V.

Untersuchung der Mineralwässer.

Bei der Untersuchung der Mineralwässer hat man in erster Linie mit den auch in den gewöhnlichen Grund- und Tagewässern anzutreffenden Salzen (Chloride, Sulfate, Nitrate, Nitrite, Phosphate, Carbonate und Silicate des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums und Eisens), organischen Substanzen und Gasen (Luft, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Sumpfgas) zu rechnen. Mit der Bestimmung dieser Bestandtheile ist jedoch die chemische Untersuchung eines Mineralwassers meistens nicht abgeschlossen, sondern sie kann sich noch auf eine Reihe seltenerer Mineralstoffe erstrecken, von welchen wir an Säuren die Brom-, Jod- und Fluorwasserstoffsäure, die unterschweflige Säure, arsenige Säure und Arsensäure, Borsäure und Titansäure, an Metallen Lithium, Caesium, Rubidium, Baryum, Strontium, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink, Blei und Kupfer hervorheben. Sind dieselben im Allgemeinen auch nicht selten in Mineralwässern enthalten, so kommen sie darin doch zumeist in so minimalen Mengenverhältnissen vor, dass der quantitative Nachweis der meisten derselben nur bei Verarbeitung sehr beträchtlicher Wassermassen möglich ist und gewöhnlich auf die Bestimmungen von Brom, Jod, Lithium, Mangan, Baryum Strontium und Arsen beschränkt wird.

Wir haben diese Bestimmungen nach den bewährten, von R. Fresenius[1]) beschriebenen Methoden aufgenommen und verweisen für den Fall, dass die Analyse auch auf andere, in Mineralwässern spurenweise vorkommende Elemente ausgedehnt werden sollte, auf die Anleitung zu deren Ermittelung nach dem eben genannten Autor.

---

[1]) Quant. chem. Analyse, Braunschweig, 6. Aufl., S. 184 u. ff.

Wenn es sich nicht um Controlanalysen bekannter Mineralwässer handelt, deren chemische Beschaffenheit im Allgemeinen schon bekannt ist, sondern um die Untersuchung neu entdeckter Quellen, so geht der quantitativen Analyse eine qualitative voraus. Soweit die allgemeiner vorkommenden Bestandtheile in Frage kommen, genügt dazu die von uns Seite 45 u. ff. gegebene Anleitung. Da man für einen unbedingt sicheren Nachweis der selteneren und gewöhnlich in sehr geringen Mengen vorhandenen Bestandtheile, wie Brom und Jod, gleichwie bei der quantitativen Bestimmung grosse Wassermengen verarbeiten muss, so schreitet man alsbald zur Ausführung der letzteren, indem man genau so verfährt, als ob die fraglichen Stoffe vorhanden wären. Je nachdem das Resultat der Bestimmung positiv oder negativ ausfällt, ergiebt sich ihre Anwesenheit oder Abwesenheit im Wasser. Die Gegenwart einiger Metalle, wie Lithium, Baryum und Strontium, kann aus deren allgemein bekannten Flammenreactionen, mit grösserer Sicherheit aus der spectroskopischen Prüfung[1]) des Abdampfrückstandes geschlossen werden.

Die **Entnahme** des für die Untersuchung bestimmten Wassers erfolgt nach den Seite 40 u. ff. entwickelten Grundsätzen. Man füllt etwa ein Dutzend auf das Sorgfältigste gereinigter Flaschen von 1 bis 5 Liter Inhalt und ein oder zwei in Körbe eingeflochtene, gleichfalls gut gereinigte Schwefelsäureballons, welche mittelst Kautschukstopfen gut verschlossen werden. Wie schon anderwärts bemerkt, ist beim Füllen besonders darauf zu achten, dass das Wasser der Quelle nicht getrübt wird. Nöthigenfalls wird es durch mehrere bereit gehaltene, grosse Faltenfilter in die Flaschen und Ballons gefüllt.

Für die Bestimmungen des specifischen Gewichts, der Gase (Luft) und Kohlensäure werden die bei der Beschreibung der be-

[1]) Wenn kein grösseres Spectroskop zur Verfügung steht, kann man sich auch eines Browning'schen Spectroskops mit gerader Durchsicht bedienen, die von der optischen Werkstätte von Schmidt & Haensch, Berlin, im Preise von 20 bis 24 Mk. geliefert werden und für obige Zwecke vollkommen genügen. Die für die Ausführung der spectroskopischen Prüfung erforderliche Uebung eignet man sich durch Vorversuche leicht an. Mit Hülfe eines am Ende befeuchteten, zuvor ausgeglühten Platindrahts bringt man eine Spur der zu prüfenden Substanz in die Spitze einer nichtleuchtenden Flamme vor den passend gestellten Spalt des Spectroskops. Colorirte Abbildungen der Spectra der bei der Mineralwasseranalyse in Betracht kommenden Metalle, Baryum, Strontium, Calcium, Lithium, Cäsium, Rubidium, findet man in den meisten Lehrbüchern der anorg. Chemie und Physik. Näheres über Spectralanalyse findet man bei R. Fresenius, Qualit. Analyse, 16. Auflage, S. 36 u. ff. Braunschweig 1894.

treffenden Methoden bezeichneten und entsprechend vorbereiteten Flaschen gefüllt.

A. Untersuchungen an der Quelle.

Temperatur, Trübung, Färbung, Geruch, Geschmack und Reaction des Wassers werden an der Quelle geprüft.

Von quantitativen Bestimmungen werden diejenigen des Eisenoxydulgehaltes von Stahlwässern und des Schwefelwasserstoffs von Schwefelwässern gleichfalls direct an der Quelle ausgeführt.

Eisenoxydul. In Eisenwässern, welche reich an Eisenoxydul, klar und frei von Schwefelwasserstoff sind, kann dieses mittelst einer stark verdünnten Kaliumpermanganatlösung direct gemessen werden.

500 ccm des Wassers werden in einen Kolben abgemessen, dieser auf ein Stück weisses Papier gestellt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure so viel von einer gegen $^1/_{100}$ norm. Oxalsäurelösung oder Eisenoxydulsalzlösung frisch eingestellten Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, bis bleibende Röthung eingetreten ist. Der Versuch wird mehrmals wiederholt und möglichst schnell ausgeführt, weil sich Eisenoxydul in Berührung mit Luft rasch oxydirt. Da man von einer so stark verdünnten Kaliumpermanganatlösung jedenfalls einiger $^1/_{10}$ Cubikcentimeter zur Hervorbringung einer deutlichen Röthung bedarf, so bringt man für diese eine Correctur an in der Weise, dass man eine gleich grosse Menge frisch ausgekochten und wieder abgekühlten, angesäuerten, destillirten Wassers mit so viel der Chamäleonlösung versetzt, dass die gleiche Färbung wie bei der Eisenbestimmung erzielt wird. Die hierfür nöthige Menge wird von der für die Eisenoxydultitration verbrauchten Menge Kaliumpermanganatlösung abgezogen.

Die Berechnung ergiebt sich aus der Ueberlegung, dass durch diejenige Menge der Kaliumpermanganatlösung, welche einem Cubikcentimeter $^1/_{100}$ norm. Oxalsäure- oder Eisenoxydullösung entspricht, 0,00072 g Eisenoxydul (0,00056 g Eisen) angezeigt werden.

Schwefelwasserstoff wird am besten an der Quelle nach dem Seite 227 beschriebenen Verfahren von Dupasquier-Fresenius maassanalytisch bestimmt [1]).

[1]) Siehe auch unten Seite 352. In dem Wasser warmer Schwefelquellen wird der Schwefelwasserstoff erst nach dem Erkalten des Wassers gemessen.

B. Untersuchungen im Laboratorium.

Die für die einzelnen Bestimmungen erforderlichen Wassermengen bemisst man je nach dem voraussichtlich höheren oder geringeren Gehalt der Bestandtheile grösser oder kleiner. Der Gang der Untersuchung richtet sich nach den vorhandenen Bestandtheilen und wird im Allgemeinen in der hierunter stehenden Reihenfolge vorgenommen.

Bestimmung des Gesammtrückstandes.

Der Gesammtrückstand wird in 300 oder mehr Cubikcentimeter Wasser unter Beobachtung der Seite 71 empfohlenen Vorsichtsmaassregeln festgestellt.

Bestimmungen von Kieselsäure, Eisen, Aluminium, Mangan, Calcium und Magnesium.

Der Gehalt an Kieselsäure, Eisen, Aluminium, Calcium und Magnesium kann nach der Seite 77 und 103 gegebenen Anleitung ermittelt werden. Sehr geringe Mengen von Eisen werden am besten colorimetrisch bestimmt. Enthält ein Mineralwasser auch Mangan in wägbaren Mengen, was häufig der Fall ist, sowie Phosphorsäure, so verfährt man zur Trennung und Bestimmung von Kieselsäure, Eisen, Aluminium und Mangan wie folgt:

Kieselsäure. Einige Liter des Wassers, mit Salzsäure gut angesäuert, werden in einer oder mehreren geräumigen Platinschalen[1]) zur staubigen Trockne eingedampft und in dem Rückstande zunächst die Kieselsäure nach Seite 77 bestimmt. Beim Verflüchtigen der Kieselsäure mit Fluorwasserstoffsäure bleibt häufig ein geringer Rückstand, meist aus Baryumsulfat (und auch Titansäure) bestehend, zurück, dessen Gewicht von dem für die Kieselsäure durch Wägung erhaltenen in Abzug zu bringen ist.

Eisen. Der durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Filtriren von der Kieselsäure getrennte Theil des Abdampfrück-

Es geschieht dies durch Kühlen der mit dem Schwefelwasserstoffwasser vollständig angefüllten, gut verschlossenen Flasche in fliessendem Wasser.

[1]) Werden Porcellanschalen benutzt, so muss auf die Bestimmung der Thonerde verzichtet werden.

standes wird mit Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak übersättigt und erhitzt, bis der Geruch nach Ammoniak fast verschwunden ist. Der manganhaltige Niederschlag von Eisen- und Aluminiumoxydhydrat bezw. -Phosphat wird auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, mit destillirtem Wasser stark verdünnt und mit stark verdünnter Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Die letztere wird in kleinen Portionen, zuletzt tropfenweise zugefügt, bis der entstehende Niederschlag sich nicht wieder löst. Ist die Flüssigkeit undurchsichtig geworden und klärt sich auch beim längeren Stehen nicht wieder auf, so wird sie zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag setzt sich rasch ab, wird filtrirt und ausgewaschen und ist nun vollständig manganfrei. Das Filtrat wird mit Ammoniak geprüft, ob sämmtliches Eisen ausgefällt worden ist, ein etwa von Neuem entstehender Niederschlag abfiltrirt und in gleicher Weise wie die Hauptfällung behandelt. Im Filtrat befindet sich sämmtliches Mangan, sowie die Salze der Erdalkalien und Alkalien.

Der abfiltrirte Niederschlag besteht aus einem Gemenge von Eisen- und Aluminiumhydroxyd und enthält gewöhnlich auch Phosphate dieser Metalle. Zur Trennung von Eisen und Aluminium löst man den gut ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure und etwas Wasser, giebt chemisch reines, weinsaures Kali hinzu, versetzt mit Ammoniak und fällt das Eisen mit Schwefelammon als Eisensulfür. Man nimmt die Fällung in einem Kölbchen vor, welches mit Wasser bis zum Halse angefüllt und gut verschlossen wird. Zum vollständigen Absetzen des Eisensulfürs stellt man es bei Seite, bis die darüberstehende Flüssigkeit vollkommen klar und gelb, nicht grünlich erscheint. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn mit Wasser, welchem Schwefelammon, und in der ersten Zeit des Auswaschens auch etwas Salmiak zugesetzt worden ist, möglichst rasch aus, wobei das Filter mit einem Uhrglase stets bedeckt gehalten wird, um eine Oxydation des Eisensulfürs zu Ferrosulfat zu verhindern. Den ausgewaschenen Niederschlag übergiesst man in einem Becherglase sammt Filter mit rauchender Salzsäure, giebt etwas Wasser hinzu und erwärmt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff vollständig verschwunden ist, filtrirt durch ein aschefreies Filterchen, äschert die Filter ein, behandelt deren Asche mit Salzsäure, verdünnt die salzsauren Lösungen mit Wasser, setzt einige Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu, fällt das Eisen mit Ammoniak und wägt es nach dem Glühen als Oxyd (Fe_2O_3). Zur Controle kann man das geglühte Eisenoxyd in rauchender Salzsäure oder concentrirter Schwefelsäure

lösen und das Gewicht eines etwaigen, aus Kieselsäure bestehenden Rückstandes von dem Gewicht des Eisenoxyds abziehen, oder man kann das Eisen nach Seite 79 nochmals titrimetrisch bestimmen.

Aluminium. Zur Bestimmung der Thonerde wird die vom Eisensulfür abfiltrirte Schwefelammoniumlösung unter Zusatz einer thonerdefreien Sodalösung[1]) in einer Platinschale eingedampft, mit einer geringen Menge Salpeter zur Zerstörung der Weinsäure geschmolzen, die erkaltete Schmelze mit Wasser unter Zuhülfenahme eines Glasstabes in ein Becherglas gebracht, mit Salzsäure angesäuert, filtrirt und mit Ammoniak wie beim Eisen gefällt. Sehr oft enthalten die Mineralwässer so viel Phosphorsäure, dass alle Thonerde als Phosphat erhalten wird und in der vom Aluminiumphosphatniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit noch Phosphorsäure nachgewiesen werden kann. Wäre das Letztere nicht der Fall, so würde die Thonerdefällung wieder gelöst und unter Zusatz von einer Spur phosphorsauren Ammoniums nochmals gefällt werden.

Das Gewicht des geglühten Aluminiumphosphats, mit 0,418 multiplicirt ($Al_2O_3 : 2\ AlPO_4 = 102 : 244 = 0{,}418$), ergiebt das entsprechende Gewicht der Thonerde.

Mangan. Das sämmtliches Mangan enthaltende, von dem gemeinsamen Niederschlage von Eisenoxyd und Thonerde getrennte ammoniakalische Filtrat wird, mit Salzsäure angesäuert, auf ein geeignetes Volum eingeengt, mit Ammoniak annähernd neutralisirt und mit gelbem Schwefelammonium in einem Kölbchen versetzt, welches bis in den Hals aufgefüllt, gut verkorkt und während 24 Stunden bei Seite gestellt wird. Hat sich nach dieser Zeit der entstandene Niederschlag klar abgesetzt, so wird er auf einem Filter gesammelt und mit Wasser, welches Schwefelammonium und in der ersten Zeit des Auswaschens auch Salmiak enthält, ausgewaschen, wobei der Trichter mit einem Uhrglase stets bedeckt gehalten wird. Der Niederschlag wird sammt Filter in einem Bechergläse mit Salzsäure, dann mit Wasser übergossen und erwärmt, so lange der Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkt wird, die Lösung abfiltrirt, das Filter nachgespült, das salzsaure Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammoniumlösung in gleicher Weise wie oben das Mangan nochmals gefällt und ausgewaschen.

[1]) Eine solche wird durch Sättigen einer Sodalösung mit Kohlensäure und Abfiltriren nach längerem Stehen erhalten.

Das so gewonnene Schwefelmangan wird getrocknet, in einen gewogenen Rose'schen Tiegel nebst der Filterasche gebracht, mit reinem, beim Erhitzen ohne Rückstand flüchtigen Schwefelpulver überstreut und durch den Tiegel ein Strom mittelst Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneten Wasserstoffgases geleitet. Ist aus dem Apparate sämmtliche Luft durch Wasserstoff verdrängt, so erhitzt man unter fortwährendem Durchleiten von Wasserstoffgas den Tiegel, zuerst gelinde, dann bis zu starker Rothgluth. Man lässt den Tiegel im Wasserstoffstrome erkalten und wägt das Mangan als Mangansulfür. Das für Schwefelmangan gefundene Gewicht, mit 0,632 multiplicirt ($Mn : MnS = 55 : 87 = 0{,}632$), ergiebt das Gewicht des Mangans.

Ist für eine genaue Manganbestimmung die zu den eben beschriebenen Versuchen angewandte Wassermenge zu gering gewesen, so benutzt man dafür den bei der Bestimmung von Baryum und Strontium erhaltenen Manganniederschlag (Seite 343).

Calcium und **Magnesium** werden entweder in einer neuen Portion Wassers, oder in der vom Mangansulfür abfiltrirten, schwefelammoniumhaltigen Flüssigkeit bestimmt. Im letzteren Falle wird mit Salzsäure stark angesäuert, erhitzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, und von dem abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Ist das Wasser an Calcium und Magnesium sehr reich, so benutzt man für deren Bestimmung nur einen aliquoten Theil von dem oben erhaltenen Filtrat und verfährt im Uebrigen nach der Seite 103 gegebenen Vorschrift. Sind Baryum und Strontium in wägbaren Mengen vorhanden, so zieht man ihr Gewicht von dem des Calciums ab.

Bestimmungen von Baryum, Strontium, Lithium, Jod und Brom.

Für die quantitative Ermittelung dieser in Mineralwässern meist in geringen Mengen vorkommenden Bestandtheile ist die Verarbeitung eines grösseren Wasserquantums erforderlich. Man benutzt hierzu den Inhalt eines mit dem zu untersuchenden Mineralwasser gefüllten Schwefelsäureballons und verfährt nach R. Fresenius in nachstehender Weise:

Die genau abgemessene Wassermenge von ca. 50 Litern wird in einem verzinnten Kupferkessel auf etwa 4 Liter eingedampft. Ist das Wasser ein alkalisches, d. h. enthält es Bicarbonate der Alkalien, so tritt während des Eindampfens von selbst alkalische Reaction des Wassers ein. Ist das nicht der Fall, ist das Wasser

sonach ein salinisches, so setzt man so viel reine Soda hinzu, dass es stets stark alkalisch reagirt. Die alkalisch reagirende Flüssigkeit wird filtrirt und der Rückstand wiederholt mit kochend heissem, destillirtem Wasser ausgewaschen, bis Lithium in demselben spectroskopisch nicht mehr nachzuweisen ist. Filtrat und Waschwässer, welche alles Lithium, Jod und Brom enthalten, werden für deren spätere Bestimmung zunächst bei Seite gestellt.

Baryum und **Strontium**[1]). Der im Wasser unlösliche Rückstand besteht aus Carbonaten und Hydraten der Erdalkalien und Schwermetalle. Der sorgfältig gesammelte Rückstand wird mit Wasser übergossen, mit Salzsäure gut angesäuert, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und zur staubigen Trockne eingedampft. Die löslichen Bestandtheile des Abdampfrückstandes nimmt man in Wasser unter Zugabe von etwas Salzsäure auf und filtrirt von dem unlöslichen Theile ab. Dieser besteht vorzugsweise aus Kieselsäure (Titansäure) und enthält neben Baryumsulfat noch geringe Mengen von Strontiumsulfat und eventuell auch Calciumsulfat und Bleisulfat. Die Kieselsäure wird durch Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure verflüchtigt, die zurückgebliebenen Sulfate mit Soda geschmolzen, die Schmelze mit Wasser behandelt, die darin unlöslichen Carbonate auf dem Filter gut ausgewaschen, dann in verdünnter Salzsäure gelöst und die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung etwa vorhandenen Bleies gesättigt. Man filtrirt ab, verjagt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erwärmen, dampft die Flüssigkeit auf ein geringes Volum ein, filtrirt durch ein kleines Filterchen und fällt die Erdalkalien mit einigen Tropfen Schwefelsäure. Durch Zusatz von Alkohol wird die Fällung vervollständigt. Man lässt die Sulfate absitzen und bringt sie auf ein Filterchen.

In dem salzsauren Filtrat von der Kieselsäure ist die Gesammtmenge des Kalkes und der Magnesia, zum Theil auch Strontium und Spuren von Baryum enthalten. Man entfernt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf ca. 60° erwärmte Lösung etwa vorhandenes Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer etc., verjagt den Schwefelwasserstoff im Filtrat und entfernt Eisen und Aluminium mit Ammoniak, Mangan durch Fällen mit Schwefelammonium in der bereits Seite 341 erläuterten Weise. Nachdem im Filtrat der

[1]) Das bei der Analyse von Mineralwässern häufig zu beobachtende Vorkommen von Baryum und Strontium neben einem Gehalt an Schwefelsäure darf nicht befremden, da die Sulfate dieser beiden Metalle in Wasser, wenn dieses reichliche Mengen gelöster Salze enthält, keineswegs unlöslich sind.

Ueberschuss an Schwefelammonium durch Ansäuern mit Salzsäure, Erhitzen und Abfiltriren des Schwefels beseitigt worden ist, wird die mässig verdünnte Lösung der Erden mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat in geringem Ueberschuss längere Zeit im Dampfbade erwärmt. Die gefällten Carbonate werden auf dem Filter sorgfältig ausgewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung concentrirt und in einem Kölbchen vollends zur Trockne eingedampft. Man trocknet die Nitrate scharf durch Erhitzen des Kölbchens auf etwa 140° und löst das Calciumnitrat in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether. Das Strontiumnitrat bleibt nebst Spuren von Baryum- und Calciumnitrat ungelöst. Man löst in etwas Wasser, dampft die Lösung in einem Platinschälchen mit einigen Tropfen Schwefelsäure ein und vereinigt den Rückstand mit den schon früher erhaltenen, auf einem Filterchen gesammelten Sulfaten von Baryum, Strontium und spurenweise vorhandenem Calcium. Man wäscht sie auf dem Filterchen so lange mit Ammonsulfatlösung (1:4), in welcher Calciumsulfat sich ziemlich leicht löst, aus, als das Ablaufende mit Ammoniumoxalat auf Kalk reagirt.

Auf dem Filterchen hat man nun sämmtliches Baryum und Strontium als Sulfate. Zu ihrer Trennung verfährt man folgendermaassen: An die Abflussröhre des Trichterchens setzt man ein kurzes Stück Gummischlauch, verschliesst diesen mit einem Quetschhahn, übergiesst die Sulfate auf dem Filter mit einer concentrirten Ammoniumcarbonatlösung und lässt an einem warmen Orte längere Zeit stehen. Hierbei wird Strontiumsulfat in Strontiumcarbonat verwandelt, während Baryumsulfat unverändert bleibt. Man lässt nun die Ammonsalzlösung abfliessen, wäscht mit Wasser nach und zieht in dem Rückstande das Strontium mit ganz verdünnter Salzsäure vollständig aus. Das Baryumsulfat wird getrocknet, geglüht und gewogen. Im salzsauren Filtrat fällt man das Strontium mit Schwefelsäure unter Zugabe von Alkohol, bringt das Sulfat auf ein Filter, trocknet, glüht und wägt.

Der Gehalt an Baryum ergiebt sich, wenn man das Gewicht des gefundenen Baryumsulfats mit **0,588** multiplicirt ($Ba : BaSO_4 = 137 : 233 = 0,588$).

Der Gehalt an Strontium ergiebt sich, wenn man das Gewicht des gefundenen Strontiumsulfats mit **0,4763** multiplicirt ($Sr : SrSO_4 = 87,3 : 183,3 = 0,4763$).

Man überzeugt sich durch die spectroskopische Prüfung der geglühten Sulfate davon, dass ihre Trennung vollständig gelungen ist.

Die Bestimmungen von **Jod**, **Brom** und **Lithium** bewerkstelligt man in der von den unlöslichen Carbonaten getrennten Flüssigkeit nebst deren Waschwässern (Seite 343).

Man dampft die alkalisch reagirenden Flüssigkeiten in einer Porcellanschale so weit ein, bis der Rückstand eine feuchte Salzmasse darstellt. Diese wird unter reichlichem Zusatz von Alkohol von 96 Proc. zerrieben, filtrirt, der salzige Rückstand mehrmals mit Alkohol ausgekocht und filtrirt, den vereinigten alkoholischen Filtraten zwei Tropfen starker Kalilauge zugesetzt und der Alkohol durch Abdestilliren entfernt. Der Destillationsrückstand wird wieder in etwas Wasser aufgenommen, filtrirt, das Filtrat wieder zur feuchten Salzmasse eingeengt und von Neuem mit Alkohol in der obigen Weise behandelt. Nachdem auch jetzt wieder der Alkohol abdestillirt worden ist, wird der Rückstand zum dritten Male auf die eben beschriebene Weise behandelt[1]). So gelingt es, eine alkoholische Lösung zu erhalten, welche neben wenig Chlor sämmtliches Brom und Jod als Alkalisalz enthält. Man dampft die Lösung unter nochmaligem Zusatz von zwei Tropfen Kalilauge in einer Platinschale zur Trockne ein, setzt noch zwei Tropfen der Kalilauge und einige Körnchen Salpeter hinzu, trocknet und glüht gelinde zur Zerstörung etwa vorhandener organischer Substanzen. Bei stärkerem Glühen können beträchtliche Verluste an Jod eintreten. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und die wasserhelle Lösung in eine ca. 150 bis 200 ccm fassende, weisse Stöpselflasche mit sehr gut eingeschliffenem Glasstopfen, unter sorgfältigem Nachspülen von Schale und Filterchen[2]) mit destillirtem Wasser, filtrirt.

Jod. Man verdünnt auf etwa 40 ccm und säuert mit einer Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure[3]) an. Durch die salpetrige Säure wird das Jod, nicht aber das Brom oder Chlor aus der Wasserstoffverbindung in Freiheit gesetzt. Man fügt nun circa 10 ccm reinen Schwefelkohlenstoff (siehe Reagentien) hinzu, setzt den Glasstopfen gut ein, schüttelt längere Zeit gut um und lässt absitzen. Der Schwefelkohlenstoff erscheint durch das aufgenommene Jod violett gefärbt. Die wässerige Flüssigkeit wird von dem schwereren Schwefelkohlenstoff in eine nicht zu kleine

---

[1]) Die hierbei gewonnenen Rückstände werden für die Lithiumbestimmung sorgsam aufbewahrt.

[2]) Dasselbe wird getrocknet, verascht und mit den für die Lithiumbestimmung zurückgestellten Rückständen vereinigt.

[3]) Durch Einleiten von salpetriger Säure in Schwefelsäure bis zur Sättigung hergestellt (siehe Reagentien).

Kochflasche mit Hülfe eines Glasstabes abgegossen. Zu dem Schwefelkohlenstoff giebt man etwas Wasser, schüttelt gut durch, lässt absetzen, giesst das Wasser wieder in die Kochflasche und wiederholt das Auswaschen des Schwefelkohlenstoffs in dieser Weise mit kleinen Portionen Wassers so lange, bis das abfliessende Wasser nicht mehr sauer reagirt. Dem wässerigen Inhalte der Kochflasche setzt man nochmals etwas von der Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure, sowie 10 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu, schüttelt wieder tüchtig durch, giesst die Flüssigkeit vom Letzteren in eine zweite Kochflasche ab und wäscht wie oben mit Wasser. In gleicher Weise wird auch der Inhalt der zweiten Kochflasche mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt und hiermit fortgefahren, bis dieser kaum mehr gefärbt erscheint. Man sammelt nun den Schwefelkohlenstoff der Kochflaschen auf einem genässten Filter, wäscht ihn so lange mit Wasser aus, als das ablaufende Wasser sauer reagirt, setzt dann den Trichter auf die Glasstöpselflasche, durchbohrt das Filter und lässt den Schwefelkohlenstoff zu der ersten Portion hinzufliessen. Man hat nun sämmtliches Jod, in Schwefelkohlenstoff gelöst, in der Stöpselflasche, in welcher es mit Hülfe einer stark verdünnten Thiosulfatlösung von bekanntem Titer unter Zusatz von 15 ccm Natriumbicarbonatlösung gemessen wird.

Für die Titration des Jods braucht man die folgenden Lösungen:

1) Eine Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt.

Man löst genau 0,5 g reines, bei 180° getrocknetes, jodsäurefreies Jodkalium zu 1 Liter. In 50 ccm der Lösung sind 0,0191 g Jod enthalten.

2) Eine Natriumthiosulfatlösung.

Man löst annähernd genau 1,3 g des reinen, krystallisirten Salzes in 1 Liter Wasser.

3) Eine Natriumbicarbonatlösung.

Man löst 1 g doppeltkohlensaures Natron in 1 Liter kalten Wassers und setzt der Lösung drei Tropfen Salzsäure zu.

Fresenius bestimmt den Wirkungswerth der Natriumthiosulfatlösung in folgender Weise:

Aus 50 ccm der Jodkaliumlösung wird das Jod mittelst der Auflösung der salpetrigen Säure in Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit reinem Schwefelkohlenstoff genau in der oben geschilderten Weise ausgeschüttelt. Zu der Lösung des Jods in Schwefelkohlenstoff fügt man 15 ccm der Natriumbicarbonatlösung hinzu und lässt unter Umschütteln so viel von der Natriumthio-

sulfatlösung zufliessen, bis die violette Farbe des Schwefelkohlenstoffs eben verschwindet. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Natriumthiosulfatlösung entspricht dem Jodgehalt von 50 ccm der Jodkaliumlösung oder 0,0191 g Jod.

Die Berechnung der Versuchsergebnisse ist danach sehr einfach und ergiebt sich aus folgendem

Beispiel.

Der Inhalt eines Ballons von 46,3 Liter Mineralwasser wurde in der obigen Weise behandelt und lieferte eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, welche 74,4 ccm einer Natriumthiosulfatlösung zur Titration des Jods erforderte. Die in der beschriebenen Weise ausgeführte Einstellung der Natriumthiosulfatlösung hatte ergeben, dass 28,6 ccm derselben 50 ccm der obigen Jodkaliumlösung bezw. 0,0191 g Jod entsprachen. Demnach waren in 46,3 Liter Mineralwasser enthalten:

$$28{,}6 : 0{,}0191 = 74{,}4 : x;\ x = 0{,}0497 \text{ g Jod.}$$

In 100000 Theilen des Wassers waren sonach enthalten:

$$\frac{0{,}0497 \times 100}{46{,}3} = 0{,}1073 \text{ Theile Jod}$$

oder in 1000 Theilen = 0,001073 Theile Jod.

Brom. In den wässerigen Flüssigkeiten, welche man beim Ausschütteln des Jods mit Schwefelkohlenstoff erhält, ist noch alles Brom neben Chlor enthalten. Man sammelt sie, giebt Salpetersäure und Silbernitrat hinzu, lässt den Niederschlag gut absitzen, bringt ihn auf ein Filterchen [1]), auf welchem er gut ausgewaschen wird, spritzt ihn möglichst vollkommen in ein Schälchen, extrahirt das Filter mit heissem Ammoniak, verdunstet dieses in einem gewogenen Porcellantiegel, spült den Niederschlag vom Schälchen mit möglichst wenig Wasser vollständig in den gleichen Tiegel, verdunstet das Wasser, erhitzt den Tiegel bis zum Schmelzen des Niederschlages und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator. Hierauf löst man den geschmolzenen und gewogenen Niederschlag von Chlor-Bromsilber mit einem Platinspatel von dem Tiegel los, bringt ihn in eine vorher genau gewogene, leichte Kugelröhre von schwer schmelzbarem Kaliglas und wägt wieder. Nun leitet man durch die Kugelröhre, die passend auf einem Drahtdreieck aufliegt, einen langsamen Strom reinen, trockenen Chlorgases, erhitzt den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und schwenkt ihn zuweilen leicht um. Nach etwa einer halben Stunde lässt man die

[1]) Das Filtrat wird nebst den Waschwässern mit Salzsäure versetzt, das Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat für die Bestimmung des Lithiums zurückgestellt.

Röhre im Exsiccator erkalten und wägt. Man erhitzt den Silberniederschlag alsdann nochmals einige Zeit im Chlorstrome, wägt wieder und wiederholt dieses Verfahren so lange, bis Gewichtsconstanz eintritt. Sämmtliche Wägungen sind mit der grössten Sorgfalt auszuführen.

Berechnung: Durch das Chlor wird das Brom verdrängt und somit alles Bromsilber in Chlorsilber verwandelt. Aus der Gewichtsabnahme des Chlor-Bromsilbers nach der Verdrängung des Broms durch Chlor berechnet sich das Gewicht des Broms.

187,42 Theile Bromsilber liefern 143,03 Theile Chlorsilber; die Differenz beträgt 44,39 Theile. Bezeichnet man die Gewichtsabnahme mit a, so erfährt man das Gewicht des Bromsilbers x nach der Gleichung

$$a : x = 44{,}39 : 187{,}42.$$

Da man für die Brombestimmung nur einen aliquoten Theil des Gesammtniederschlages von Brom- und Chlorsilber verwendet, so wird die in dem aliquoten Theil gefundene Menge Bromsilbers für die Gesammtmenge berechnet und das Ergebniss dieser Berechnung mit 0,425 ($Br : AgBr = 79{,}76 : 187{,}42 = 0{,}425$) multiplicirt, wodurch man den Bromgehalt des zu der Analyse verbrauchten Wasserquantums erfährt.

Beispiel.

Der Inhalt eines Ballons von 46,3 Litern Mineralwasser, in welchem Jod, Brom und Lithium zu bestimmen waren, wurde in der vorgeschriebenen Weise behandelt. Der Gesammtniederschlag an Brom-Chlorsilber wog 0,2174 g, die in die Kugelröhre übergeführte Menge betrug 0,2168 g. Im Chlorstrome bis zur Gewichtsconstanz geschmolzen, betrug die Gewichtsabnahme derselben 0,0355 g. Somit waren nach Proportion:

$$44{,}39 : 187{,}42 = 0{,}0355 : x;\ x = 0{,}1499,$$

in der mit Chlor behandelten Portion des Niederschlages 0,1499 g Bromsilber enthalten, in der Gesammtmenge des Chlor-Bromsilbers danach:

$$0{,}2174 : 0{,}2168 = y : 0{,}1499;\ y = 0{,}1503,$$

0,1503 g Bromsilber enthalten.

Die für die Analyse verbrauchte Wassermenge von 46,3 Litern enthielt folglich:

$$0{,}1503 \times 0{,}425 = 0{,}06387 \text{ g Brom.}$$

100000 Theile des Wassers enthielten also

$$\frac{0{,}06387 \times 100}{46{,}3} = 0{,}13796 \text{ Theile Brom,}$$

oder in 1000 Theilen = 0,00138 Theile Brom.

Lithium. Die bei der Behandlung des Abdampfrückstandes des Ballons Wasser mit Alkohol erhaltenen Salzrückstände, sowie das vom Silber befreite Filtrat von dem Chlor-Bromsilberniederschlag

schlage (siehe die Anmerkungen Seite 345 und 347), werden vereinigt, mit Salzsäure gut angesäuert und filtrirt. Enthält das Wasser, nach der Stärke der Spectralreaction zu schliessen, nicht sehr wenig Lithium, so verwendet man von dem salzsauren Filtrat nur die Hälfte[1]) für dessen quantitative Bestimmung.

Man verdampft den für die Lithiumbestimmung abgemessenen Theil des Filtrates, eventuell dessen Gesammtmenge, fast bis zur Trockne, zerreibt den Rückstand mit viel absolutem Alkohol, filtrirt und kocht ihn so lange mit kleinen Portionen absoluten Alkohols aus, bis die salzigen Rückstände kein Lithiumspectrum mehr liefern. Man kocht nun nochmals mit Alkohol aus, verdunstet denselben und überzeugt sich noch weiterhin durch die spectralanalytische Prüfung seines Abdampfrückstandes, dass in den ausgekochten Salzmengen kein Lithium mehr enthalten ist. Die alkoholischen Auszüge werden filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in wenig Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure gelöst, zur feuchten Salzmasse eingeengt und diese wieder wie oben mit kleinen Portionen Alkohols so lange extrahirt, als dieser Lithium aufnimmt. Nachdem der Alkohol der vereinigten Auszüge neuerdings abgetrieben worden ist, wird der Rückstand nochmals in der obigen Weise behandelt und dieses Mal der Lithiumgehalt mit einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Aether erschöpft. Nachdem von der alkoholisch-ätherischen Lösung Alkohol und Aether abdestillirt worden sind, wird der Rückstand im Destillirkolben unter Zusatz von etwas Salzsäure in wenig Wasser gelöst und in einer Schale die Lösung zur Trockne verdampft. Man

[1]) Die andere Hälfte kann zum Nachweis von Arsen und Bor benutzt werden. In der auf etwa 60° erwärmten Flüssigkeit wird Arsen durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen ausgefällt, dieses auf einem Filterchen gesammelt, in einem Schälchen durch Uebergiessen mit etwas rauchender Salpetersäure und Abdampfen derselben zu Arsensäure oxydirt, in Wasser gelöst und im Marsh'schen Apparat geprüft.

In der vom Schwefelarsen abfiltrirten Flüssigkeit wird der Schwefelwasserstoff verjagt, mit Soda schwach übersättigt und eingedampft. Ein kleiner Theil des Rückstandes wird in wenig Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach übersättigt. Taucht man in diese Lösung einen Streifen Curcumapapier und trocknet ihn bei 100°, so erscheint der eingetauchte Theil des Papierstreifens bei Gegenwart von Borsäure braunroth. Durch Befeuchten mit etwas verdünnter Sodalösung geht die braunrothe Färbung in eine schwärzlichblaue bis grüne über, die beim Befeuchten mit verdünnter Salzsäure sich wieder in die braunrothe verwandelt. Der grössere Theil des Abdampfrückstandes wird in einem Porcellanschälchen mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, Alkohol zugesetzt, etwas erwärmt und dann angezündet. Beim ersten Auflodern, sowie beim Umrühren mit einem Glasstabe erscheinen die Flammenränder bei Gegenwart von Borsäure gelbgrün.

löst nun in Wasser, setzt zur Abscheidung etwa in Spuren vorhandener Phosphorsäure zwei Tropfen Salzsäure hinzu, versetzt mit reiner Kalkmilch (siehe Reagentien) in geringem Ueberschuss, kocht und filtrirt. Der zum grösseren Theil aus Magnesiumhydrat bestehende Niederschlag wird mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, als er die Lithiumreaction giebt. Das Filtrat nebst den Waschwässern wird mit Ammoniak und Ammonoxalat versetzt, der Niederschlag gut ausgewaschen, geglüht, in Salzsäure gelöst, eingedampft und der Rückstand auf Lithium geprüft. Erscheint die Lithiumlinie, so wird er wieder in Wasser aufgenommen und mit Ammoniak und Ammonoxalat von Neuem gefällt. Das vom Calciumoxalatniederschlage getrennte Filtrat wird zur Trockne verdampft, dann werden die Ammonsalze durch Erhitzen entfernt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure befeuchtet, zur Trockne eingedampft, in Wasser gelöst und die Behandlung mit Kalkmilch und Ammoniumoxalat unter Verwendung kleiner Reagentienmengen wiederholt. Nachdem die Ammonsalze aufs Neue verjagt und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure abgedampft worden ist, löst man ihn wieder in Wasser und dampft ihn mit einer hinreichenden Menge reinen Natriumphosphats unter Zusatz von so viel Natronlauge, dass die Reaction alkalisch bleibt, wiederum zur Trockne ab. Der Rückstand wird mit so viel Wasser, als zur Lösung seiner wasserlöslichen Bestandtheile genügt, übergossen, das gleiche Volum Ammoniak zugefügt, einige Zeit digerirt, während 12 Stunden in der Kälte stehen gelassen und hierauf der Niederschlag, aus wasserhaltigem Lithiumphosphat ($Li_3PO_4 + {}^1/_2 H_2O$) bestehend, auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt. In kaltem Wasser ist er schwer, schwerer in ammoniakhaltigem Wasser löslich. Man wäscht ihn auf dem Filter mit 5procentigem Ammoniak aus, dampft Filtrat und Waschwässer ein und behandelt den Rückstand mit Ammoniak, wobei nochmals etwas Lithiumphosphat erhalten werden kann. Man fährt in dieser Behandlung des Filtrats bezw. dessen Abdampfrückstandes mit Ammoniak so lange fort, bis sich dieser in verdünntem Ammoniak vollkommen löst. Alsdann enthält er kein Lithiumphosphat mehr. Der Niederschlag von Lithiumphosphat wird auf dem Filter bei 100° bis zum Eintritt von Gewichtsconstanz getrocknet und gewogen. Beim Trocknen verwandelt er sich in das wasserfreie Salz Li_3PO_4.

Multiplicirt man das Gewicht des getrockneten Niederschlages mit 0,181 ($Li_3 : Li_3PO_4 = 21 : 116 = 0,181$), so erfährt man den Lithiumgehalt der zu dessen Bestimmung verwandten Wassermenge.

Bestimmungen von Kalium, Natrium und Ammoniak.

Die beiden ersteren werden in einer grösseren Portion des Wassers gemeinsam nach der Seite 108 gegebenen Vorschrift bestimmt. Ist Lithium zugegen, so wird sein Gewicht von dem des Natriums abgezogen. Die Bestimmung des Ammoniaks wird in einer besonderen Probe nach einer der von uns Seite 112 u. ff. mitgetheilten Methoden ausgeführt.

Bestimmung von Chlor.

Der Gehalt eines Mineralwassers an Chlor wird nach einer der drei beschriebenen Methoden (siehe Seite 143) ermittelt. Sind in dem Wasser auch Brom und Jod zugegen, so fällt man in einer mit Salpetersäure angesäuerten Portion die Halogene und berechnet für den gewogenen Gesammtniederschlag den Antheil an Brom- und Jodsilber nach den Ergebnissen der Brom- und Jodbestimmung, welcher von dem Gesammtgewicht abgezogen wird. Die Differenz entspricht dem Gewicht des Chlorsilbers, aus welchem sich dasjenige des Chlors ergiebt.

Bestimmungen von Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Thioschwefelsäure, Salpetersäure (salpetriger Säure), Kohlensäure, Phosphorsäure und Arsensäure.

Diese Bestimmungen werden in besonderen Portionen Wassers nach den in den voranstehenden Capiteln beschriebenen Methoden unter Verwendung der daselbst als geeignet bezeichneten Wassermengen ausgeführt.

Die **Schwefelsäure** kann in Schwefelwasserstoffwässern nur in Proben bestimmt werden, welche entweder an der Quelle angesäuert und sofort ausgekocht wurden, oder in solchen, in welchen der Schwefelwasserstoff durch Zusatz einer abgemessenen Menge Cadmiumnitratlösung gleich bei der Entnahme des Wassers gebunden worden ist.

Für die Bestimmung der **Arsensäure** werden mindestens 20 Liter Wasser verwendet. Die passend concentrirte, mit Salzsäure angesäuerte und erwärmte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und das Arsensulfür in pyroarsensaure Magnesia verwandelt nach dem Seite 140 beschriebenen Verfahren.

Der Gehalt eines Mineralwassers an **freier Kohlensäure** (siehe deren Bestimmung Seite 243) wird gewöhnlich in Cubikcentimetern des Gases ausgedrückt. Da 1 Liter Kohlensäure von 0° unter Normaldruck 1,9707 g wiegt, 1 g Kohlensäure somit einen Raum von 507,6 ccm einnimmt, so hat man mit letzterer Zahl das in Grammen ausgedrückte, gefundene Gewicht der freien Kohlensäure zu multipliciren, um deren Volum bei 0° und 760 mm Barometerstand zu erfahren.

Schwefelwasserstoff wird — wie oben bemerkt — am besten titrimetrisch mit Jod nach dem Verfahren von Dupasquier-Fresenius an der Quelle ermittelt. Kommt es darauf an, den freien und den an Metall gebundenen Schwefelwasserstoff getrennt zu bestimmen, so wird in einer angesäuerten Wasserprobe zunächst die Gesammtmenge bestimmt. In einer anderen Probe wird der freie Schwefelwasserstoff durch stundenlanges Hindurchleiten von reinem, in Kalilauge gewaschenem Wasserstoffgas verdrängt und in der nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechenden Flüssigkeit der gebundene nach dem Ansäuern mit Jodlösung gemessen. Aus der Differenz beider Bestimmungen ergiebt sich der Gehalt an freiem Schwefelwasserstoff.

Enthält ein Schwefelwasserstoffwasser auch **Thioschwefelsäure** (unterschweflige Säure), so muss diese, bevor man aus der verbrauchten Jodmenge den Gehalt an Schwefelwasserstoff berechnen kann, besonders bestimmt werden. Zu dem Zweck verfährt man in der Weise, dass man in einer grösseren Probe des Wassers den Schwefelwasserstoff durch Cadmiumnitratlösung ausfällt, den Niederschlag von Cadmiumsulfid[1]) abfiltrirt und das Filtrat mit überschüssigem Silbernitrat versetzt. Die Thioschwefelsäure, welche sich dem Cadmiumsalz gegenüber indifferent verhält, wird durch das Silbersalz gefällt. Der mit Chlorsilber verunreinigte Niederschlag von thioschwefelsaurem Silber wird alsbald — namentlich beim Erwärmen — schwarz, indem er sich nach der Gleichung

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$$

in Silbersulfid und Schwefelsäure umsetzt. Man bringt den Niederschlag auf ein Filter, entfernt das vorhandene Chlorsilber mittelst Ammoniak, löst das Schwefelsilber in Salpetersäure und fällt aus

[1]) Der gut ausgewaschene Niederschlag von Cadmiumsulfid kann zur gewichtsanalystischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs benutzt werden, indem der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt und als solche zur Wägung gebracht wird (siehe R. Fresenius, Quant. chem. Analyse, Bd. I, Seite 506, 6. Auflage).

der Lösung das Silber als Chlorsilber, welches getrocknet, zum Schmelzen erhitzt und gewogen wird.

1 Molecül Chlorsilber entspricht $^1/_2$ Molecül Thioschwefelsäure. Das Gewicht der Thioschwefelsäure (S_2O_2) berechnet sich aus dem des Chlorsilbers, indem man dieses mit 0,3345 multiplicirt ($S_2O_2 : 2\,AgCl = 96 : 287 = 0{,}3345$).

1 Molecül Thioschwefelsäure ist 1 Molecül Schwefelwasserstoff äquivalent. Hat man also in einem Wasser, welches Thioschwefelsäure enthält, den Schwefelwasserstoff sammt dieser jodometrisch bestimmt, so findet man den wirklichen Schwefelwasserstoffgehalt, wenn man das Gewicht der nach dem vorstehenden Verfahren ermittelten Thioschwefelsäure mit 0,354 multiplicirt ($S_2O_2 : H_2S = 96 : 34 = 1 : x$; $x = 0{,}354$) und das Product von dem für Schwefelwasserstoff berechneten Resultat der Jodtitration abzieht. Selbstverständlich kann die Subtraction erst dann gemacht werden, nachdem die Ergebnisse beider Versuche für gleiche Wassermengen (z. B. für je 1 Liter) berechnet worden sind.

Die Mineralwässer entstammen gewöhnlich tieferen Erdschichten und besitzen daher im Allgemeinen nur geringe Mengen organischer Substanzen, welche zumeist aus schwer zu oxydirenden Huminsubstanzen (Quellsäure, Quellsatzsäure u. a.) bestehen. Spurenweise sind auch Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure in Mineralwässern nachgewiesen worden. Ausserdem können auch sog. Extractivstoffe und Harze in geringen Mengen vorhanden sein, deren Nachweis nur dann einwandfrei ist, wenn grosse Wassermengen unter Aufbietung grösster Reinlichkeit eingedampft worden waren und Berührung des Wassers mit Kork- oder Gummistopfen ganz ausgeschlossen war. Da die Methoden zur Trennung und Bestimmung dieser Substanzen noch wenig ausgebildet sind und ihr Nachweis praktisch auch ziemlich belanglos ist, so sind wir auf dieselben nicht näher eingegangen.

Die in Mineralwässern enthaltenen Gase (Luft, Sumpfgas) können annähernd nach dem gasvolumetrischen Verfahren von Preusse und Tiemann bestimmt werden. Für genauere Bestimmungen, sowie für die Analyse der freiwillig zu Tage tretenden Quellgase verweisen wir auf die von Bunsen[1]) hierzu ertheilte Anleitung.

[1]) Gasometr. Methoden, 2. Aufl., Braunschweig; siehe auch R. Fresenius, loc. cit., Bd. II, S. 195.