren von Schwefelnickel, Schwefelkobalt, Schwefelzink, auch etwas kohlsauren Kalk etc. enthalten. Man behandelt den Niederschlag mit mässig verdünnter Essigsäure, erhitzt das Filtrat, um etwaige Kohlensäure zu entfernen, fällt es nach Zusatz von Ammon mit Schwefelammonium, lässt 24 Stunden stehen und bestimmt das Mangan als Mangansulfür (§. 109, 2). Ist ein in Essigsäure unlöslicher Rückstand geblieben, so prüft man denselben auf die oben genannten Metalle. Die von dem reinen Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit ist mit kohlsaurem Ammon zu versetzen. Entsteht ein Niederschlag, so ist derselbe zugleich mit Niederschlag IV zu behandeln.

Niederschlag IV, V und VI. Der Niederschlag IV besteht der Hauptsache nach aus kohlsaurem Kalk. Hat man die bei Behandlung der Niederschläge I und III etwa erhaltenen kleinen Antheile kohlsaurer alkalischer Erden sowie die Niederschläge V und VI hinzugefügt, so enthalten die Niederschläge jedenfalls allen Strontian und allen ursprünglich in die salzsaure Lösung übergegangenen Baryt. — Man glüht den getrockneten Niederschlag, erforderlichenfalls portionenweise, in einem Platintiegel aufs Heftigste über dem Gebläse. Hierdurch wird etwa vorhandener kohlsaurer Baryt in Baryt, der kohlsaure Strontian in Strontian und jedenfalls ein Theil des kohlsauren Kalks in Kalk verwandelt (Engel-

*) Das Erhitzen des salpeterhaltigen Rückstandes mit Salzsäure darf nicht in der Platinschale vorgenommen werden.

bach*). Man kocht die vereinigten geglähten Portionen 5 bis 6 Mal unter Abgiessen der Lösung durch ein Filter mit kleinen Mengen Wasser aus, neutralisirt die Lösung mit Salzsäure, verdampft sie zur Trockne und prüft eine (hernach wieder zum Ganzen zu fügende) Spur spectralanalytisch. Enthält sie bloss Strontian und Kalk, so fällt man die Lösung mit kohlen-saurem Ammon, führt die kohlen-sauren Salze in salpetersaure über und trennt nach §. 154. B. 7 (34). — Ist auch Baryt zugegen, so trennt man die drei alkalischen Erden nach §. 154. B. 1 (26).

8. Bestimmung des Jods und Broms, Prüfung auf in kleinster Menge vorhandene Bestandtheile.

Zur Bestimmung des Jods und Broms verwendet man am zweckmässigsten den ganzen Inhalt des Schwefelsäureballons. Man dampft denselben, wenn das Wasser kohlen-saures Natron enthält, ohne Weiteres in einem reinen und blanken eisernen Kessel bei starkem Feuer eben zur Trockne ein. Enthält das Wasser kein kohlen-saures Natron, so setzt man von demselben zu bis zu alkalischer Reaction**). Das kohlen-saure Natron muss selbstverständlich vollkommen rein sein. — Die fast trockene Masse schafft man so weit möglich mittelst eines Eisenspatels aus dem Kessel, den Rückstand weicht man mit Wasser auf und verdampft die Lösung in einer Porzellanschale. Die vereinigten Rückstände zerreibt und erhitzt man mit Weingeist von 96 Proc. wiederholt, bis man sicher sein kann, etwa vorhandene Jod- und Bromalkalimetalle gänzlich in Lösung zu haben. Das von dem Rückstand A. getrennte alkoholische Filtrat destillirt man unter Zusatz von zwei Tropfen reiner Kalilauge in einem Kolben im Wasserbade zur Trockne, kocht die Masse mit absolutem Alkohol mehrmals aus, destillirt das von dem Rückstande B. getrennte Filtrat unter Zusatz eines Tropfens reiner Kalilauge wiederum zur Trockne und erhitzt, zur Zerstörung organischer Substanzen, den Rückstand ganz gelinde in der Retorte***). Man behandelt jetzt mit Wasser, filtrirt und verfährt mit der Lösung — namentlich wenn man noch nicht gewiss weiss, ob Jod zugegen ist — am besten nach §. 169 (254), weil diese Methode sowohl die Entdeckung, als auch die Bestimmung und Abscheidung des Jods herbeiführt, so dass alsdann das Brom ebenfalls bestimmt werden kann. Uebrigens habe ich diesen Gegenstand §. 169. 3 (253 bis 257) so ausführlich besprochen, dass ich hier auf jene Darlegung verweisen kann.

Da in die alkoholische Lösung Spuren von den Substanzen, welche in dem Abdampfungsrückstande des Wassers weiter gesucht werden

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1, 474.

***) Der Zusatz von kohlen-saurem Natron bietet Sicherheit, dass sich keine Jod- und Bromwasserstoffsäure aus Brom- und Jodmagnesium verflüchtigt.

****) Durch heftiges Glühen dieses Rückstandes kann man in Folge der zersetzenden Wirkung, welche Chlormetalle auf Jodkalium ausüben, bedeutenden Jodverlust erleiden, Ubal dini (Compt. rend. 49, 306; Journ. für prakt. Chem. 84, 191).

sollen, übergegangen sein können, so befreit man nach Ausfällung des Broms das Filtrat durch Salzsäure vom überschüssigen Silber, verdampft die Lösung, nachdem man sie mit kohlen-saurem Natron alkalisch gemacht hat, zur Trockne, mengt diesen kleinen Rückstand mit dem grossen A. und dem kleineren B. gleichmässig und benutzt die Salzmasse zur Bestimmung der in äusserst geringer Menge vorhandenen Bestandtheile (Caesion, Rubidion, Thalliumoxyd, Oxyde anderer Schwermetalle, Borsäure, Fluor etc.), sofern die qualitative Analyse einen dieser Körper in bestimmbarer Menge nachgewiesen haben sollte. In Betreff des Caesions, Rubidions und Thalliumoxyds wird eine genaue quantitative Bestimmung wohl kaum möglich sein, wenn man nur den Inhalt eines Schwefelsäureballons abgedampft hat. Das Thallium fällt als Thallium-Platinchlorid mit Kalium-, Caesium- und Rubidium-Platinchlorid nieder. Nach einigen (6 bis 8) Auskochungen des aus concentrirter Lösung gefällten, feinpulverigen Platinniederschlags mit kleinen Wassermengen, ist der Rückstand, nachdem man ihn durch Glühen im Wasserstoffstrome reducirt hat, wie auf Caesium und Rubidium, so auch auf Thallium zu prüfen*).

9. Bestimmung des Ammons.

Zur Bestimmung des Ammons bediene ich mich in der Regel folgender Methode:

Etwa 2000 Grm. Wasser werden unter Zusatz einer geringen, gemessenen Menge verdünnter Salzsäure mit grösster Sorgfalt in einer tubulirten Retorte bis auf einen kleinen Rest verdampft. Mittelst eines Trichterrohres wird alsdann eine gemessene Quantität frisch bereiteter Natronlauge zugegossen, und der Inhalt der mit dem Halse etwas aufwärts gerichteten Retorte so lange im Sieden erhalten, bis die Flüssigkeit fast völlig verdampft ist. Die sämtlichen entweichenden Dämpfe leitet man am besten durch einen Liebig'schen Kühlapparat und fängt das Destillat in einer tubulirten Vorlage auf, die ein wenig mit einer kleinen gemessenen Menge Salzsäure angesäuertes Wasser enthält und deren Tubulus mit einem etwas Wasser enthaltenden Uförmigen Rohre verbunden ist. Den in den Flüssigkeiten der Vorlagen enthaltenen Salmiak führt man alsdann durch Abdampfen mit einer gemessenen Menge Platinchlorid in Ammonium-Platinchlorid über (§. 99. 2). Nachdem dieser Versuch beendigt ist, stellt man einen Gegenversuch mit denselben

*) R. Böttger fand auf diese Weise Thallium in dem durch Abdampfen der Nauheimer Mutterlauge gewonnenen Salze. — Fällt man den mit 80 Proc. Weingeist bereiteten Auszug dieses Salzes mit unzureichendem Platinchlorid, so erhält man Caesium und Rubidium enthaltendes Kalium-Platinchlorid, während der alsdann bereitete wässrige Auszug des Salzes — auf gleiche Art behandelt — Thallium enthaltendes Kalium-Platinchlorid liefert (Beglückwünschungsschrift des Frankf. physik. Vereins zur Jubelfeier des hundertjährigen Bestehens der Senkenberg'schen Stiftung, 1863).

Mengen Salzsäure, Platinchlorid und Weingeist an. Zieht man die kleine Menge Platinsalmiak, welche derselbe geliefert hat, ab von der erst erhaltenen, so ergibt sich die Menge, welche aus dem Wasser stammt, mit grosser Genauigkeit.

Statt dieser Methode kann man sich auch der einfacheren bedienen, welche Boussingault*) vorgeschlagen und mit bestem Erfolge angewandt hat. Dieselbe besteht in Folgendem:

Man erhitzt in einer Destillirblase eine grössere Menge (etwa 10 Liter) des Wassers, bis ungefähr $\frac{2}{5}$ übergegangen sind (bei salinischen Wassern muss jedenfalls etwas Natronlauge oder Kalkmilch zugegeben werden, wenn man sicher sein will, das Ammon im Destillate zu erhalten). Dieses Destillat bringt man nunmehr in einen Glaskolben, der mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden ist, und destillirt $\frac{1}{5}$ ab. Das darin enthaltene Ammon bestimmt man, indem man 5 oder 10 CC. einer sehr verdünnten Schwefelsäure zufügt und deren Ueberschuss durch eine Natronlauge abstumpft, von der 5 CC. 1 CC. der Schwefelsäure neutralisiren (vergl. §. 99. 3.). Man destillirt jetzt ein zweites $\frac{1}{5}$ ab und untersucht dasselbe auf gleiche Art. In der Regel enthält schon die erste Portion alles Ammon.

10. Bestimmung der Salpetersäure.

Man dampft eine grössere Menge des Wassers unter Zusatz überschüssigen reinen kohlen sauren Natrons ein, filtrirt den sich bildenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, bringt die Lösung zur Trockne, mischt den Rückstand gleichmässig, wägt ihn und bestimmt in abgewogenen Theilen desselben die Salpetersäure nach §. 149. d. β . (S. 426) oder e (S. 429). Letztere Methode ist bei Anwesenheit organischer Substanzen ersterer vorzuziehen.

11. Entdeckung und Bestimmung der Quellsäure und der Quellsatzsäure.

Man kocht eine grössere Menge des beim Eindampfen des Wassers entstehenden Niederschlages mit Kalilauge etwa eine Stunde lang, filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure an, fügt Ammon zu, filtrirt den in der Regel entstehenden Niederschlag von Kieselsäure und Thonerde nach 12 Stunden ab, setzt wieder Essigsäure zu bis sauer, dann neutrales essigsaures Kupferoxyd. Entsteht ein bräunlicher Niederschlag, so ist er quellsatzsaures Kupferoxyd (welches, nach Mulder, veränderliche Mengen von Ammon enthält, und dessen Gehalt an Kupferoxyd bei einer Bestimmung nach vorhergegangenen Trocknen bei 140° C., 42,8 Procent betrug). Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlen saurem Ammon versetzt, bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hat, dann erwärmt. Entsteht ein bläulich grüner Niederschlag,

*) Compt. rend. 36. 814; Pharm. Centralbl. 1853. 369.

so ist er quellsaures Kupferoxyd, welches, bei 140° C. getrocknet, nach einer Bestimmung Mulder's 74,12 Procent Kupferoxyd enthält*).

12. Entdeckung und Bestimmung anderweitiger nicht flüchtiger organischer Materien.

Fast alle Mineralwasser enthalten solche, wenn auch nur in Spuren. Die Art derselben ist verschieden. Manche sind von harzartiger Natur, gehen dann in die Alkohollösung des Mineralwasserrückstandes über und scheiden sich aus, wenn man diese, zuletzt unter Zusatz von etwas Wasser, abdestillirt. Sind sie anwesend, so kann eine etwaige quantitative Bestimmung derselben bei Gelegenheit der Jod- und Brombestimmung (s. §. 209. 8.) ausgeführt werden**). — Eine andere Classe von organischen Materien löst sich nicht in Weingeist, kommt aber in Lösung, wenn man den Mineralwasserrückstand mit Wasser kocht. Will man die Menge dieser organischen Stoffe, die gewöhnlich — in Ermangelung genauerer Kenntniss ihrer Natur — als Extractivstoffe bezeichnet werden, dem Gewichte nach bestimmen, so verdampft man den Wasserauszug des mit Alkohol erschöpften Mineralwasserrückstandes mit kohlen saurem Natron zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser, filtrirt, verdampft die Lösung und trocknet den Rückstand scharf (bei 140° C.), bis er keine Gewichtsverminderung mehr zeigt. Alsdann glüht man ihn gelinde, bis die eintretende Schwärzung wieder verschwunden ist. Der Gewichtsunterschied zwischen dem getrockneten und dem geglühten Rückstande gibt die Menge des Extractivstoffs jedoch nur mit geringer Genauigkeit an.

Zuweilen sind auch in dem mit Alkohol und Wasser erschöpften Mineralwasserrückstande noch geringe Mengen von organischen Materien enthalten; wollte man aber versuchen, solche aus der Gewichtsabnahme des scharf getrockneten Rückstandes beim Glühen zu bestimmen, so würde man ein ganz unrichtiges Resultat erhalten, da unter diesen Umständen — um nur eine Fehlerquelle zu nennen — die kohlen saure Magnesia ihre Kohlensäure verliert.

13. Entdeckung und Bestimmung flüchtiger organischer Säuren.

Bei Untersuchung der Mineralquellen zu Brückenau in Baiern fand Scherer***) darin auch Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure, ein Vorkommen, welches zuvor in Mineralwassern nicht beobachtet worden war. Bald nachher wies ich die gleichen Säuren, wenn

*) Näheres über Quellsäure und Quellsatzsäure ergibt die Arbeit Mulder's, Journ. f. prakt. Chem. 32. 321.

***) Ich bemerke aber, dass dies nur dann zulässig, wenn der verwendete Alkohol ganz rein gewesen ist, und wenn die Möglichkeit nicht vorgelegen hat, dass aus Körken oder Kautschukpfropfen organische Stoffe aufgenommen wurden.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 99. 257.

auch nur in Spuren, im Weilbacher Schwefelwasser nach*). Soll ein Mineralwasser auf solche geprüft werden, so muss es in ganz frischem Zustande verwendet werden, da sonst die fraglichen Säuren Producte eines nachträglich stattgehabten Umsetzungsprocesses sein können. Das Verfahren, welches Scherer zur Bestimmung der Säuren anwandte, war das folgende.

Eine grössere Menge des Mineralwassers, welchem, sofern es kein doppelt-kohlensaures Alkali enthält, kohlensaures Natron bis zur alkalischen Reaction zuzusetzen ist, wird verdampft, und die Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt. Die concentrirte Mutterlauge säuert man mit Schwefelsäure vorsichtig an und fällt das Chlor mittelst schwefelsauren Silberoxyds in der Art aus, dass eher eine Spur Chlor als Silber vorwaltet. Das Filtrat destillirt man, so lange die übergehende Flüssigkeit sauer reagirt, sättigt das Destillat mit Barytwasser, entfernt einen etwaigen Barytüberschuss durch Kohlensäure, kocht, engt ein, filtrirt, verdampft in gewogener Schale zur Trockne, trocknet bei 100° C. und wägt die Gesamtmenge der Barytsalze. Man extrahirt den Rückstand mit warmem Weingeist. Der ameisensaure Baryt bleibt dabei ungelöst; nachdem er getrocknet und gewogen ist, prüft man ihn mittelst Silberlösung und mit Quecksilberchlorid**). Die weingeistige Lösung der übrigen Barytverbindungen verdampft man in gelinder Wärme, nimmt den grössten Theil des Rückstandes mit viel Wasser auf und fällt mit schwefelsaurem Silberoxyd den Baryt vorsichtig aus. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt man unter dem Exsiccator verdunsten. Sobald eine hinreichende Menge Silbersalz angeschossen ist, nimmt man dasselbe aus der Flüssigkeit heraus, trocknet es über Schwefelsäure und verwendet es zur Aequivalentbestimmung. Dann lässt man auch den Rest der Silberlösung eintrocknen, presst zwischen Fliesspapier, trocknet über Schwefelsäure und analysirt.

Andererseits bestimmt man zur Controle in einem anderen Theil der in Weingeist gelöst gewesenen Barytsalze die Barytmenge durch Schwefelsäure. Hierbei gibt sich dann auch der eigenthümliche Geruch der flüchtigen fetten Säuren (Propionsäure, Buttersäure etc.) zu erkennen; auch lassen sich, wenn die Flüssigkeit concentrirt genug war und einige Zeit ruhig gestanden hatte, an deren Oberfläche unter dem Mikroskope zuweilen deutliche fettige Tröpfchen erkennen.

14. Untersuchung der Quellengase.

§. 210.

Sollen endlich die an der Quelle aufgefangenen und in Röhren eingeschlossenen Gasarten untersucht werden, seien es die durch Kochen aus dem Wasser ausgetriebenen (§. 208. 10. a oder b), seien es die

*) Journ. f. prakt. Chem. 70. 15.

***) Ich mache darauf aufmerksam, dass dem ameisensauren Baryt salpetersaurer Baryt beigemengt sein kann.

frei aus der Quelle sich entwickelnden (§. 208. 11), so füllt man eine graduirte Röhre von der Einrichtung, welche S. 26 beschrieben und in Fig. 3 abgebildet ist, mit Quecksilber*), nachdem man sie vorher innen mit einem Wassertropfen befeuchtet hat, taucht die das Gas enthaltende Glasröhre in der Quecksilberwanne unter, bricht die Spitze ab und lässt das Gas durch geeignetes Neigen in die Röhre steigen. Nachdem man das Gasvolumen genau und unter Berücksichtigung der Temperatur und des Druckes abgelesen hat, schiebt man eine an einen Platindraht angeschmolzene, mit Wasser befeuchtete Kugel von Kalihydrat ein**), welches ausser dem Hydratwasser noch Krystallwasser enthält, und trägt Sorge, dass das andere Ende des Drahtes nicht über die Oberfläche des Quecksilbers herausragt, weil sonst längs dem Drahte, welcher vom Quecksilber nicht benetzt wird, eine Diffundirung des abgesperrten Gases und der äusseren Luft unfehlbar eintreten würde. Wenn das Gasvolumen nicht mehr abnimmt, ersetzt man die feuchte Kalikugel durch eine andere, und zuletzt, wenn keine Absorption mehr erfolgt, durch eine trockne, nimmt auch diese nach einer Stunde heraus und liest dann ab. Das absorbirte Gas ist Kohlensäure und, sofern solches vorhanden war, Schwefelwasserstoffgas (dessen Menge bereits bestimmt worden ist, aber erforderlichenfalls auch bestimmt werden kann, indem man das in der Kalikugel enthaltene Schwefelkalium nach S. 418. B. a. ermittelt).

Der Gasrückstand besteht in der Regel nur aus Sauerstoffgas und Stickgas und kann dann genau so untersucht werden, wie es bei der atmosphärischen Luft angegeben werden wird. Vermuthet man darin Sumpfgas, so nimmt man zunächst das Sauerstoffgas weg.

Es geschieht am besten mit Hülfe einer an einen Platindraht befestigten Papiermachékugel, welche mit einer alkalischen concentrirten Lösung von pyrogallussaurem Kali getränkt ist und welche man erforderlichenfalls nach längerer Zeit durch eine zweite ersetzt. Auch nach dieser Operation trocknet man das Gas mittelst einer Kalihydratkugel (Bunsen). Die Zusammensetzung des Gasrückstandes, welcher entweder nur Stickgas oder Stickgas + Grubengas zu sein pflegt, wird nunmehr ermittelt, indem man denselben ganz oder theilweise in ein Eudiometer (S. 26, Fig. 2) bringt, ihn — zur Vermeidung von Salpetersäurebildung — mit 8 bis 12 Vol. Luft und 2 Vol. Sauerstoff mischt, und versucht das Gasgemenge zu verpuffen. Gelingt dies nicht, so fügt man so viel elektrolytisch entwickeltes Knallgas hinzu, bis die Grenze der Verbrennlichkeit erreicht ist, lässt schliesslich die erzeugte Kohlensäure wieder absorbiren, berechnet daraus das Grubengas und findet aus der Differenz das Stickgas. — Ich gehe

*) Siehe Seite 591, Anmerkung.

**) Solche Kugeln stellt man dar, indem man geschmolzenes krystallisirtes Kalihydrat in eine Pistolenkugelform von etwa 6 Mm. innerem Durchmesser eingiesst, während das Ende des Platindrahtes bis in die Mitte derselben hineinragt. Nach dem Erkalten sitzt die Kugel an dem Drahte fest. Den angeschmolzenen Hals kann man mit einem Messer entfernen.

hier auf die Einzelheiten des Verfahrens nicht näher ein, da sie aufs Vollkommenste und Beste in Bunsen's „gasometrischen Methoden“ beschrieben sind, welches treffliche Werk Keinem fehlen darf, der sich mit Gasanalysen beschäftigen will.

Um festzustellen, ob überhaupt in dem nach Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffs gebliebenen Gasrückstande Kohlenwasserstoffgas zugegen ist, und eventuell auch zu dessen Bestimmung, habe ich mich öfters mit gutem Erfolge auch des folgenden Verfahrens bedient. Man schiebt den einen Schenkel einer engen Uförmigen Glasröhre in den Cylinder, in welchem der Gasrückstand enthalten und über Wasser abgesperrt ist, während man den anderen Schenkel mit einem Stückchen Kautschukschlauch verbindet und dieses mit einem Quetschhahn abschliesst.

Man stellt jetzt einen Apparat her, welcher aus folgenden Theilen besteht:

Einem kleinen Uförmigen Rohr, welches etwas Kalilauge enthält und nach aussen mit einem rechtwinklig gebogenen Röhrchen endigt, welches ein kleines Stück mit einer Schraubklemme geschlossenen Kautschukschlauches trägt. Dasselbe ist auf der anderen Seite verbunden mit einem zweiten, mit Natronkalk gefüllten kleinen Uförmigen Rohre; nun folgt ein 2 Decimeter langes Stück einer dünnen Verbrennungsröhre, welche mit in Sauerstoffgas ausgeglühten und hierdurch stark oxydirten feinen Kupferdrehspänen in der Mitte, auf eine Strecke von etwa 8 Centimeter, ziemlich dicht gefüllt ist. Dieses ist verbunden mit einem etwas grösseren Uförmigen Rohr, in welchem etwas Barytwasser enthalten ist, dann folgt ein Kalihydratrohr und endlich ein Aspirator. Nachdem man dessen Hahn geöffnet und sich von dem Schluss des Apparates überzeugt hat, erhitzt man die Kupferdrehspäne mittelst zweier Gaslampen zum Glühen, öffnet die Klemme vorsichtig und lässt 5 Minuten lang einen langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen. Derselbe darf das Barytwasser nicht im mindesten trüben. Wäre dies doch der Fall, so erneuert man das Barytwasser nach dem ersten Ausglühen und wiederholt den Versuch. Bleibt das Barytwasser klar, so verbindet man mittelst eines kleinen Glasröhrchens den mit dem Quetschhahn geschlossenen und den mit der Klemme versehenen Kautschukschlauch. Da ersterer, welcher die in den Glascylinder reichende Schenkelröhre abschliesst, noch geschlossen ist, so geht keine Luftblase mehr durch den Apparat. Jetzt öffnet man den Quetschhahn ein wenig und lässt so das Gas des Glascylinders ganz langsam eintreten. Seine Menge ist in der Regel so gering, dass sie gänzlich in der ersten Uförmigen Röhre bleibt. Nachdem das Gas ganz aufgesaugt ist, lässt man auch etwas Wasser eintreten, und schliesst den Quetschhahn erst dann, wenn das Wasser eben in das Glasröhrchen hinter demselben getreten ist. Man schliesst jetzt die Klemme, nimmt das Kautschukröhrchen mit dem Quetschhahn weg und lässt nun, indem man die Klemme ein wenig öffnet, hinlänglich lange

Zeit einen ganz langsamen Luftstrom über das glühende Kupferoxyd gehen. Derselbe führt das zuvor eingetretene Gas mit. Enthielt dasselbe Kohlenwasserstoff, so trübt sich das Barytwasser durch kohlen sauren Baryt, und ist die Trübung hinlänglich bedeutend, so lässt sich der kohlen saure Baryt und somit auch die Menge des Sumpfgases quantitativ bestimmen.

Modificationen des angegebenen Ganges, welche durch die Anwesenheit eines fixen kohlen sauren Alkalis bedingt werden.

§. 211.

I. In einem Mineralwasser, welches kohlen saures Alkali enthält, kann kein an und für sich lösliches Kalk- und Magnesiasalz enthalten sein, sondern allen Kalk und alle Magnesia, welche man findet, hat man als durch Vermittelung von Kohlensäure gelöste kohlen saure Salze zu betrachten, wieweil beim Kochen des Wassers nicht alle Magnesia aus dem Wasser niedergeschlagen wird. Es fällt daher die besondere Bestimmung von beim Kochen gelöst bleibendem Kalk weg. — Im Uebrigen kann man die Bestimmungen nach §. 209 ausführen. Bei einer besonderen Bestimmung der Alkalien (nach Seite 689 unten) säuere man immer erst das Wasser an und entferne die Kohlensäure durch Erhitzen, bevor man (nach Zusatz einer der Schwefelsäure entsprechenden Menge Chlorbaryum) mit Kalkmilch kocht.

II. Ist das Wasser so verdünnt, dass man dasselbe, um Chlor und Schwefelsäure bestimmen zu können, stark eindampfen muss, so kann ich auch das folgende Verfahren sehr empfehlen.

1. Bestimmung des Chlors, des Eisenoxyduls, (Manganoxyduls), des Kalks und der Magnesia.

Man verdampft das Wasser mehrerer gewogener Flaschen (etwa 3000 Grm.) in einer Porzellanschale auf ein Fünftel. Die Flaschen spült man aus und dampft das Waschwasser mit ein. Ob beim Ausspülen ein etwaiger Eisenoxydniederschlag ganz aus den Flaschen geht oder nicht, ist gleichgültig. Das eingeeengte Wasser filtrirt man durch ein mit etwas Salpetersäure und Wasser vollkommen ausgewaschenes Filter und wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aufs Beste aus.

a. Das Filtrat säuert man mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Silberoxyd und bestimmt das niederfallende Chlorsilber wie üblich. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit befreit man durch Salzsäure vom Silberüberschuss, dampft das Filtrat ein und fällt daraus etwaige

Spuren von Kalk und die nie fehlende kleine Menge von Magnesia durch oxalsaures Ammon und phosphorsaures Natron. (Die Niederschläge werden zusammen mit den Hauptmengen geglüht und gewogen.)

b. Den Niederschlag sammt dem in den Flaschen gebliebenen Rückstand löst man in Salzsäure und verfährt mit der Lösung nach der in §. 209. 4. angegebenen Methode.

2. Bestimmung der Kieselsäure, der Schwefelsäure und der Alkalien.

Man verdampft den Inhalt einiger gewogener Flaschen in einer Porzellanschale, behandelt die Flaschen mit Salzsäure, um etwa abgesetztes Eisenoxyd etc. zu lösen und bringt diese Lösung zu der anderen. Die hierdurch sauer gewordene Flüssigkeit bringt man zuletzt in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure, verdampft nochmals zur Trockne, befeuchtet wiederum mit Salzsäure, setzt Wasser zu, erwärmt und filtrirt die Kieselsäure ab.

Das Filtrat fällt man, unter Vermeidung eines irgend erheblichen Ueberschusses, mit etwas Chlorbaryum und filtrirt den schwefelsauren Baryt ab.

Die davon getrennte Flüssigkeit verdampft man fast zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und setzt so lange vorsichtig reine Kalkmilch zu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Man erhitzt, filtrirt, fällt mit Ammon und kohlsaurem Ammon, filtrirt, verdampft in einer Platinschale zur Trockne, glüht gelinde, bis alle Ammonsalze verjagt sind, nimmt mit wenig Wasser auf, fällt nochmals mit Ammon und kohlsaurem Ammon, filtrirt, verdampft, wägt die nun reinen Chloralkalimetalle und trennt Kali und Natron nach §. 152.

Die Quantität des kohlsauren Alkalis ergibt sich — wenn sorgfältig gearbeitet worden ist — indirect bei der Berechnung mit vollkommener Genauigkeit. Von directen Bestimmungsmethoden will ich noch folgende mittheilen:

a. Man kocht 300 bis 400 Grm. des Wassers längere Zeit, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus. Filtrat und Waschwasser mischt man genau, theilt das Ganze in zwei gleiche Theile und bestimmt im einen das Chlor nach Zusatz von Salpetersäure auf die gewöhnliche Art. — Die andere Hälfte versetzt man mit reiner Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction, dampft ab, glüht den trockenen Rückstand gelinde, nimmt ihn mit Wasser auf, filtrirt und bestimmt auch in dieser Lösung den Gehalt an Chlor. Es leuchtet ein, dass man bei dieser

zweiten Bestimmung mehr bekommen muss als bei der ersten, und zwar entspricht je 1 Aeq. mehrerhaltenes Chlor einem Aequivalent an Alkali gebunden gewesener Kohlensäure. Diese Bestimmung liefert jedoch etwas zu viel, weil in dem ursprünglichen Filtrate sich stets etwas kohlensaure Magnesia und eine Spur kohlensaurer Kalk befinden. Will man diesen Fehler corrigiren, so muss man die kleine Quantität der alkalischen Erden bestimmen, welche als Chlormetalle mit in der durch Silbersolution gefällten Lösung waren, und eine ihnen äquivalente Menge Chlor von dem als Differenz Gefundenen abziehen. — Man darf das kohlensaure Natron nicht dadurch in Chlornatrium überführen, dass man die Lösung mit Chlorammonium abdampft; denn durch den Salmiaküberschuss würde das vorhandene schwefelsaure Alkali zerlegt und somit mehr Chlor gefunden werden, als dem kohlensauren Alkali entspricht.

b. Man verfährt anfangs wie in a., verwendet aber zweckmässig eine etwa doppelt so grosse Wassermenge. Das mit den Waschwassern gemischte Filtrat theilt man ebenfalls in zwei gleiche oder wenigstens ihrer Menge nach bekannte Theile. Den einen concentrirt man stark und bestimmt das darin enthaltene kohlensaure Alkali (sammt der darin vorkommenden Spur von Kalk und der geringen Menge von Magnesia) maassanalytisch nach §. 220; den anderen benutzt man, um darin die Spur vorhandenen Kalks und die Magnesia zu bestimmen und so das zuvor alkalimetrisch gefundene Resultat berichtigen zu können, denn der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia wirken ja auf Säuren in gleicher Weise neutralisirend wie eine äquivalente Menge kohlensauren Natrons.

Bemerkungen zur Analyse der Schwefelwasser.

§. 212.

Es ist bereits oben (§. 208. 8.) auseinandergesetzt worden, in wie verschiedener Weise der Schwefel in Schwefelwassern vorkommen kann, auch habe ich angegeben, welche Methoden am besten gewählt werden, um den freien, sowie den mit Schwefelmetall zu Sulfosalz verbundenen Schwefelwasserstoff zu ermitteln, ferner wie der in Form von Einfach- oder Zweifach-Schwefelmetall vorkommende Schwefel und endlich wie etwa anwesende unterschweflige Säure am besten bestimmt werde.

Ich halte es für zweckmässig, noch einige weitere Bemerkungen hinzuzufügen, die von mir und Anderen gemacht worden sind.

1. Die Bestimmung der Schwefelsäure kann nicht nach der gewöhnlichen Weise geschehen, da der Schwefelwasserstoff unausgesetzt durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird und somit grosse Fehler veranlasst. Man vollführt sie nach §. 167. (233).

2. Die Gesammtmenge des Schwefels, sowohl des an Sauerstoff, wie des an Wasserstoff oder Metall gebundenen, bestimmt man

zur Controle, indem man in eine gemessene Wassermenge luftfreies Chlorgas einleitet und die erzeugte Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällt.

3. Was das Verhalten der hier zu besprechenden Wasser betrifft, so ist es bei solchen, welche freien Schwefelwasserstoff enthalten, natürlicherweise anders als bei denen, welche vorzugsweise Schwefelmetalle oder Sulfosalze enthalten (hepatische Wasser). Als Beispiel der ersten Art führe ich das Weilbacher Wasser an, welches fast allen nicht an Sauerstoff gebundenen Schwefel in der Form von freiem Schwefelwasserstoff enthält. Es riecht stark nach diesem Gase, entbindet mit der Kohlensäure Schwefelwasserstoff beim Schütteln in halb gefüllter Flasche, verliert beim Durchleiten von Wasserstoff den Schwefelwasserstoff so gut wie vollständig. In einer Luft enthaltenden Flasche aufbewahrt, bildet sich bald, während der Geruch nach Schwefelwasserstoff immer schwächer wird, Trübung und Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel, welcher sich bei weiterer Lufteinwirkung in der Regel wieder ganz verliert, so dass das Wasser so klar wird als es anfangs war. Der zuerst ausgeschiedene Schwefel löst sich hierbei, indem er sich zu Schwefelsäure oxydirt.

Als Beispiel der zweiten Art mag das von Simmler*) untersuchte Stachelberger Wasser dienen. Es riecht wenig, im Winter fast nicht nach Schwefelwasserstoff, rothes Lackmuspapier wird im Verlauf einer Minute vollständig gebläut, Curcumapapier dagegen wird nicht verändert, Manganchlorür bewirkt einen fleischrothen, Eisenvitriol einen schwarzen Niederschlag, Nitroprussidnatrium färbt rothviolett. Füllt man eine Flasche mit dem Wasser, so beginnt es bald sich leicht zu trüben; allein schon nach fünf Minuten ist die Trübung verschwunden und die Flüssigkeit hat jetzt einen deutlichen Stich ins Gelbe, bei weiterem Luftzutritt wiederholt sich Trübung und Klärung, das Wasser wird durch gebildetes Bisulfuret tiefgelb. Bei vollständigem Luftzutritt bildet sich nun ein starker Niederschlag von Schwefel, während gleichzeitig unterschwefligsaures Natron entsteht.

Der Grund der Verschiedenheit beider Arten von Schwefelwasser tritt sogleich hervor, wenn man das Verhältniss des an Wasserstoff oder Metall gebundenen Schwefels zur freien Kohlensäure ins Auge fasst. So wird dasselbe beim Weilbacher Wasser ausgedrückt durch 1 : 24, beim Stachelberger 1 : 2. Würde in letzteres eine Kohlensäureeinströmung erfolgen, so verwandelte sich das hepatische Wasser in ein vorzugsweise freies Schwefelwasserstoffgas enthaltendes, denn Kohlensäure treibt aus Schwefelnatrium oder Natriumsulfhydrat Schwefelwasserstoff aus, wie umgekehrt Schwefelwasserstoff aus doppelt-kohlensaurem Natron auch Kohlensäure austreibt. Bei diesen geringen Affinitätsunterschieden macht sich die Massenwirkung geltend; je vorwaltender daher die freie Kohlensäure, um so kleiner wird in einem kohlensauren Natron enthaltenden

*) Journ. f. prakt. Chem. 71. 1.
Fresenius, quantitative Analyse.

Wasser die Menge des gebundenen und um so grösser die des freien Schwefelwasserstoffs sein. — Auch die Temperatur ist hierbei von nicht unbeträchtlichem Einfluss; so kann z. B. in der Kälte doppelt-kohlensaures Natron neben Schwefelnatrium existiren, während sich in höherer Temperatur unter Entbindung von Schwefelwasserstoff einfach-kohlensaures Natron bildet. — Schwefelwasser, welche kein doppelt-kohlensaures Alkali enthalten, also beim Kochen keine alkalische Reaction annehmen, sind als einfache Lösungen von Schwefelwasserstoff zu betrachten, so z. B. das von A. und H. Strecker*) untersuchte Schwefelwasser von Sandefjord.

2. Berechnung der Mineralwasseranalyse, Controlirung und Zusammenstellung der Resultate.

§. 213.

Die nach 1. gefundenen Resultate sind, wie man leicht ersieht, unmittelbare Ergebnisse directer Versuche. Sie sind in keiner Art abhängig von theoretischen Ansichten, welche man über die Verbindungsweise der Bestandtheile unter einander haben kann. — Da jene mit der Entwicklung der Chemie sich umgestalten können, so ist es absolut nothwendig, dass in dem Bericht über eine Mineralwasseranalyse vor Allem die directen Resultate sammt den Methoden, nach denen sie erhalten wurden, mitgetheilt werden. Alsdann hat die Analyse für alle Zeiten Werth, denn sie bietet mindestens Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage, ob die Zusammensetzung eines Mineralwassers constant ist oder nicht.

Was die Principien betrifft, nach denen man in der Regel die Säuren und Basen zu Salzen zusammenstellt, so geht man von der Ansicht aus, dass die Basen und Säuren nach ihren relativen Verwandtschaften verbunden sind, d. h. man denkt sich die stärkste Basis mit der stärksten Säure verbunden u. s. w., nimmt jedoch hierbei gleichzeitig Rücksicht auf die grössere oder geringere Löslichkeit der Salze, welche, wie bekannt, auf die Verwandtschaftsausserungen von Einfluss ist. So denkt man sich, wenn im gekochten Wasser Kalk, Kali und Schwefelsäure enthalten sind, zuerst die Schwefelsäure an Kalk gebunden etc. — Es lässt sich jedoch nicht leugnen, dass hierbei einige Willkür im Spiele ist, und dass somit, je nach der Art der Berechnung, aus denselben directen Ergebnissen verschiedene Berechnungsergebnisse erhalten werden können.

Es läge nun zwar im Interesse der Sache, über die Art der Zusammenstellung sich zu verständigen, weil sonst die Vergleichung zweier Mineralwasser mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist; es ist aber nicht zu erwarten, dass eine solche Vereinbarung bald erfolgen werde. Ehe dieses geschehen, kann eine Vergleichung nur mit den unmittelbaren Ergebnissen vorgenommen werden.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm 95. 175.

Darüber, glaube ich, könnte man sich jedoch sogleich vereinigen, dass man die Salze alle im wasserfreien Zustande aufführt.

Um die Grundsätze, welche mir bei der Zusammenstellung die richtigsten scheinen, und ferner die Art, nach welcher man die erhaltenen Resultate zu controliren vermag, möglichst klar zu machen, wähle ich die Elisabethenquelle zu Homburg v. d. Höhe, mit deren Analyse ich eben fertig geworden bin.

Elisabethenquelle zu Homburg v. d. Höhe.

a. Directe Ergebnisse der Analyse.

Die Zahlen drücken das Mittel von zwei oder drei wohl übereinstimmenden Versuchen aus und geben die in 1000 Grammen Wasser enthaltenen Bestandtheile in Grammen an.

1.	Chlor-, Brom- und Jodsilber zusammen	28,97763	p. m.
2.	Brom und Jod.		
	a. Brom	0,002486	p. m.
	entsprechend Bromsilber	0,00584	
	b. Jod	0,0000285	p. m.
	entsprechend Jodsilber	0,000053.	
3.	Chlor.		
	Chlor-, Brom-, Jodsilber	28,97763	m. p.
	Davon geht ab:		
	Bromsilber	0,00584	
	Jodsilber	0,00005	0,00589
		<hr/>	
	Rest: Chlorsilber	28,97174,	
	entsprechend Chlor	7,16264	p. m.
4.	Schwefelsäure	0,01796	p. m.
5.	Kohlensäure im Ganzen	3,32925	p. m.
6.	Kieselsäure	0,02635	p. m.
7.	Eisenoxydul	0,01438	p. m.
8.	Kalk und Strontian zusammen als Carbonate	2,15885	p. m.
9.	Magnesia im Ganzen	0,32129	p. m.
10.	Beim Kochen des Wassers gelöst bleibender Kalk und Strontian *) als Carbonate	0,64633.	
11.	Beim Kochen niederfallender Kalk.		
	Gesamtkalk + Strontian als Carbonate	2,15885	p. m.
	Beim Kochen gelöst bleibender Kalk und Strontian als Carbonate	0,64633	
		<hr/>	
		Der Rest = 1,51252	
	gibt die Menge des beim Kochen niederfallenden Kalks an, entsprechend Kalk	0,84701	p. m.
12.	Bestimmung des beim Kochen gelöst bleibenden Kalks.		

*) Aller Strontian blieb gelöst.

Summe des gelöst bleibenden Kalks und Strontians			
als Carbonate	0,64633	p. m.	
Hiervon geht ab die Menge des Strontians (s. 13), welche berechnet auf kohlelsauren Strontian beträgt	0,01428	p. m.	
	Rest = 0,63205	p. m.	
entsprechend Kalk	0,35395	p. m.	
13. Baryt, Strontian und Manganoxydul.			
a. Baryt	0,00066	p. m.	
b. Strontian	0,01002	p. m.	
c. Manganoxydul	0,00094	p. m.	
14. Phosphorsäure	0,00043	p. m.	
15. Lithion	0,00764	p. m.	
entsprechend Chlorlithium	0,02163	p. m.	
16. Chlornatrium + Chlorkalium + Chlorlithium	10,22880	p. m.	
17. Kali	0,21876	p. m.	
entsprechend Chlorkalium	0,34627	p. m.	
18. Natron.			
Summe des Chlornatriums, Chlorkaliums und Chlor- lithiums	10,22880	p. m.	
Davon geht ab:			
Chlorkalium	0,34627		
Chlorlithium	0,02163	0,36790	p. m.
	Rest: Chlornatrium	9,86090	p. m.
entsprechend Natron	5,22899	p. m.	
19. Ammoniumoxyd	0,010655	p. m.	
20. Gesammtmenge der fixen Bestandtheile	13,18438	p. m.	
21. Specifisches Gewicht: 1,01140 bei 19,5° C.			

Die übrigen Bestandtheile, als: Caesion, Rubidion, Thonerde, Nickel-
oxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Antimonoxyd, Arsensäure, Bor-
säure, Fluor, Salpetersäure, flüchtige organische Säuren, nichtflüch-
tige organische Stoffe, Stickgas, leichtes Kohlenwasserstoffgas und
Schwefelwasserstoff waren nur in unbestimmbaren Spuren vorhanden.

b. Berechnung.

a. Schwefelsaurer Baryt.			
Baryt ist vorhanden (13)	0,00066	p. m.	
bindend Schwefelsäure	0,00034	p. m.	
	zu schwefelsaurem Baryt	0,00100	p. m.
b. Schwefelsaurer Strontian.			
Strontian ist vorhanden (13)	0,01002	p. m.	
bindend Schwefelsäure	0,00774	p. m.	
	zu schwefelsaurem Strontian	0,01776	p. m.
c. Schwefelsaurer Kalk.			
Schwefelsäure ist vorhanden (4)	0,01796	p. m.	

Davon ist gebunden:

an Baryt	0,00034		
an Strontian	0,00774	0,00808	p. m.

Rest	0,00988	p. m.
------	---------	-------

bindend Kalk		0,00692	p. m.
------------------------	--	---------	-------

zu schwefelsaurem Kalk	0,01680	p. m.
------------------------	---------	-------

d. Brommagnesium.

Brom ist vorhanden (2)	0,002486	p. m.
----------------------------------	----------	-------

bindend Magnesium	0,000373	p. m.
-----------------------------	----------	-------

zu Brommagnesium	0,002859	p. m.
------------------	----------	-------

e. Jodmagnesium.

Jod ist vorhanden (2)	0,0000285	p. m.
---------------------------------	-----------	-------

bindend Magnesium	0,0000027	p. m.
-----------------------------	-----------	-------

zu Jodmagnesium	0,0000312	p. m.
-----------------	-----------	-------

f. Chlorecalcium.

Kalk im gekochten Wasser ist vorhanden (12)	0,35395	p. m.
---	---------	-------

Hiervon ist gebunden an Schwefelsäure (c)	0,00692	p. m.
---	---------	-------

Rest	0,34703	p. m.
------	---------	-------

entsprechend Calcium	0,24788	p. m.
--------------------------------	---------	-------

bindend Chlor	0,43949	p. m.
-------------------------	---------	-------

zu Chlorecalcium	0,34627	p. m.
------------------	---------	-------

g. Chlorkalium.

Kali ist vorhanden (17)	0,21876	p. m.
-----------------------------------	---------	-------

entsprechend Kalium	0,18161	p. m.
-------------------------------	---------	-------

bindend Chlor	0,16466	p. m.
-------------------------	---------	-------

zu Chlorkalium	0,68737	p. m.
----------------	---------	-------

h. Chlorlithium.

Lithion ist vorhanden (15)	0,00764	p. m.
--------------------------------------	---------	-------

entsprechend Lithium	0,00356	p. m.
--------------------------------	---------	-------

bindend Chlor	0,01807	p. m.
-------------------------	---------	-------

zu Chlorlithium	0,02163	p. m.
-----------------	---------	-------

i. Chlorammonium.

Ammoniumoxyd ist vorhanden (19)	0,01065	p. m.
---	---------	-------

entsprechend Ammonium	0,00737	p. m.
---------------------------------	---------	-------

bindend Chlor	0,01452	p. m.
-------------------------	---------	-------

zu Chlorammonium	0,02189	p. m.
------------------	---------	-------

k. Chlornatrium.

Natron ist vorhanden (18)	5,22899	p. m.
-------------------------------------	---------	-------

entsprechend Natrium	3,87957	p. m.
--------------------------------	---------	-------

bindend Chlor	5,98133	p. m.
-------------------------	---------	-------

zu Chlornatrium	9,86090	p. m.
-----------------	---------	-------

1. Chlormagnesium.			
Chlor ist vorhanden (3)	7,16264	p. m.
Davon ist gebunden:			
an Calcium	0,43949	
„ Kalium	0,16466	
„ Lithium	0,01807	
„ Ammonium	0,01452	
„ Natrium	5,98133	6,61807 p. m.
		Rest	0,54457 p. m.
welcher bindet Magnesium	0,18429	p. m.
	zu Chlormagnesium	0,72886 p. m.
m. Phosphorsaurer Kalk.			
Phosphorsäure ist vorhanden (14)	0,00043	p. m.
bindend Kalk (3 Aeq.)	0,00051	p. m.
	zu basisch phosphorsaurem Kalk	0,00094	p. m.
n. Kohlensaurer Kalk.			
In dem beim Kochen entstehenden Nieder-			
schlage ist enthalten Kalk (11)	0,84701	p. m.
Davon ist gebunden an Phosphorsäure (m)	0,00051	p. m.
		Rest	0,84650 p. m.
bindend Kohlensäure	0,66511	p. m.
	zu einfach-kohlensaurem Kalk	1,51161	p. m.
o. Kohlensaure Magnesia.			
Gesamtmenge der Magnesia (9)	0,32129	p. m.
entsprechend Magnesium	0,19277	p. m.
Davon ist gebunden:			
an Brom (d)	0,000373	
„ Jod (e)	0,000003	
„ Chlor (l)	0,184290	0,18467 p. m.
		Rest	0,00810 p. m.
entsprechend Magnesia	0,01350	p. m.
bindend Kohlensäure	0,01485	p. m.
	zu einfach-kohlensaurer Magnesia	0,02835	p. m.
p. Kohlensaures Eisenoxydul.			
Eisenoxydul ist vorhanden (7)	0,01438	p. m.
bindend Kohlensäure	0,00879	p. m.
	zu einfach-kohlensaurem Eisenoxydul	0,02317	p. m.
q. Kohlensaures Manganoxydul.			
Manganoxydul ist vorhanden (18)	0,00094	p. m.
bindend Kohlensäure	0,00058	p. m.
	zu einfach-kohlensaurem Manganoxydul	0,00152	p. m.

r.	Kieselsäure.		
	Kieselsäure ist vorhanden (6)	0,02635	p. m.
s.	Freie Kohlensäure.		
	Kohlensäure im Ganzen ist vorhanden nach (5)	3,32925	p. m.
	Hiervon ist gebunden zu neutralen Verbindungen:		
	an Kalk (n)	0,66511	
	„ Magnesia (o)	0,01485	
	„ Eisenoxydul (p)	0,00879	
	„ Manganoxydul (q)	0,00058	0,68933 p. m.
			Rest 2,63992 p. m.
	Hiervon ist mit einfach-kohlensauren Salzen		
	zu doppelt-kohlensauren verbunden	0,68933	p. m.
	Rest: völlig freie Kohlensäure	1,95059	p. m.

c. Vergleichung der direct gefundenen fixen Bestandtheile mit der Summe der einzelnen Bestandtheile.

Die Einzelbestimmungen ergaben:

	Schwefelsauren Baryt	0,00100	p. m.
	„ Strontian	0,01776	p. m.
	„ Kalk	0,01680	p. m.
	Brommagnesium	0,00286	p. m.
	Jodmagnesium	0,00003	p. m.
	Chlorcalcium	0,68737	p. m.
	Chlorkalium	0,34627	p. m.
	Chlorlithium	0,02163	p. m.
	Chlorammonium	0,02189	p. m.
	Chlornatrium	9,86090	p. m.
	Chlormagnesium	0,72886	p. m.
	Phosphorsauren Kalk	0,00094	p. m.
	Kohlensauren Kalk	1,51161	p. m.
	Kohlensaure Magnesia	0,02835	p. m.
	Eisenoxyd*)	0,01598	p. m.
	Manganoxyduloxyd*)	0,00101	p. m.
	Kieselsäure	0,02635	p. m.
		13,28961	p. m.

Der bei 180° getrocknete Rückstand betrug . . . 13,18438 p. m.

Eine genaue Uebereinstimmung dieser Zahlen kann, namentlich bei einem Wasser wie dem in Rede stehenden, nicht erwartet werden; würde sie stattfinden, so liesse dies auf eine fehlerhafte Analyse

*) Diese Körper sind hier in dem Zustande aufgeführt, in welchem sie sich in dem bei 180°C. getrockneten Rückstande befinden.

schliessen. Die Ursachen der Differenz liegen auf der Hand, lassen sich aber nur kleinstentheils in genauen Zahlen ausdrücken. Zunächst setzt sich das Chlorammonium beim Eindampfen mit kohlensaurem Kalk um, es entsteht Chlorcalcium, es entweicht kohlensaures Ammon, — sodann werden Chlormagnesium, Brommagnesium und Jodmagnesium unter Abgabe eines Theiles der entsprechenden Wasserstoffsäuren basisch, — ferner treibt Kieselsäure beim Abdampfen mit kohlensauren Salzen Kohlensäure aus, auch ist die kohlensaure Magnesia im Rückstande nicht als neutrales Salz, sondern als basisches, indem ein Theil Kohlensäure durch Wasser deplacirt wird. Man erkennt, dass alle diese Ursachen nach einer Richtung wirken, d. h. veranlassen, dass die Zusammenstellung der einzelnen Bestandtheile höher ausfallen muss, als der unmittelbar gefundene Abdampfungsrückstand.

Eine genauere Controle erhält man, wenn man den Abdampfungsrückstand mit Schwefelsäure behandelt (Seite 687) und den Rückstand der schwefelsauren Salze (das Eisen ist als Oxyd vorhanden) mit der Zahl vergleicht, welche man erhält, wenn man die Salze der Alkalien, der alkalischen Erden und des Mangans auf neutrale schwefelsaure Salze berechnet und zu ihrer Summe Eisenoxyd, Kieselsäure und Phosphorsäure (als HO, PO_5) zuzählt. Das Ammonsalz bleibt bei der Addition weg.

d. Zusammenstellung.

Die Zusammenstellung macht man am besten in zweifacher Art, indem man einmal angibt, wie viel in 1000 Gewichtstheilen Wasser Theile der Bestandtheile enthalten sind, und ferner wie viel ein Pfund Wasser Bestandtheile, in Granen ausgedrückt, enthält (1 Pfund = 7680 Gran).

Die Rubriken, unter welche man die einzelnen Bestandtheile zweckmässig bringt, sind folgende:

A. Fixe Bestandtheile.

- a. In wägbarer Menge vorhandene;
- b. in unwägbarer Menge vorhandene;

Bei der Aufführung der kohlensauren Salze kann man mit Recht zweifelhaft sein, ob man sie als neutrale Verbindungen berechnen und die mehr vorhandene Kohlensäure theils als halbgebundene (mit Carbonaten zu Bicarbonaten vereinigte), theils als freie aufführen, oder ob man sie geradezu als Bicarbonate berechnen soll, in welchem Falle der Ueberschuss an Kohlensäure als freie zu bezeichnen ist. Man wählt bald den einen, bald den anderen Weg der Darstellung, am häufigsten aber den ersteren. Ich pflege bei den von mir ausgeführten Mineralwasseranalysen die Zusammenstellung sowohl nach der einen als nach der anderen Art zu geben, um die Vergleichung der Resultate mit denen ähnlicher Quellen zu erleichtern.

Die Kohlensäure (überhaupt die Gasarten) pflegt man ausserdem auch auf Volumina (bei der ersten Zusammenstellung Cubikcentimeter, bei der zweiten Cubikzolle [1 Pfund Wasser = 32 Cubikzoll]) zu berechnen, und zwar legt man dabei die Temperatur der Quelle zu Grund.

Als ähnlich ausgeführte Beispiele der Berechnung und Controlirung der Resultate führe ich an:

1. Analyse des Kochbrunnens zu Wiesbaden (salinische Therme).
2. Analyse der Mineralquellen zu Ems (alkalische Thermen).
3. Analyse der Quellen zu Schlangenbad (Thermen mit äusserst geringem Gehalte an gelösten Bestandtheilen).
4. Analyse der Mineralquellen zu Langenschwalbach (kohlenäurereiche alkalische Eisenquellen).
5. Analyse der Schwefelquelle zu Weilbach (kaltes Schwefelwasserstoffwasser).
6. Analyse der Mineralquelle zu Geilnau (alkalischer, eisenhaltiger, sehr kohlenäurereicher Säuerling).
7. Analyse der neuen Natronquelle zu Weilbach (alkalische, lithionreiche Quelle).

Alle diese Abhandlungen finden sich sowohl in einem besonderen bei C. W. Kreidel in Wiesbaden 1850 bis 1857 in einzelnen Heften erschienenen Werkchen „Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau, von Prof. Dr. R. Fresenius“, als auch in den Jahrbüchern des nassauischen naturhistorischen Vereins, Band 6 bis 12. Nro. 4 bis 6 finden sich auch in dem Journal für praktische Chemie, Bd. 64. 70. 72.

In den unter 1. und 2. angeführten Abhandlungen finden sich auch die Methoden genau beschrieben, nach welchen die schlammigen Ocker- und festen Sinterabsätze dieser Quellen untersucht worden sind.

Die von mir ausgeführten Analysen der Homburger Mineralquellen (kohlenäurereiche, eisenhaltige, stark salinische Wasser) sind ebenfalls in einzelnen Heftchen bei C. W. Kreidel in Wiesbaden, die der Mineralquellen zu Wildungen (kohlenäurereiche, mehr oder weniger alkalische, eisenhaltige, sehr viel doppelt-kohlensaure alkalische Erden enthaltende Quellen) bei Mittler in Arolsen erschienen.