Vierter Abschnitt.

Anleitung zur quantitativen Bestimmung und Untersuchung einiger Körper.

A.

Bestimmung des Hygroscopischen-, des Hydrat- und des Krystallwassers der Säuren-, Oxyde und Salze.

Das Wasser wird von den verschiedenen Körpern mehr oder weniger stark zurückgehalten, so dass hiernach und nach der Constitution derselben, zu dessen Entfernung verschiedene Methoden angewendet werden müssen. Einige entlassen es bei der Temperatur des siedenden Wassers, andere bei 110 — 125° C., noch andere erst in der Glühhitze. Manche halten dasselbe jedoch so fest zurück, das sie selbst zersetzt werden würden, wie verschiedene organische Säuren, wollte man sie einer höheren Temperatur aussetzen, und noch andere können Glühhitze vertragen, ohne ihr Wasser abzugeben. Hier entspricht gewöhnlich 1 Aequ. der Substanz 1 Aeq. Wasser, es vertritt bei den Säuren die Stelle einer Base, bei den Basen die Stelle einer Säure und kann nur durch eine Säure oder Base entfernt werden.

Die wesentlichsten Methoden sind folgende:

Man erhitzt eine bestimmte Gewichtsmenge des Körpers in einem tarirten Platintiegel, den man lose mit dem Deckel bedeckt hat, langsam bis zum Glühen, wobei man von Zeit zu Zeit den Tiegel auf die Wage giebt und nachsieht, ob bei fortgesetztem Erhitzen das Gewicht desselben sich gleich bleibt. Der Gewichtsverlust drückt das Wasser aus. Es kann bei verschiedenen feuerbeständigen Salzen auf diese Weise das Krystallwasser ermittelt werden.

Körper, die zwar die Glühhitze vertragen, aber durch die Einwirkung der Luft verändert werden z. B. mehrere Metalloxyde, werden in verschlossenen Gefässen geglüht. Man wendet dazu kleine Retorten oder Glaskugeln an, die man tarirt und hierauf ein bestimmtes Gewicht der Substanz hineinbringt. Wenn bei wiederholtem Wägen keine Gewichtsabnahme mehr wahrzunehmen ist, so schmilzt man die Mündung der Röhre zu, lässt erkalten, bricht nachher die Spitze durch einen Feilschnitt ab und wiegt. Man kann die Mündung der Röhre auch mit einer Chlorcalciumröhre vereinigen, damit sich darin das Wasser verdichte, wo die Gewichtszunahme nach beendigtem Versuche die Menge des Wassers ausdrückt. Mittelst einer kleinen Weingeistlampe lässt sich das im vordern Theile der Glasröhre ansetzende Wasser in die Chlorcalciumröhre treiben. Eine Menge Körper wird schon in der Temperatur des siedenden Wassers entwässert. Es eignet sich für die meisten Fälle das

Wasserbad von Wurzer, in welches man eine abgewogene Menge der Substanz giebt.

Auch im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure können viele Substanzen entwässert werden, indem man dieselben in einzelnen Fällen noch in heissen Sand dabei stellt.

Liebig hat einen besondern Apparat construirt zur Entwässerung der für die Elementaranalyse bestimmten organischen Substanzen, wo dieselben in zur Hälfte angefüllten Röhren im Wasserbade erhitzt werden, während ein Strom von trockener Luft mittelst einer Luftpumpe oder durch ein mit dem Apparate in Verbindung gebrachtes Gefäss, aus welchem Wasser durch eine heberförmige Röhre abfliesst, über dieselben hinweggeleitet wird.

In einem andern von Liebig construirten kupfernen Gefässe mit doppelten Wänden, das mit Wasser oder mit einer Chlorcalciumlösung, oder mit Oel angefüllt und erhitzt wird, lässt sich ebenfalls die Temperatur bis zu einem bestimmten Puncte erheben und durch ein angebrachtes Thermometer beobachten.

Einen ähnlichen kleinen zweckmässigen Trockenapparat hat Rammelsberg angegeben.

Gewisse Körper, z. B. verschiedene Säuren und Basen, lassen sich nach keiner der angeführten Methoden vollständig entwässern. In solchen Fällen wiegt man eine bestimmte Menge derselben ab und giebt sie, z. B. die Säure, in einem Platingefässe im Uebermaase mit frisch geglühtem Bleioxyde zusammen, verdampft bis zur Trockne und erhitzt, wenn die Substanz dies vertragen kann, bis zum Glühen. Die Säure tritt hier mit dem Bleioxyde zusammen, findet in demselben ein Aequivalent für das Wasser und letzteres entweicht. Hat man das Gefäss mit dem Bleioxyde vorher tarirt und wiegt es nun wieder, so drückt die Gewichtszunahme das Gewicht der wasserfreien Säure aus. Wird deren Gewicht subtrahirt vom Gewichte der angewandten Säure, so ergiebt die Differenz das Gewicht des ausgeschiedenen Wassers.

Wenn eine Säure mit einer Base ein wasserleeres Salz bildet, so lässt sich auch dadurch der Wassergehalt der Säure bestimmen, dass man ein bestimmtes Gewicht der Säure mit der Base zusammenbringt und die Verbindung hierauf nach einer der oben angeführten Methoden entwässert. Auf ähnliche Weise wird auch der Wassergehalt der Basen gefunden, die sich durch's Glühen nicht entwässern lassen. Man wiegt eine bestimmte Menge der Base ab, neutralisirt sie mit Salzsäure, verdampft zur Trockene und glüht. Aus dem Gewichte dieses so erhaltenen Salzes berechnet man die Quantität der wasserfreien Base und hierauf das Gewicht des damit vereinigt gewesenen Wassers.

B.

Ermittelung der Mächtigkeit der Säuren oder ihres Gehaltes an wasserfreier Säure.

Man neutralisirt eine bestimmte Gewichtsmenge der Säure mit einer feuerbeständigen Base, entwässert das Salz und erkennt aus dem

Gewichte desselben die Quantität der wasserfreien darin enthaltenen Säure. Durch Berechnung auf Atomgewichte ergiebt sich dann auch das Atomgewicht der Säure, so wie die Quantität des Wassers und der wasserfreien Säure, die in der zum Versuche angewandten Gewichtsmenge enthalten war.

Man kann auch die Quantität der wasserfreien Säure aus dem Volum der Kohlensäure berechnen, wenn man neutrales kohlensaures Kali oder Natron durch ein bestimmtes Gewicht der zu untersuchenden Säure in einer graduirten Röhre über Quecksilber zersetzt. Es wird zu diesem Behuf eine bestimmte Menge der zu prüfenden Säure in Wasser gelöst, wenn sie nicht schon an sich flüssig ist, in die Quecksilberröhre gegeben, und hierauf im Ueberschuss doppelt kohlensaures Kali oder Natron hinzugefügt.

Das erhaltene Kohlensäurevolumen wird sodann mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes und der Spannkraft der Dämpfe gemessen und auf Gewichtstheile bei 0°C. oder 10°C. reducirt und endlich das Gewicht der wasserfreien Säure in der in Untersuchung genommenen Menge dadurch gefunden, dass man ein Proportionsexempel ansetzt, in welchem das Gewicht von 2 Aequivalenten Kohlensäure sich zum Aequivalentgewichte der in Untersuchung genommenen Säure verhält, wie das Gewicht der gefundenen Säure zu x.

Es werden z. B. 10 Gran einer gewässerten Ameisensäure durch doppelt kohlensaures Natron zersetzt. Das Volum der erhaltenen Kohlensäure auf Gewichtstheile reducirt, betrage 3 Gran, so sind durch die Ameisensäure 5,7484 Gran krystallisirtes doppelt kohlensaures Natron zersetzt worden. In 1 Aeq. doppelt kohlensaurem Natron sind 44 Gran Kohlensäure enthalten. 44 Gran Kohlensäure verhalten sich aber zu 37,03 Gr., dem Aequivalentgewichte der wasserfreien Ameisensäure, wie die 3 Gran der gefundenen Kohlensäure zu 2,5223 Gran, dem Gewichte der wasserfreien Ameisensäure, in den in Untersuchung genommenen 10 Gran derselben.

Geben Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Kohlensäure u. a. mit Basen oder Metalloxyden Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung, so verbindet man ein bestimmtes Gewicht der Säure, die man auf ihre Säuremasse prüfen will, mit einem Alkali und präcipitirt dieselbe durch ein Salz dieser Base, oder durch die Base selbst, oder man fällt auch wohl sogleich die freie Säure, trocknet und wiegt das Präcipitat, und findet dann durch Rechnung die Quantität der wasserfreien Säure in der in Untersuchung genommenen Menge. Es wird dabei ein Verfahren befolgt, wie es bsreits bei der quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure, Salzsäure Blausäure, etc. früher angeführt worden ist. Es lässt sich in vielen Fällen auch der von Fresenius und Will angegebene Apparat zur Analyse der kohlensauren Salze hiezu anwenden. Auch werden für mehrere Säuren besondere Aerometer benutzt, die entweder direct, in Procenten den Säuregehalt angeben, oder auch nur das specifische Gewicht, woraus dann der Säuregehalt erkannt wird.

Aehnliche Instrumente hat man auch für Alkalien, insbesondere für Ammoniak, Aetzkali, kohlensaures Kali und kohlensaures Natron.

C.

Correction des Barometer- und Thermometerstandes, so wie der Spannkraft oder der Tension der Dämpfe bei Gasmessungen.

Wenn ein bestimmtes Volum eines Gases auf Gewichtstheile berechnet werden soll, so darf beim Messen derselben der Druck der Luft, die Temperatur und der Feuchtigkeitszustand des Gases nicht unbeachtet bleiben. Die Messungen müssen, wenn das Gas über Quecksilber aufgefangen worden ist, sogleich nach beendigtem Versuche vorgenommen werden, weil sich trockene Gasarten bald gegen Luft austauschen. Ist man daher nicht sicher, dass das Gas vollkommen trocken ist, so muss man etwas Wasser hinzufügen, oder es auch, wenn es angeht, durch Chlorcalcium austrocknen.

Es ist ferner nothwendig, dass die Flüssigkeit, durch welche das Gas abgesperrt wird, ausserhalb und innerhalb der Röhre in vollkommen gleicher Höhe sich befinde und deshalb die Gefässe, in welchen das Gas aufgefangen wird, so beschaffen sind, dass man die Messröhre in denselben heben und senken kann.

Das Gewicht eines bestimmten Volums, eines Kubikzolls oder eines Kubikcentimeters, der meisten Gase ist bei 0°C. Temperatur, 760 Millimeter Barometerhöhe und vollkommener Trockenheit bestimmt worden. Man hat deshalb bei der Reduction ihres Volums auf Gewichtstheile den zur Zeit der Messung stattfindenden Barometerstand auf den Normalbarometerstand oder 760 Millimeter zu berechnen, die Spannkraft des Wassers zu subtrahiren und die Temperatur auf 0°C. zu reduciren. Bei den meisten Analysen hat man nur mit Kohlensäuregas oder mit Stickgas zu thun, insbesondere bei der Elementaranalyse organischer Substanzen, die man auf Gewichtstheile reducirt und aus ersterem den Gehalt an Karbon berechnet.

1. Berichtigung des Thermometerstandes.

Rudberg hat gezeigt, dass sich trockene atmosphärische Luft von 0°C. bis zu 100° in dem Verhältniss von 1000 zu 1365 ausdehnt. Diese Ausdehnung ist eine vollkommen gleichförmige. Ist nämlich die Ausdehnung für 1°C. = x, so beträgt sie für 2° 2 x, für 3° 3 x u. s. f.

Dieses Gesetz der Ausdehnung der atmosphärischen Luft wird für alle Gasarten in Anspruch genommen rücksichtlich ihrer Ausdehnung durch Wärme, und es dient zur Erleichterung der Rechnung für diese Correction die nachstehende für die Ausdehnung der Gase bei jedem einzelnen Grade des hunderttheiligen Thermometers entworfene Tabelle.

Temperatur in Graden.	Gasvolumen.	Temperatur in Graden.	Gasvolumen.
0	1,00000	15	1,05475
1	1,00365	16	1,05840
2	1,00730	17	1,06205
3	1,01095	18	1,06570
4	1,01460	19	1,06935
5	1,01825	20	1,07300
6	1,02190	21	1,07665
7	1,02555	22	1,08030
8	1,02920	23	1,08395
9	1,03285	24	1,08760
10	1,03650	25	1,09125
11	1,04015	26	1,09490
12	1,04380	27	1,09855
13	1,04745	28	1,10220
14	1,05110	29	1,10585

1,00000 Maas Gas nehmen mit jedem Temperaturgrade um 0,00360 Maas zu, betragen also bei 2°C. 1,00730, bei 10°C. 1,03650, bei 18°C. 1,06570 Maas. Hat man nun z. B. bei 18°C. 50 Maas Gas erhalten, und man will wissen, wie viel dieses Volum bei 0°C. beträgt, so ergiebt sich das Volum des Gases durch folgende Gleichung:

106570 : 100000 = 50 : 46,917.

50 Maas Gas von 18°C. Temperatur betragen bei 0°C. also nur 46,917 Maas.

2. Correction des Barometerstandes.

Nach dem Mariotte'schen Gesetze steht das Volum der Luft im umgekehrten Verhältniss zum Druck, so dass also, je nach dem Barometerstande, der Raum, den eine Gasart einnimmt, bei gleicher Temperatur verschieden gross ist. Man nimmt, wie bereits früher angezeigt worden, als Normalbarometerstand bei der Wägung der Gase 760 Millimeter an, und reducirt den beim Messen des Gases gerade stattfindenden Barometerstand auf 760 Millimeter durch die Gleichung: Der Normalbarometerstand verhält sich zu dem beobachteten, wie sich das Gasvolumen, das im Versuch erhalten wurde, zu x verhält. Beträgt z. B. das Gasvolumen bei 740 Millimeter Barometerstand 50 Maas, so ergeben sich für den Barometerstand von 760 M. M. dafür 48,684 Maas oder

760 : 740 = 50 : 48,684.

3. Correction des Drucks des Wasserdampfs.

Wenn bei Gesmassungen das Gas mit Wasser in Berührung ist, so

verwandelt sich ein Theil des Wassers in Dampf, wodurch das Volum des Gases vergrössert wird, indem zu dem Drucke des Gases auf die Sperrflüssigkeit nun auch der Druck oder die Spannkraft (Tension) des Wasserdampfes kömmt. Diese Tension des Wasserdampfes erreicht bei jeder Temperatur ein gewisses Maximum und ist aus der von Magnus entworfenen Tabelle folgende:

Temperatur.	Spannkraft Millimeter.	Temperatur.	Spannkraft Millimeter.
0°	4,525	16	13,519
1	4,867	17	14,409
2	5,231	18	15,351
3	5,619	19	16,345
4	6,032	20	17,396
5	6,471	21	18,505
6	6,939	22	19,675
7	7,436	23	20,909
8	7,964	24	22,211
9	8,525	25	23,582
10	9,126	26	25,026
11	9,751	27	26,547
12	10,421	28	28,145
13	11,130	29	29,832
14	11,882	30	31,607
15	12,677		

Ist der Druck, den das feuchte Gas erleidet, bestimmt und zugleich die Temperatur desselben beobachtet worden, so hat man nur die dieser Temperatur entsprechende Spannkraft des Wasserdampfes von jenem Drucke zu subtrahiren, um den Druck zu erhalten, unter welchem das trockene Gas steht. Ist z. B. der Druck, nachdem das äussere und innere Niveau der Sperrflüssigkeit berichtigt worden ist, 740 Millimeter und die Temperatur + 18°: so zeigt die Tafel, dass 15,351 Millimeter für den Wasserdampf zu subtrahiren sind, dass also der Druck, welchen das trockene Gas erleidet, nur 724,649 Millimeter beträgt.

Fassen wir nun das Gegebene kurz zusammen, so würde die Correction des Barometer- und Thermometerstandes, so wie die Spannkraft der Dämpfe folgender Gestalt auszuführen sein:

Es sind 50 Volumtheile Gas in einem Versuche bei 740 Millimeter Barometerhöhe und 18°C. mit Wasser gesättigt erhalten worden.

Man berichtigt zuerst den Druck des Wasserdampfes und findet so,

dass der Druck des trockenen Gases nur **724,649** Millimeter beträgt, denn **740 — 15,351 = 724,649.**

Hierauf berichtigt man den Barometerstand:

760 : 724,649 = 50 : 47,673.

Die **50** Volumtheile des trockenen Gases betragen also bei **760** Mill. und 18°C. nur **47,673** Vol. Theile.

Endlich berichtigt man die Temperatur:

106570 : 100000 = 47,673 : 44,733.

50 Volumtheile des mit Wasserdampf gesättigten Gases bei **740** Millimeter Barometerhöhe und 18°C. Thermometerstand gemessen, betragen im trockenen Zustande, bei **760** Millimeter Barometerhöhe und 0°C. nur **44,733** Volumtheile.

D.

Tabelle über das Gewicht einiger Gase.

Namen der Gase.	Specif. Gewicht	Absolutes Gewicht in Grammen, bei 0°C. und 760 Millimeter Barometerstand von Kubikcentimetern.								
		1000	2000	3000	4000	5000	6000	700	8000	9000
Atmosphärische Luft.	1,00000	1,29907	2,59814	3,89721	5,19628	6,49535	7,79442	9,09349	10,39256	11,69163
Kohlensäure	1,52400	1,97978	3,95956	5,93934	7,91922	9,89890	11,87868	13,85846	15,83824	11,81802
Stickgas.	0,97600	1,26790	2,53580	3,80370	5,07160	6,33950	7,60740	8,87530	10,14320	11,41110

Nach Abwägungen und Messungen von Arrago, Gay-Lussac und Biot gelten nach französischem Maase und Gewicht folgende Bestimmungen:

Völlig trockene	Spec. Gewicht	Gewicht eines französischen Kubikz. bei 0° Temp. und 28″ B. H.	
Atmosphärische Luft	1,00000	0,484 franz.	Gr.
Sauerstoffgas	1,10359	0,532 —	—
Stickgas	0,96913	0,469 —	—
Kohlensäuregas	1,51961	0,735 —	—

Ein französischer Kubikzoll ist gleich **19,837** Kubikcentimeter.

Vergleichung der Barometerskale

in Zollen und Linien des Pariser Fusses mit der Skale nach metrischem Maase.

Barometerskale nach Zollen u. Linien d. P. F.		Barometerskale nach metrischem Maase.
Zolle.	Linien.	Meter.
26	—	0,703
„	1	0,706
„	2	0,708
„	3	0,710
„	4	0,712
„	5	0,715
„	6	0,717
„	7	0,719
„	8	0,721
„	9	0,724
„	10	0,726
„	11	0,728
27	—	0,730
„	1	0,733
„	2	0,735
„	3	0,737
„	4	0,739
„	5	0,742
„	6	0,744
„	7	0,746
„	8	0,748
„	9	0,751
„	10	0,753
„	11	0,755
28	—	0,757
„	1	0,760
„	2	0,762
„	3	0,764
„	4	0,766
„	5	0,769
„	6	0,771

E.

Analyse der atmosphärischen Luft.

Die atmosphärische Luft ist ein ziemlich constantes Gemenge von Sauerstoffgas und Stickgas, mit Spuren von Kohlensäure, Wassergas, or-

ganischen Stoffen und einigen Salzen, die als feiner Staub durch Stürme darin verbreitet werden. Auch Sumpfgas, schweflige Säure, Salzsäure etc. lassen sich an einigen Orten, in der Nähe von Fabriken, oder von grossen Städten etc., also von örtlichen Verhältnissen herrührend, darin bisweilen nachweisen, so wie man auch kleine Quantitäten von salpetersaurem und kohlensaurem Ammoniak antrifft. In den meisten Fällen genügt es, nur den Sauerstoffgehalt der Luft darzuthun, den man zwischen 20,8 bis 21% fast überall darin findet. Die Nachweisung der andern Bestandtheile hat mehr einen rein wissenschaftlichen Zweck, oder dient zur Befriedigung der Wissbegierde.

Man bestimmt den Sauerstoffgehalt entweder direct ducrh Phosphor, oder durch gekörntes befeuchtetes Blei, oder durch mit Schwefelsäure und Salzsäure befeuchtetes Kupfer, imdem man diese Körper mit einem bestimmten Volumen Luft in einem verschlossenen Gefässe zusammen bringt, wodurch der Sauerstoff absorbirt wird, während das Stickgas zurückbleibt, das man misst und vom angewandten Luftvolumen subtrahirt, und so den Sauerstoffgehalt erfährt; oder man leitet auch wohl ein bestimmtes Volum trockener Luft über durch Wasserstoffgas reducirtes Eisenoxyd in den Aspirator, welches dadurch wieder oxydirt wird, und wo die Gewichtszunahme des Eisens die Quantität des Sauerstoffs ausdrückt; s. Bd. II. S. 84. Wendet man das Wasserstoffgas-Eudiometer an, so muss das Wasserstoffgas vollkommen rein, am besten durch Döbereiner's einfache galvanische Kette dargestellt worden sein. Man bringt zuerst ein bestimmtes Volum Luft in den Eudiometer, setzt sodann halb so viel Wasserstoffgas hinzu, lässt hierauf den electrischen Funken hindurchschlagen, wodurch der Sauerstoff der Luft durch den Wasserstoff zu Wasser verbrannt wird, misst das rückständige Gas, das aus Stickgas und dem zuviel angewandten Wasserstoffgas besteht und subtrahirt dasselbe vom angewandten Gasgemenge. Dividirt man nun das verbrannte Gasvolumen mit der Zahl 3, so drückt der Quotient das Volum des in der angewandten Luft vorhandenen Sauerstoffgases aus, da es erwiesen, dass 2 Vol. Wasserstoffgas stets 1 Vol. Sauerstoffgas zur Wasserbildung verdichten. Z. B.

100	Volumtheile	beträgt	die Luft,
50	„	„	das Wasserstoffgas,
150	„	„	das Gasgemenge,
88,5	„	„	das nach dem Verpuffen hinterbliebene Gasvolumen,
61,5	„	„	das verbrannte Gemeng von Sauerstoff und Wasserstoffgas.

$\frac{61,5}{3} = 20,5$ beträgt das in der Luft vorhanden gewesene Sauerstoffgas.

Die 88,5 Volumtheile des Gasrestes bestehen aus 79,5 Stickgas und 9 Wasserstoffgas, das zuviel angewendet worden war, denn $79,5 + 20,5 = 100$.

Statt des electrischen Funkens kann auch eine Platinpille angewendet werden, die wie dieser eine Verdichtung des Sauerstoffs und Wasserstoffs zu Wasser bewirkt. Die Rechnung bleibt dieselbe, doch

muss die Platinpille unmittelbar zuvor ausgeglüht worden sein. Man fertigt dieselbe aus einem Gemenge von 5 Theilen Thon mit 1 Theil Platinschwamm an.

Um die zu untersuchende Luft ins Laboratorium zu bringen, giesst man an dem Orte, wo sie gesammelt werden soll, mit Wasser oder Quecksilber gefüllte Gläser aus, verschliesst sie daselbst luftdicht und bringt sie an den Ort, wo sie untersucht werden soll.

Die Quantität des Wasserdampfes lässt sich mittelst eines von Brunner hiezu angegebenen Aspirators ermitteln. Man bringt eine Glasröhre mittelst einer Kautschuckröhre mit dem Aspirator, der mit Wasser gefüllt und mit Hähnen versehen ist, in Verbindung. Die Glasröhre enthält entweder mit Schwefelsäure gleichförmig benetzten Asbest, oder zwischen an beiden Enden befindlichen lockeren Baumwollenpfropfen Chlorcalcium, und ist mit der einen oder anderen Substanz gefüllt vor der Anbringung an den Aspirator genau tarirt worden. Wenn nun die Hähne des Aspirators geöffnet werden, so fliesst das Wasser daraus ab und er füllt sich mit Luft, die aber ihr Wasser an das Chlorcalcium oder an die concentrirte Schwefelsäure abgiebt, so dass die Gewichtszunahme der Röhre beim Wiederwiegen das Gewicht des Wassergases ausdrückt, welches in dem Luftvolumen enthalten war, das in den Aspirator gelangte und dessen Kubikinhalt man kennt.

Zur Bestimmung der Kohlensäure bedient man sich desselben Apparates; nur wendet man hiezu eine etwa $3^1/_2$ Fuss lange und 3 bis $3^1/_2$ Linien weite Glasröhre an, die man einen Fuss von dem einen Ende entfernt in einen stumpfen Winkel biegt. Der einen Fuss lange, dem Aspirator zugekehrte Theil wird mit durch Schwefelsäure befeuchtetem Asbest gefüllt, der andere Theil aber mit Kalkhydrat, das durch einen Baumwollenpfropfen in der Krümmung vom Asbeste geschieden ist. Das Ende der Röhre wird nochmals mit einer Röhre in Verbindung gebracht, die mit Schwefelsäure benetzten Asbest enthält. Beim Oeffnen des Aspirators und dem Abfliessen des Wassers aus demselben, dringt nun die atmosphärische Luft durch die Röhren in den Aspirator. In der ersten Asbeströhre giebt sie ihr Wasser ab, in der Kalkhydratröhre aber ihre Kohlensäure. Da nun aber die trockne Luft hier wieder Wasser aus dem Kalkhydrat aufnimmt, so muss ihr dasselbe abermals beim Durchgehen durch die zweite Asbestlage entzogen werden. Sind nun die beiden Röhren tarirt worden, so drückt die Gewichtszunahme der langen gebogenen das Gewicht der Kohlensäure, die der andern kurzen aber das Gewicht des Wassers aus, das in dem hindurchgegangenen Luftvolumen enthalten war. Es lässt sich auf diese Weise der Gehalt des Wassers und der Kohlensäure der Luft gleichzeitig bestimmen, doch ist es nothwendig, den Aspirator zu wiederholten Malen zu leeren, damit das Gewicht der Kohlensäure und des Wassers nicht zu klein ausfalle, bei dem ohnehin etwas schweren Röhrenapparate.

Die Anwesenheit organischer Stoffe in der atmosphärischen Luft lässt sich dadurch beweisen, dass man ein Uhrglas mit kaltem destillirtem Wasser angefüllt einige Minuten an die Luft stellt, hierauf einige Tropfen concentrirte weisse Schwefelsäure hinzufügt und im Wasserbade abdampft, wobei sich die Flüssigkeit bräunt oder schwärzt. Enthielt

das Uhrschälchen siedendes Wasser, so tritt keine Färbung ein, weil das heisse Wasser keine organischen Substanzen absorbirt.

Leitet man trockene atmosphärische Luft über glühendes Kupferoxyd, so wird Kohlensäure und Wasser erhalten, wodurch ebenfalls in der Luft vorhandene organische Substanzen erkannt werden, die durch den Sauerstoff des Kupferoxydes verbrannt, Wasser und Kohlensäure liefern.

F.

Analyse der kiesel- und thonhaltigen Fossilien.

Nehmen wir an, dass die Bestandtheile des Fossils Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Kalk und Eisenoxyd sind, so kann der Gang der Analyse folgender sein: Das Fossil wird zunächst in ein feines unfühlbares Pulver verwandelt, was durch anhaltendes Reiben im Agatmörser bewerkstelligt wird, indem man 5, 10 bis 15 Gran, je nach der Grösse der Reibschale, auf ein Mal hinein giebt und fein reibt. Sodann werden 25 bis 50 Gran des Pulvers mit der vierfachen Gewichtsmenge der Mischung von 10 Theilen verfallenem kohlensaurem Natron mit 13 Theilen kohlensaurem Kali (siehe kohlensaures Natron S. 24) gemengt in einen Platintiegel gebracht und so lange über der Lampe mit doppeltem Luftzuge geglüht, bis die Masse vollkommen ruhig schmilzt und vollkommen homogen erscheint. Der Tiegel wird hiebei lose mit dem Deckel bedeckt und das Schmelzen dergestalt durch Regulirung der Lampe vollführt, dass die sich anfangs aufblähende Masse nicht bis zum Deckel steigt oder durch Spritzen etwas verliert.

Nach dem Erkalten des Tiegels wird er abwechselnd von zwei gegenüberliegenden Seiten gedrückt, wodurch sich in den meisten Fällen die geschmolzene Masse von den Tiegelwänden ablöst und herausgegenommen werden kann. Durch gewässerte Salzsäure wird nun alles im Tiegel Befindliche gelöst und eben so die herausgebrachte Masse selbst. War das Fossil gut aufgeschlossen, so erfolgt vollkommene Lösung; im entgegengesetzten Falle muss das Ungelöste nochmals mit etwas von der Schmelzmischung geschmolzen, in Salzsäure gelöst und der andern Lösung hinzugefügt werden, die hierauf vorsichtig bis zur Trockne in einer Porzellan- oder besser in einer Platinschale abgedampft wird. Durch dieses Verdampfen bis zur Trockene wird die Kieselsäure in die unlösliche Modification verwandelt und bleibt jetzt beim abermaligen Behandeln mit gewässerter Salzsäure zurück, in der sich die übrigen Körper lösen. Mittelst eines Filters wird jetzt die Kieselsäure gesammelt, nach sorgfältigem Auswaschen getrocknet, geglüht und gewogen. Sollte sie gelblich erscheinen, so deutet dies auf einen Rückhalt von Eisenoxyd hin, das man durchs Erhitzen mit Salzsäure entfernt und der abfiltrirten Flüssigkeit zugiebt. Letztere wird nun mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und dadurch ein Niederschlag aus Thonerde und Eisenoxyd bestehend erhalten. Nachdem die Flüssigkeit davon getrennt und das Präcipität genugsam ausgewaschen worden ist, wird es in eine Platinschale gebracht, die letzten Reste vom Filter durch Salzsäure aufgenommen und ebenfalls in die Platinschale gegeben und hierauf mit Kali-

lösung bis zum Sieden erhitzt. Hiedurch wird die Thonerde gelöst, das Eisenoxyd aber scheidet sich in grossen, braunen Flocken aus und wird von der Flüssigkeit gesondert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Aus der Kalilösung wird hierauf die Thonerde, nachdem die Flüssigkeit durch Salzsäure wieder neutralisirt worden ist, abermals durch Aetzammoniak geschieden, getrocknet, geglüht und gewogen.

Die früher von dem aus Eisenoxyd und Thonerde bestehendem Präcipitate getrennte Flüssigkeit enthält noch Talkerde und Kalk, da diese beiden Basen durch Ammoniak nicht gefällt werden, sobald Chlorammonium gegenwärtig ist, mit Ausnahme geringer Mengen Talkerde, die man von der Thonerde, wie bereits früher bei dem Artikel Talkerde bemerkt worden, bei genauen Bestimmungen noch zu sondern hat.

Man fällt jetzt den Kalk durch oxalsaures Ammoniak, glüht, wiegt und berechnet aus dem erhaltenen kohlensauren Kalke die Quantität des reinen Kalks, u. präcipitirt endlich durch kohlensaures Kali die Talkerde.

Bei diesen Bestimmungen der einzelnen Bestandtheile des Fossils ist das zu berücksichtigen, was bereits früher bei den einzelnen Körpern behufs ihrer quantitativen Bestimmung mitgetheilt worden ist.

G.

Analyse der Mineralwasser.

Die Mineralwasser sind von der Natur gebildete wässrige Lösungen von Salzen und Gasen, die man nach ihren wesentlichen Bestandtheilen gewöhnlich in vier Klassen bringt, in Säuerlinge, Schwefelwasser, Eisenwasser und Salzwasser.

Die bis jetzt in den Mineralwassern gefundenen Bestandtheile sind:

a) aus der Klasse der Säuren: Schwefelsäure, schweflige Säure, Salpetersäure, Kohlensäure, Borsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure;

b) aus der Klase der Salzbilder: Chlor, Fluor, Jod, Brom und Schwefel;

c) aus der Klasse der Basen: Kali, Natron, Lithion, Ammoniak, Strontia, Kalk, Talkerde, Thonerde, Manganoxydul, Eisenoxydul, Zinkoxyd und Kupferoxyd;

d) aus der Klasse der Gasarten: Schwefelwasserstoffgas, Kohlensäuregas, Stickgas, atmosphärische Luft;

e) Organische Substanzen: Quellsäure, Quellsatzsäure, Baregin etc.

Diese Körper kommen jedoch in einem und demselben Mineralwasser niemals alle zusammen vor, und einige derselben in so kleinen Quantitäten, dass sie bei einer allgemeinen, oberflächlichen Prüfung gewöhnlich nicht berücksichtigt werden. Die Erkennung der Hauptbestandtheile bietet keine Schwierigkeiten dar, sobald man mit ihrem Hauptverhalten nur einigermassen vertraut ist. Der quantitativen Analyse eines Mineralwassers muss aber immer eine qualitative vorausgehen, um einen Schluss auf die Klasse zu machen, zu der das Wasser gehört, und demgemäss die quantitative Analyse ausführen zu können.

Nur einzelne der angeführten Bestandtheile der Mineralwasser kom-

men isolirt vor, gewöhnlich erscheinen sie in chemischer Verbindung, unter einander verschiedene Salze bildend. Dennoch hat man sie einzeln aufzusuchen, abzuscheiden und ihre Quantität in einer bestimmten Volum- oder Gewichtsmenge des Wassers zu ermitteln, hierauf durch eine den Verbindungsgesetzen entsprechende Berechnung zu solchen Verbindungen zu einigen, wie sie den chemischen Erfahrungen zufolge, mit höchster Wahrscheinlichkeit in den natürlichen Wassern angenommen werden müssen. Man hat nämlich wahrgenommen, dass Salze, die in concentrirter Lösung nicht neben einander verharren können, ohne sich wechselseitig zu zersetzen, dennoch unzersetzt gar wohl in sehr verdünnter Lösung fortbestehen.

I. Physikalische Untersuchung der Quelle.

Der chemischen Analyse pflegt man gewöhnlich eine mineralogisch-geognostische Untersuchung der Umgebungen der Quelle vorangehen zu lassen, weil daraus schon Andeutungen auf die Bestandtheile des Wassers gewonnen werden können, und berücksichtigt dabei folgendes:

1) Die Beschaffenheit der klimatischen und geognostischen Verhältnisse der Gegend, so wie ihrer Höhenpunkte.

2 Die Höhenlage der Quelle über der Meeresfläche, die Beschaffenheit des Bodens, aus welchem sie entspringt, die in ihrer Nähe, an den Ufern ihres Baches, oder in ihr selbst vorkommenden Pflanzen, die Art, in der das Wasser zu Tage kömmt, ob ruhig, oder sprudelnd, oder Blasen werfend, ob sich eine besondere Atmosphäre über dem Wasserspiegel bildet, wie stark der Wasserabfluss ist, ob er zu verschiedenen Jahreszeiten ein verschiedener oder ein gleicher ist, ob er auch bei anhaltendem Regen derselbe bleibt, oder ob sich dadurch das Wasser trübt und fremde Theile darin wahrnehmen lässt; ob sich im Quellbassin oder in den Abflusskanälen ein Absatz bildet u. von welcher Beschaffenheit rücksichtlich der Farbe und des chemischen Verhaltens dieser Absatz ist, ob er z. B. Schwefel, Eisenoxyd, kohlensauren Kalk, phosphorsauren Kalk, Fluorcalcium, Kieselsäure etc. enthält. Man prüft ferner den Geruch und Geschmack des Wassers, seine Farbe und Durchsichtigkeit, seine Temperatur und sein specifisches Gewicht. Bei der Temperaturbestimmung hat man die Jahreszeit und Temperatur der Atmosphäre zu berücksichtigen, bei der Ermittelung des specifischen Gewichtes aber sind Kohlensäure haltige Wasser so lange an die Luft zu stellen, bis sich keine Blasen mehr entwickeln, und an den Wänden des Pyknometers sich etwa ansetzende sind vorher sorgfältig zu entfernen.

Nachdem alles dieses gehörig beobachtet und erforscht worden, schreitet man zur chemischen Untersuchung des Wassers und zwar wo möglich an der Quelle selbst, weil durch die Versendung desselben nicht nur leicht Zersetzungen eintreten, sondern weil beim Wiederöffnen der Flaschen, besonders wenn freie Gase vorhanden sind, ein Theil entweicht und dadurch auch noch anderweitige Entmischung des Was-

sers zur Folge haben kann, so dass in der That gasreiche Mineralwasser nur an der Quelle selbst eine vollkommen genaue Analyse gestatten.

II. Qualitative chemische Untersuchung.

Mit welcher Abtheilung der Bestandtheile man beginnt, ist gleichgültig; man prüft auch nur auf die Hauptbestandtheile der Quelle, auf die Gase, die vorwaltenden Säuren und Basen, um zu erfahren, zu welcher Klasse von Mineralwassern die Quelle gehört.

A. Ermittelung der Gase.

a) Atmosphärische Luft, oder Stickgas und Sauerstoffgas als deren Bestandtheile.

Nur in Mineralwassern, die wenig andere Gase enthalten, und deren Bassin der atmosphärischen Luft sehr ausgesetzt ist, wird letztere oder deren Bestandtheile angetroffen. Sie kann durchs Kochen in einem Kölbchen, das vollkommen nebst der Gasleitungsröhre mit Wasser angefüllt worden ist, abgeschieden, über Quecksilber aufgesammelt und dann weiter auf ihren Sauerstoffgehalt geprüft werden.

In den Eisen- und Schwefelwassern zeigt die Luft einen geringeren Sauerstoffgehalt als in der Atmosphäre, weil Schwefelhydrogen und Eisenoxydul desoxydirend wirken, so dass es kommen kann, dass man nur Stickgas findet, das sich aus der vom Wasser absorbirten, und durch die genannten Körper völlig desoxydirten Luft abgeschieden hat.

Berzelius fand jedoch auch das Gas der Porlaquelle in Ostgothland, das aus dem Boden der Quelle ausströmt, aus 6 Vol. Stickgas u. 1 Vol. Kohlensäuregas bestehend, ein Beweis, dass das Stickgas auch in andern Mineralquellen vorkommen kann. Es ist jedoch hiebei wohl auch anzunehmen, dass die atmosphärische Luft durch unbekannte Spalten zum unterirdischen Bassin der Quelle gelangte und durch verwesende organische Substanzen desoxydirt worden ist.

Leitet man das aus kochendem Mineralwasser sich entwickelnde Gas in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre und lässt hierauf eine Lösung aus 1 Theil Manganchlorür, 3 Theilen Salmiak, 3 Theilen Ammoniakflüssigkeit und 20 Theilen Wasser bestehend, hinzutreten, so wird die etwa vorhandene Kohlensäure und das Schwefelhydrogen vom Ammoniak, das Oxygen aber vom Manganchlorür absorbirt und es hinterbleibt nur das Stickgas, das gemessen werden kann.

Die Gegenwart des Sauerstoffgases, das in manchen Quellen in recht reichem Verhältnisse, reicher als in der atmosphärischen Luft mit Stickgas gemengt vorkömmt, kann durch schwefelsaures Eisenoxydul in folgender Weise dargethan werden: Man füllt ein 6 bis 8 Unzen-Glas bis zum Halse mit Mineralwasser an, und hierauf den Rest mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, schüttelt um und lässt nun einige Tropfen Aetzkalilösung hineinfallen. Zeigt sich beim Untersinken des schwerern Tropfens ein blaues Präcipitat, so ist kein Sauerstoffgas vorhanden, erscheint jedoch das Präcipitat braun oder gelblich, oder nimmt es in kurzer Zeit diese Farbe an, so deutet dies auf die Gegenwart von Sauerstoffgas.

b) Kohlensäure. Sie kömmt in den Mineralwassern theils frei, theils an Basen gebunden vor, besonders an Natron, Talkerde, Kalk, Eisenoxydul und Manganoxydul.

Die freie Kohlensäure giebt sich beim Schütteln des Wassers durch Blasenwerfen und Schäumen zu erkennen. Ein Gleiches erfolgt beim Hineinwerfen eines Stückchens Zucker ins Wasser.

Lakmustinctur wird durch solche Wasser geröthet, was nicht der Fall ist, wenn das Wasser vorher einige Minuten gekocht worden, wodurch die freie Kohlensäure verjagt wird.

Kalkwasser wird durch solche Wasser getrübt und die Trübung verschwindet wieder bei einer neu hinzugefügten Portion des Wassers. Enthält ein Wasser Bikarbonate, ohne freie Kohlensäure, so erfolgt keine Röthung der Lakmustinctur, wohl aber Trübung des Kalkwassers. Der Niederschlag löst sich in einem Uebermaase des Mineralwassers wieder auf, wenn derselbe durch kohlensaure Alkalien entstanden war; er bleibt aber ungelöst, war er durch im Wasser vorhandene Bikarbonate von Kalk und Talkerde gebildet worden.

Natron, Kalk, Talkerde und Eisenoxydul sind die gewöhnlichen kohlensauren Salze der Mineralwasser, die drei letzten jedoch nur in merklicher Menge, wenn viel freie Kohlensäure zugegen ist. Beim Erhitzen oder beim Stehen an der Luft, trübt sich ein solches Wasser, indem sich die freie Kohlensäure verflüchtigt, während die Bikarbonate in einfach kohlensaure Salze übergehen und dann wegen ihrer Unlöslichkeit zu Boden fallen.

Man unterscheidet die kohlensauren Wasser 1) in alkalische Säuerlinge, in welchen neben freier Kohlensäure viel doppelt kohlensaures Natron enthalten ist, wie im Geilnauer-, Emser-, Fachinger-, Salzbrunner-Mineralwasser etc., und 2) in salinische Säuerlinge, wenn sie gleichzeitig kohlensaures Eisenoxydul enthalten, wie das Pyrmonterwasser.

c) Schwefelwasserstoffgas. Es giebt sich durch seinen bekannten, eigenthümlichen Geruch, so wie durch die farbigen Präcipitate, die es in Metallauflösungen bewirkt, zu erkennen. Besonders empfindlich und die geringsten Spuren von Schwefelhydrogen anzeigend, verhält sich eine im Ueberschuss mit Ammoniak versetzte salpetersaure Silberoxydlösung. Ein Schwefelwasserstoff haltiges Wasser wird beim Stehen an der Luft milchig, setzt Schwefel ab, u. in dasselbe gelegte Silber- oder Kupferfolie läuft bunt an.

Die meisten Schwefelwasser sind bei weitem nicht mit Schwefelwasserstoff gesättigt, ja die meisten enthalten in einem Pfunde Wasser nicht einen Kubikzoll Schwefelwasserstoffgas. Die Schwefelwasser zu Aachen enthalten z. B. nur 0,133, die zu Baden bei Wien 0,5 Kubikzoll; die zu Landeck dagegen enthalten 3,5 bis 4,3, die zu Doberan und Tennstädt gegen 5 Kubikzoll. Die meisten enthalten jedoch ausser dem freien Schwefelhydrogengase auch noch Schwefelnatrium und Schwefelcalcium.

B. Ermittelung der festen Bestandtheile.

Zur Erkennung eines jeden einzelnen Bestandtheils wird stets eine besondere Quantität Mineralwasser angewendet. Man experimentirt dabei

in gewöhnlichen Probirröhren und prüft gleichzeitig gekochtes und ungekochtes Wasser, ertheilt aber ersterem, wenn es etwa alkalisch reagiren sollte, durch einige Tropfen Salpetersäure eine schwach saure Reaction. Enthält ein Wasser wenig feste Bestandtheile, so hat man es durch's Verdampfen vorher zu concentriren.

C. Ermittelung der Säuren.

a) Schwefelsäure. Sie wird durch Chlorbarium und die Unlöslichkeit des dadurch erhaltenen weissen Niederschlags in Salpetersäure erkannt.

Die Schwefelsäure kömmt in den meisten Mineralquellen vor und zwar gewöhnlich in Verbindung mit Kali, Natron, Kalk oder Talkerde.

b) Salpetersäure. Sie wird fast nur in den Brunnen grösserer Städte angetroffen, wo ihre Gegenwart durch lokale Verhältnisse, durch Kloaken oder stehende Kanäle bedingt ist. Sie ist vereinigt mit Kali, Kalk, Talkerde oder Thonerde.

Man vermischt eine grössere Quantität des Wassers bis zur aufhörenden Trübung mit kohlensaurer Natronlösung, erwärmt, filtrirt, verdampft bis zur Trockene und prüft endlich diesen Rückstand auf die früher zur Erkennung der Salpetersäure angegebene Weise. Sollte sich während des Abdampfens ein Niederschlag einstellen, so entfernt man denselben zur Erleichterung der Untersuchung, da in diesem keine salpetersauren Salze vorkommen.

Giebt man den abgedampften Rückstand mit rectificirter Schwefelsäure zusammen, so bewirken einige Tropfen einer reinen schwefelsauren Eisenoxydulauflösung bei der geringsten Menge anwesender Salpetersäure noch eine braune Färbung.

c) Phosphorsäure. Sie findet sich seltener und nur in einigen Mineralwassern in kleiner Menge, an Kalk und Thonerde gebunden.

Man dampft mehrere Pfunde des Wassers bis zur Trockene ab, digerirt den Rückstand mit gewässerter Salpetersäure, übersättigt die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit, durch welche die in Salpetersäure gelösten phosphorsauren Salze gefällt werden, sammelt dieselben auf einem Filter, wäscht sie aus, digerirt sie sodann mit Weingeist, dem einige Tropfen Schwefelsäure zugemischt worden waren, und filtrirt endlich. Die Lösung wird nun zur Trockne verdampft, mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, filtrirt und das Filtrat mit einer mit Ammoniak versetzten Bittersalzlösung vermischt, worauf sich der bekannte, krystallinische, weisse Niederschlag von phosphorsaurem Talk-Ammoniak einstellt.

d) Kieselsäure. Man trifft sie in den meisten Mineralwassern an. Zu ihrer Nachweisung werden einige Pfunde Wasser zur Trockene abgedampft, der Rückstand hierauf mit Salzsäure übergossen, und nochmals zur Trockene gebracht, endlich geglüht und mit Salzsäure haltigem Wasser extrahirt, wobei die Kieselsäure zurückbleibt.

e) Borsäure und schweflige Säure kommen fast nur in den Wassern vulkanischer Gegenden vor. Die letztere erkennt man an ihrem Geruche und an dem Trübewerden des Schwefelwasserstoffwassers, die erste aber durch das beim Artikel Borsäure angegebene Verhalten.

D. Ermittelung der Salzbilder.

a) Chlor. Es kömmt in den meisten Mineralquellen vor und zwar in Verbindung mit Erd- oder Alkalimetallen und wird leicht an dem in Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniakflüssigkeit aber leichtlöslichen, weissen Niederschlage erkannt, welchen salpetersaures Silberoxyd in dem Wasser hervorruft.

Soll ein Schwefelwasser auf Chlorverbindungen geprüft werden, so hat man das Wasser in einer verschlossenen Flasche zuvor mit einer schwefelsauren Kupferoxydlösung zu vermischen, das gebildete Schwefelkupfer sich absetzen zu lassen, und hierauf erst die klare, gesonderte Flüssigkeit mit einer sauren salpetersauren Silberoxydlösung auf Chlor zu prüfen, weil sonst das Chlorsilber durch Schwefelsilber eingehüllt werden würde.

b) Jod und Brom finden sich nur in geringer Menge und selten in Mineralwassern, in der Regel nur in Salzwassern, Jod jedoch ebenfalls nicht in allen, sowie ich z. B. in dem Wasser der sämmtlichen Salzseen der transwolgaischen Steppen und der Steppen der Krim kein Jod entdecken konnte.

Man erhitzt eine grössere Quantität Wasser bis zum Sieden, fällt hierauf die kohlensauren Erden durch kohlensaures Natron, filtrirt und verdampft das Filtrat zur Trockene. Der trockene Rückstand wird sodann zu einem feinen Pulver zerrieben, mit Weingeist von 70 Proz. digerirt und die filtrirte Lösung unter Zusatz von etwas Wasser abermals bis zur Trockene abgedampft. Die erhaltene Masse wird nun in Wasser gelöst und in zwei Theile getheilt, wovon der eine auf Jod, der andere auf Brom nach der früher angeführten Weise untersucht wird.

c) Fluor. Nur in alkalischen und reich mit Kohlensäure versehenen Mineralquellen wird Fluor als Fluorcalcium angetroffen.

Man verdampft etwa 20—30 Pfd. des Wassers zur Trockene, da es nur in kleiner Menge vorkommt, laugt die zerriebene trockene Masse mit Wasser aus, giebt das Ungelöste in einen Platintiegel, trocknet es und übergiesst es endlich mit einer angemessenen Menge concentrirter Schwefelsäure. Bedeckt man jetzt den Tiegel mit einer Glasplatte, die mit Wachs überzogen ist, in welchem vom Wachs entblöste, mit Wasser befeuchtete Stellen angebracht sind, so werden diese bei Gegenwart von Flusssäure nach einiger Zeit mehr oder weniger matt oder angefressen erscheinen.

E. Ermittelung der Basen.

a) Kali, Natron, Lithion.

Diese Basen kommen als leichtlösliche Salze in den Mineralquellen

vor, an Kohlensäure, Schwefelsäure, oder an Chlor gebunden. Natron wird reichlich angetroffen, Kali und Lithion aber nur in sehr geringen Quantitäten; das Letztere meist gar nicht.

Um ihre Anwesenheit zu ermitteln, wird eine grössere Quantität des Mineralwassers mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und nach der Absonderung des sich einstellenden Präcipitats zur Trockne gebracht und geglüht. Zur Erkennung der genannten Basen, die sich in diesem Rückstande befinden, wenn sie im Wasser vorhanden waren, wird derselbe in zwei Theile getheilt, nachdem er wieder in Wasser aufgelöst worden ist. Der eine Theil wird hierauf nach den früher angeführten Methoden auf Kali und Natron geprüft, der andere Theil aber, um das Lithion nachzuweisen, wird mit etwas Phosphorsäure versetzt und abermals zur Trockene verdampft. Ist Lithion vorhanden, so hinterbleibt es jetzt beim Auswaschen dieses Rückstandes mit Wasser, als ein schwerlösliches Pulver, als phosphorsaures Natron-Lithion.

b) Ammoniak. Es kömmt in den meisten Mineralwassern, an Kohlensäure gebunden, vor.

Man säuert das Wasser mit Schwefelsäure an, verdunstet dasselbe sodann bis auf den 30sten Theil seines Volumens an einem Ammoniak freien Orte, bringt den Rückstand in eine Retorte, fügt kohlensaure Natronlösung im Uebermaass hinzu und destillirt endlich bis zur Trockene ab. Das Destillat wird mit Salzsäure übersetzt und im Wasserbade ebenfalls zur Trockne gebracht, wo Salmiak zurückbleibt, wenn in dem Wasser Ammoniak enthalten war. Löst man den Rückstand in Weingeist und fügt eine Platinchloridlösung zu, so stellt sich der bekannte kanariengelbe Niederschlag von Chlorplatinammonium ein.

c) Kalk und Talkerde. Das Wasser wird mit einer Salmiaklösung vermischt und hierauf durch oxalsaures Ammoniak der Kalk und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit durch phosphorsaures Natron-Ammoniak die Talkerde erkannt.

Diese Basen kommen an Schwefelsäure, Chlor und Phosphorsäure gebunden in den Mineralwassern vor. An Kohlensäure nur in Quellen, die freie Kohlensäure enthalten; in alkalischen Wassern jedoch gar nicht.

Wenn sie nur in geringer Menge vorhanden sind, so hat man dem Wasser etwas Essigsäure zuzusetzen und dasselbe durch's Verdunsten zu concentriren, worauf Salmiaklösung zugefügt, und wie bereits angeführt, geprüft wird.

d) Baryt- und Strontianerde. Wenn diese Erden vorkommen, so ist es nur in sehr geringer Menge, mit Kohlensäure oder Schwefelsäure verbunden. Das Wasser wird mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und bis zur Trockne verdampft. Man wendet 20 — 30 Pfd. Wasser hiezu an. Nachdem man den Rückstand mit Wasser ausgelaugt hat, wird das Ungelöste mit der 3—4 fachen Menge kohlensauren Natrons in einem Platintiegel geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser aufgeweicht und das Ungelöste von der Lösung abfiltrirt. Ersteres enthält kohlensauren

Baryt und kohlensaure Strontia, wenn beide Basen vorhanden sind; durch Neutralisation mit Salpetersäure, nachheriges Verdampfen der Lösung bis zur Trockne, und Behandlung des trockenen Rückstandes mit Alkohol, wird die in Alkohol lösliche salpetersaure Strontia von der darin unlöslichen salpetersauren Baryterde getrennt, so dass die Gegenwart dieser Erden nach den früher angezeigten Methoden nun noch näher erkannt und bestimmt werden kann.

e) Thonerde. Sie findet sich selten und in nur geringer Menge in den Mineralwassern, an Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure gebunden.

Man bringt eine beträchtliche Quantität Wasser durch's Verdampfen auf ein geringes Volumen, fügt sodann im Ueberschusse Aetzkalilösung zu, erhitzt bis zum Sieden, lässt absetzen, übersättigt die getrennte klare Flüssigkeit hierauf mit Essigsäure und präcipitirt aus derselben durch Ammoniak die Thonerde. Stellt sich ein weisser gallertartiger Niederschlag ein, so kann er noch durch sein Verhalten gegen Kobaltlösung vor dem Löthrohre verificirt werden.

f) Eisenoxydul. Nur in kleinen Quantitäten, von 0,10 bis 0,70 Gran, wird es in einem Pfunde Wasser angetroffen, wenn es an Kohlensäure gebunden vorkömmt. Beim Kochen oder Stehen des Wassers an der Luft wird es zu Eisenoxyd oxydirt, trennt sich von der Kohlensäure und fällt als Eisenoxydhydrat heraus. In den sogenannten Vitriolwassern kömmt es als Chloreisen oder als schwefelsaures Eisenoxydul vor. Diese Wasser röthen Lakmuspapier bleibend und setzen beim Kochen oder beim Stehenlassen an der Luft kein Eisenoxydhydrat ab.

Gallustinctur und Cyaneisenkalium weisen seine Anwesenheit nach durch die bekannten Färbungen. Gallustinctur zeigt noch $^1/_{50}$ Gran kohlensaures Eisenoxydul in einem Pfunde Wasser an. Bei geringeren Quantitäten muss man das mit den genannten Reagenzien versetzte Wasser einige Zeit an der Luft stehen lassen, damit eine höhere Oxydation des Eisens eintrete und dadurch intensivere Färbungen bewirke.

g) Manganoxydul. Man digerirt den durch's Verdampfen beträchtlicher Quantitäten Wasser erhaltenen Rückstand mit Salzsäure, versetzt die Lösung im Ueberschusse mit Ammoniak, lässt das sich einstellende Präcipitat in einem verschlossenen Glase absetzen und vermischt sodann die davon getrennte Flüssigkeit in einem andern verschlossenen Glase mit Schwefelwasserstoffwasser. Bei Anwesenheit von Mangan wird sich nach einiger Zeit ein röthlichweisser Niederschlag einstellen, der mit Salpeter im Platinlöffelchen geschmolzen, die Masse grün färbt, und vor dem Löthrohre mit Salpeter eine grüne Perle bildet.

h) Wenn sich in dem Bassin oder in den Abflusscanälen ein Absatz bildet, so kann aus diesem schon und auf weniger umständliche Weise, die Gegenwart des kohlensauren und phosphorsauren Kalks, der Thonerde und Strontianerde, des Fluorcalciums und des Eisenoxyds dargethan werden, da diese

Körper sich aus dem Mineralwasser durch Einwirkung des in der Luft vorhandenen Ammoniaks und durch die Verflüchtigung der freien Kohlensäure, ihrem Hauptlösungsmittel im Mineralwasser, an der Luft allmälig präcipitiren.

E. Ermittelung der organischen Stoffe.

Sie sind mit wenigen Ausnahmen mehr zufällige als constante Bestandtheile der Mineralquellen. Beim Abdampfen des Wassers färbt sich dasselbe gelblich oder bräunlich, wenn dergleichen vorhanden sind. Gewöhnlich ist die organische Substanz stickstoffhaltig und höchst wahrscheinlich ein organisirtes vegetabilisches Gebilde, welches zur Gattung der Oscillatorien gehört. Man hat sie mit verschiedenen Namen als Baregin, Zoogen, Theiothermin etc. belegt; es gehören dazu auch die Quellsatzsäure, die Quellsäure, die Geinsäure und die Huminsäure.

Gewöhnlich kommen sie an Ammoniak gebunden vor und werden an der purpurrothen violetten oder schwarzen Färbung erkannt, die das Wasser annimmt, wenn es in geringem Ueberschusse mit einer salpetersauren Silberoxydlösung vermischt, der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat sodann dem Sonnenlichte ausgesetzt wird.

III. Quantitative Analyse der Mineralwasser.

Im Allgemeinen ist der Gang der Untersuchung der Mineralwasser bei allen Klassen ein und derselbe und weicht nur beim Vorkommen besonderer Stoffe etwas ab.

Bei den kohlensauren Wassern und den Schwefelwassern werden die Gase besonders bestimmt, bei den übrigen Wassern, welche davon nur so viel enthalten, als sie beim Stehen an der freien Luft aufnehmen können, oder nur Luft enthalten, wird bei der Analyse in der Regel keine Rücksicht auf dieselben genommen. Es ist dies insbesondere der Fall bei der Analyse der Brunnen- und Salzwasser. Die Säuren, Salzbilder und Basen werden in gewisser bekannter Ordnung, jede Klasse für sich, bestimmt.

A. Ermittelung der Quantität der festen Bestandtheile.

Es werden je nach der Concentration des Wassers, ein oder einige Pfunde desselben mit einer tarirten und mit Flor bedeckten Platinschaale im Wasserbade bis zur Trockne verdampft und dann weiter bis zum schwachen Glühen des Bodens der Schale erhitzt. Die Gewichtszunahme der Platinschale mit ihrem Inhalte beim Wiederwiegen drückt die Quantität der feuerfesten Bestandtheile des Mineralwassers aus, die in der verdampften Gewichtsmenge enthalten war. In Ermangelung einer etwas geräumigen Platinschale kann auch eine Porcellanschale genommen werden, in der man bis nahe zur Trockne verdampft, das Glühen aber im Platintiegel vornimmt, in welchen mit destillirtem Wasser der Rest aus der Porzellanschale gespült und gebracht wird. Um die Zersetzung

von Clormagnesium zu verhindern, setzt man dem Wasser auch wohl etwas Salmiak zu und erhitzt den trockenen Rückstand bis nahe zum Schmelzen oder vollständigem Verflüchtigen des Salmiaks.

B. Bestimmung der gasigen Bestandtheile.

1) Bestimmung der Kohlensäure. Sie kann auf zweierlei Art, dem Volumen und dem Gewichte nach bestimmt werden. Im erstern Falle erhitzt man eine bestimmte Gewichtsmenge des Wassers in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kölbchen, sammelt das Gas in einer graduirten Röhre über Quecksilber auf, misst es nach dem Erkalten, giebt sodann Aetzkali hinzu, damit die Kohlensäure absorbirt, und von etwa dabei befindlicher atmosphärischer Luft subtrahirt werden kann.

Das Ende der Gasentwicklung kündigt sich durch das stossweiss sinkende und wieder steigende Quecksilber an. So wie die Gasentwicklung beendigt ist, bringt man die Gasleitungsröhre mit der Mündung in heisses Wasser, damit sich dieses in die Flasche und Röhre ziehe und sie wieder fülle, denn das Gasentbindungsgefäss nebst der Gasleitungsröhre müssen mit Wasser beim Beginn des Versuchs angefüllt sein. Wenn viel Wasser mit übergegangen ist, so zieht man dasselbe grösstentheils mittelst einer gekrümmten Spitze aus der Messröhre, versetzt es mit Ammoniakflüssigkeit, und hierauf mit Chlorbariumlösung, um die darin enthaltene Kohlensäure zu fällen, sammelt das Präcipitat und zersetzt es nach dem Trocknen in einer Messröhre über Quecksilber wieder durch Salzsäure. Arbeitet man mit nicht zu grossen Quantitäten Wasser und wird dasselbe, während es noch heiss ist, aus der Messröhre ausgezogen, so kann man die Spuren darin enthaltener Kohlensäure ganz unbeachtet lassen.

Bei dem Messen des Gases ist der Barometer- und Thermometerstand, so wie die Spannkraft der Dämpfe, wie früher gelehrt worden ist, zu berücksichtigen und zu berichtigen.

Will man die Kohlensäure nach dem Gewichte bestimmen, so kann man auf zweierlei Weise verfahren.

a) Man erhitzt eine bestimmte Menge des Wassers bis zum Sieden und leitet das sich entbindende Gas in eine mit Ammmoniak übersättigte Lösung von Chlorbarium. Der erhaltene kohlensaure Baryt wird gesammelt, getrocknet, bis zum schwachen Glühen erhitzt, gewogen und aus seinem Gewichte das Gewicht der Kohlensäure berechnet, oder die Kohlensäure wird im Quecksilberapparate durch Salzsäure wieder abgeschieden und auf bekannte Weise pneumatisch bestimmt. Statt der mit Ammoniak versetzten Lösung von Chlorbarium, kann man auch Barytwasser anwenden; man muss jedoch in beiden Fällen die Luft abhalten, den gebildeten kohlensauren Baryt im verschlossenen Gefässe absetzen lassen und im luftleeren Raume abfiltriren, damit die in der Luft vorhandene Kohlensäure nicht vom Baryt oder Ammoniak absorbirt werde.

b) Da die beim Kochen sich abscheidende Kohlensäure auch zum Theil von den im Wasser vorhandenen doppelt kohlensauren Sal-

zen herrührt, so weiss man noch nicht, wie viel den Bikarbonaten zugehört und wie viel als gasförmige Kohlensäure darin enthalten war. Die Aufsammlung der Kohlensäure über Quecksilber in der Messröhre beim Kochen des Wassers giebt ebenfalls mangelhafte Resultate, weil von den Bikarbonaten, je nach dem Drucke der Quecksilbersäule, unter der das Gas aufgesammelt wird, und je nach der Dauer des Kochens, mehr oder weniger zersetzt wird. Man bestimmt deshalb lieber die ganze Menge der in einem Mineralwasser enthaltenen freien und gebundenen Kohlensäure durch Rechnung. Diese Rechnung wird unterstützt, wenn man eine besondere abgewogene Menge des Wassers bis zum Kochen erhitzt, und den sich dabei abscheidenden Niederschlag sammelt und analysirt, da derselbe die erdigen Bikarbonate enthält, wahrend die alkalischen noch im Wasser gelöst sind, die man durch eine mit Ammoniak versetzte Chlorbariumlösung ebenfalls noch zersetzen u. aus dem Niederschlage die Kohlensäure finden kann. Man verfährt indess gewöhnlich folgender Gestalt:

Um alle im Mineralwasser vorhandene Kohlensäure zu ermitteln, vermischt man eine bestimmte Gewichtsmenge Wasser in einer zu verschliesssenden Flasche mit kohlensäurefreier Ammoniakflüssigkeit, fügt hierauf eine hinreichende Menge Chlorbariumlösung hinzu, schüttelt gehörig um, überlässt die Flasche sodann einer mehrstündigen Ruhe und giesst endlich die Flüssigkeit vorsichtig vom Niederschlage auf ein Filter ab. Der Letztere wird nun noch mehrmals mit heissem Wasser übergossen, umgeschüttelt, durch Ruhe wieder gesondert und die Flüssigkeit wieder aufs Filter gegeben. Endlich bringt man denselben selbst aufs Filter, bedeckt es und wäscht ihn daselbst so lange aus, bis die abfiltrirte Flüssigkeit durch eine saure salpetersaure Silberauflösung kein Chlorsilber mehr anzeigt, worauf man ihn trocknet, glüht und wiegt.

Der Niederschlag enthält nun aber neben kohlensaurem Baryt auch schwefelsauren und in einzelnen Fällen vielleicht auch phosphorsauren Baryt, und sein Gehalt an Kohlensäure wird jetzt dadurch bestimmt, dass man eine bestimmte Gewichtsmenge desselben in Fliesspapier gewickelt durch Salzsäure über Quecksilber zersetzt und das Volum der Kohlensäure misst. In der zur Zersetzung bestimmten Salzsäure löst man vorher etwas kohlensaures Natron, um sie mit Kohlensäure anzuschwängern, damit sie keine von der aus dem kohlensauren Baryt freigewordenen absorbire.

Sehr kohlensäurereiche Mineralwasser können nur an der Quelle selbst hierauf geprüft werden und es haben Liebig und Rose (Analyt. Chemie von H. Rose. II., 629) hiezu sehr zweckmässige Apparate angegeben.

„Nach Rose nimmt man einen Stechheber von Glas, oder eine weite, etwa ein Pfund Flüssigkeit fassende Glaskugel, Cylinder etc. mit zwei gegenüber stehenden Oeffnungen, an welche Glasröhren angeschmolzen sind, von denen die eine etwa 2 Zoll lang und $^1/_4$ Zoll weit, die andere 6—8 Zoll lang und etwas enger ist. Man taucht diese Vorrichtung in die Mineralquelle binein, die eine Oeffnung nach unten, die andere nach Oben senkrecht gerichtet. Sobald die obere Oeffnung un-

terhalb des Spiegels des Wassers gekommen ist, schliesst man diese Oeffnung mit dem Daumen, und die andere Oeffnung, wenn man einen Stechheber genommen hat, der dazu sehr bequem ist, mit einem Korke, durch welchen eine offene Glasröhre gesteckt ist. Dies muss geschehen, ohne den Apparat aus dem Wasser herauszunehmen. Wenn dies ausgeführt ist, kann man die Vorrichtung aus dem Wasser ziehen, ohne dass Wasser heraustritt, selbst wenn die Mündung der engen Röhre offen gelassen wird.

Man hat das bestimmte Volum des Mineralwassers mit einer mit Ammoniak versetzten Chlorbariumlösung zusammen zu bringen; zu diesem Zwecke giesst man von dieser Flüssigkeit die zur Zersetzung nothwendige Menge in eine weite Flasche, welche nur so hoch ist, dass die enge Röhre des mit Mineralwasser gefüllten Stechhebers auf dem Boden derselben einige Linien in die Flüssigkeit hineintaucht. Indem man den Daumen an der obern Röhre des Stechhebers hinwegnimmt, fliesst das Mineralwasser in die Flasche hinein und mischt sich mit der Chlorbariumflüssigkeit; den Heber schwenkt man mit destillirtem Wasser aus, zu welchem man einige Tropfen Ammoniak gesetzt hat, und fügt diese Flüssigkeit zu dem in der Flasche befindlichen Wasser. Das Volumen des Wassers erhält man durch Ausmessen des Hebers. Man kann, wie sich von selbst versteht, diese Operation mehrmal wiederholen, und in der Flasche ein dreifaches, vierfaches Volumen mit Chlorbariumlösung zusammenbringen.

Die Flasche, worin der Niederchlag enthalten ist, wird verschlossen, bis er sich gesenkt hat und dann verfahren, wie oben angeführt worden ist."

Anmerkung. Damit bei der Analyse der Mineralwasser ein wiederholtes Abwägen erspart werde, wendet man eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel an, der durchbohrt ist, misst und wiegt das hineingehende Wasser genau und merkt sich dieses an. Alles in Untersuchung zu nehmende Wasser wird nun über diese Flasche gemessen.

Wenn man den kubischen Inhalt der Flasche zu wissen wünscht, so findet man ihn durch Division mit 288 in das Gewicht des Wassers, welches die Flasche bei 17,5° fassen kann, in Granen ausgedrückt, da ein Kubikzoll reines Wasser bei obiger Temperatur 288 Grann wiegt.

2) Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases und des Schwefels in den Schwefelwassern.

Man präcipitirt den Schwefel des Schwefelwasserstoffgases, so wie den im Wasser vorkommender alkalischer Schwefelmetalle durch Kupferchloridlösung, oxydirt hierauf das gewonnene Schwefelkupfer durch rauchende Salpetersäure, fällt die gebildete Schwefelsäure durch ein Barytsalz und berechnet aus dem Gewichte desselben das Gewicht der Schwefelsäure und aus dieser das des Schwefels.

Essigsaures Blei und salpetersaures Silber sind weniger vortheilhaft anzuwenden; bei ersterem wird schwefelsaures Blei mit gefällt, u. bei letzterm Chlorsilber. Wendet man letzteres dennoch an, so muss es stark mit Ammoniak versetzt sein, damit das Chlorsilber gelöst bleibe;

aber es kann der Niederschlag Jodsilber enthalten. Es ist auch nothwendig zuvor Ammnoniak zum Wasser zu geben, um zu erfahren, ob dadurch ein Niederschlag gebildet werde, und in diesem Falle denselben abzufiltriren.

Schwefelwasser, welche kohlensaure Alkalien enthalten, besitzen kein freies Schwefelhydrogengas, sondern nur ein lösliches Schwefelmetall. Sind jedoch zweifach kohlensaure Alkalien, freie Kohlensäure und ein auflösliches Schwefelmetall vorhanden, so wird beim Erhitzen neben Kohlensäuregas auch Schwefelwasserstoffgas entbunden.

Warme Schwefelwasser enthalten neben freier Kohlensäure und freiem Schwefelhydrogengas auch häufig Stickgas. Beim Hervorquellen solcher Wasser entwickelt sich so viel Gas, dass das Wasser ordentlich zu kochen scheint. Um die Gase zu analysiren, wird eine graduirte Röhre an der Quelle mit Wasser gefüllt, worauf man die sich erhebenden Gasblasen unter dem Wasserspiegel in dieselbe steigen lässt und nachdem sie damit gefüllt, die Mündung mit dem Finger verschliesst und in ein Gefäss stellt, das eine saure essigsaure Bleiauflösung enthält. Das Schwefelhydrogen wird absorbirt und sein Volumen durch die Volumverminderung in der Messröhre erkannt. Durch eine Aetzkalilösung ermittelt man sodann das Volum der Kohlensäure und misst zuletzt das übrig gebliebene Stickgas.

C. Quantitative Bestimmung der in den Mineralwassern vorkommenden Säuren und Basen.

Ist durch eine quantitative Analyse die Klasse ermittelt worden, zu welcher das Wasser gehört, so schreitet man zur quantitativen Bestimmung der darin vorkommenden festen Bestandtheile, bestimmt die Säuren für sich und eben so die Basen, und berechnet dieselben endlich zu solchen binären Verbindungen, wie sie den bisherigen Erfahrungen zufolge im Wasser vorkommen. Man kann sich hiebei die Analyse ähnlicher Wasser von bewährten Chemikern zur Norm nehmen, oder die von Rose in seiner Analytischen Chemie II. 9 etc. gegebenen Vorschriften befolgen. Hier im Allgemeinen folgendes:

1) Je nach dem Gehalte eines Wassers an festen Bestandtheilen, dampft man 10, 15 bis 20 Pfunde davon in einer mit Flor bedeckten Schale aus Platin, oder aus vergoldetem Silber, oder in Ermangelung solcher Gefässe, in einer gut glasurten, inwendig glatten Porzellanschale im Wasserbade bis auf den 10. bis 16. Theil ab. Concentrirte Wasser, wie z. B. von Salzseen, concentrirten Salzsoolen etc., werden ohne Weiteres analysirt. Man giesst sodann die Flüssigkeit vom Niederschlage ab, bringt letzteren auf ein Filter, wäscht ihn aus, giesst das Aussüsswasser zum abgegossenen Mineralwasser, glüht den Inhalt des Filters und legt ihn einstweilen zur Seite. Dass man die Schale gehörig vom Niederschlage gereinigt und die letzten Reste desselben auf's Filter gebracht habe, bedarf wohl kaum der Erwähnung. Sollte sich die Schale nicht vollkommen durch destillirtes Wasser reinigen lassen, so setzt man demsel-

ben etwas Essigsäure zu, um die fest anklebenden Ueberreste der kohlensauren Erdsalze zu lösen.

Dieser Absatz kann aus kohlensauren Erden, Eisen- und Manganoxyd, die als Bikarbonate im Wasser enthalten waren, ferner aus Fluorcalcium und phosphorsaurem Kalk und Thonerde bestehen.

2) Das concentrirte und filtrirte Wasser wird nun in zwei gleiche Theile abgewogen und davon ein Theil vorzüglich zur Bestimmung der Säuren und Salzbilder, der andere aber zur Bestimmung der Basen verwendet.

Der eine Theil wird zu diesem Behuf mit Salpetersäure versetzt, zur Trockene abgedampft, und sodann wieder in mit etwas Salpetersäure angesäuertem Wasser aufgelöst. Enthält das Wasser Kieselsäure, so bleibt dieselbe ungelöst zurück. Die davon getrennte Lösung aber wird mit einer salpetersauren Barytlösung bis zur aufhörenden Trübung vermischt und aus dem erhaltenen geglühten schwefelsauren Baryt die Schwefelsäure berechnet.

Aus der vom schwefelsauren Baryt und von dem im Ueberschuss zugesetzten salpetersauren Baryt gesonderten Flüssigkeit fällt man hierauf durch salpetersaures Silber das Chlor.

Enthielt das Wasser Jod und Brom, so ist dem Chlorsilber auch Jod- und Bromsilber beigemengt, die man sodann nach den beim Artikel Jod u. Brom angeführten Methoden von einander zu scheiden hat.

Bei genauen Analysen controllirt man diese Resultate dadurch, dass man aus zwei verschiedenen Portionen Wasser die Schwefelsäure und das Chlor absondert, dergestalt, dass die eine mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbarium gefällt, die andere mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber präcipitirt wird.

2) Aus der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit lässt sich jetzt der Kalk und die Talkerde abscheiden, nachdem zuvor das noch dabei befindliche salpetersaure Silber durch Salzsäure oder durch Schwefelwasserstoff zersetzt und beseitigt worden ist. Man versetzt zu diesem Behuf die Flüssigkeit mit Schwefelsäure, raucht zur Trockne ab und glüht den Rückstand.

Durch Alkohol lässt sich das etwa dabei befindliche schwefelsaure Lithion extrahiren. Beim Behandeln der in Alkohol unlöslichen Masse mit Wasser bleibt gewöhnlich etwas schwefelsaurer Kalk zurück, den man in Rechnung nimmt, aus der Lösung aber selbst wird hierauf, nachdem sie mit Salmiak versetzt worden, der Kalk durch oxylsaures Ammoniak und die Talkerde durch kohlensaures Kali auf bekannte Weise geschieden. In der Regel jedoch wendet man zu diesen Bestimmungen die andere Hälfte des in 2) abgetheilten Wassers an, auch ist bei Kohlensäurereichen alkalischen Mineralwassern Kalk und Talkerde bereits beim Abdampfen gefällt worden, und aus diesem Präcipitate zu bestimmen.

4) Die zweite Hälfte des Wassers von 2) wird mit Salzsäure angesäuert, u. daraus durch Chlorbarium die Schwefelsäure gesondert. Der

Niederschlag gewährt eine Controlle für den in 2) bereits erlangten.

5) Die vom Präcipitate getrennte Flüssigkeit wird sodann auf ein geringes Volumen abgedampft, in einer verschlossenen Flasche mit Ammoniak übersättigt, und einige Zeit ruhig hingestellt, um den etwa darin befindlichen phosphorsauren Baryt sich absetzen zu lassen. Ist der Niederschlag noch wägbar, so betrachtet man ihn als basisch phosphorsaure Baryterde und berechnet aus seinem Gewichte die Quantität der Phosphorsäure, oder man löst ihn wohl auch wieder in Salpetersäure, fällt den Baryt durch Schwefelsäure, und findet durch Rechnung aus der erhaltenen Gewichtsmenge des schwefelsauren Baryts die Quantität der Phosphorsäure.

6) Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man durch im Uebermass hinzugefügtes kohlensaures Ammoniak die noch darin befindliche Baryterde, verdampft zur Trockne und glüht den Rückstand bis zur völligen Verjagung des Chlorammoniums.

Dieser Rückstand wird sodann wieder mit Wasser aufgeweicht, das Ungelöste wird abfiltrirt, die Lösung mit Platinchlorid versetzt, bei gelinder Wärme bis nahe zur Trockne verdunstet, und hierauf durch 60 % haltigen Weingeist das Kaliumplatinchlorid gesondert, auf einem Filter gesammelt und aus seinem Gewichte die Quantität des Kalis berechnet.

7) Wenn durch vorläufige Versuche Lithion in dem Mineralwasser erkannt worden ist, so hat man zur Erlangung genauer Resultate, dasselbe aus einer grössern Portion besonders abzuscheiden und zu diesem Entzweck die leichtlöslichen Salze des Mineralwassers mit kohlensaurem und phosphorsaurem Natron zur Trockne abzudampfen, um das unlösliche phosphorsaure Natron-Lithion zu bekommen.

Bei den kohlensauren Mineralwassern hat man in der Regel die Talkerde und die Kalkerde in dem beim Verdampfen des Wassers sich einstellenden Niederschlage zu suchen. Bei den Salzwassern dagegen sind diese Basen aus einer besondern Quantität des Wassers zu scheiden, wobei man zugleich das Kali und Natron bestimmt.

Man concentrirt zu diesem Behuf eine bestimmte Quantität des Wassers durch's Verdampfen, wenn es sehr salzarm sein sollte, präcipitirt den Kalk aus der mit Salmiak versetzten, filtrirten Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak, filtrirt, verdampft zur Trockne, versetzt die trockene Masse mit Schwefelsäure, bringt abermals zur Trockne und verjagt durch schwaches Glühen die überschüssige Schwefelsäure. Aus der hierauf wieder in Wasser zu lösenden Masse, die aus schwefelsaurem Kali, Natron und Talkerde besteht, wird nun die Schwefelsäure durch essigsauren Baryt geschieden, wobei die Basen mit Essigsäure zusammen treten. Das Filtrat wird abermals zur Trockne gebracht und geglüht, um die essigsauren Salze in kohlensaure zu verwandeln. Die geglühte Masse enthält kohlensaures Kali, Natron, Talkerde und Baryt. Die kohlensauren Alkalien werden nun durch Wasser von den beiden kohlensau-

ren Erden entfernt. Letztere können durch Schwefelsäure wieder in schwefelsaure Salze verwandelt und die leichtlösliche schwefelsaure Talkerde vom unlöslichen schwefelsauren Baryt entfernt und weiter bestimmt werden, während die Lösung der kohlensauren Alkalien mit Salzsäure gesättigt, zur Trockne verdunstet, geglüht und gewogen wird, um das Gesammtgewicht des Chlorkaliums und Chlornatriums zu bekommen. Wird hieraus nun endlich das Kali durch Platinchlorid geschieden, so hat man dasselbe auf Chlorkalium zu berechnen und vom Gesammtgewicht der beiden Chloride zu subtrahiren, um das Gewicht des Chlornatriums zu erhalten und daraus die Menge des Natrons zu berechnen.

8) Vereinigt man die gefundenen Körper zu binären Verbindungen, so bringt man das Lithion mit Kohlensäure, das Kali mit Schwefelsäure, den Rest der Schwefelsäure mit Natron, die Talkerde und Kalkerde mit Chlor, das Natron mit Chlor und mit Kohlensäure durch Rechnung zusammen.

9) Der in 1) beim ersten Abdampfen des Wassers hinterbliebene und geglühte Rückstand, der die kohlensauren Erdsalze enthält, wird jetzt in Salpetersäure gelöst und in einem mit einer Glasplatte bedeckten Platintiegel wieder zur Trockene abgedampft. Enthält er eine Fluorverbindung, so wird das Glas mehr oder weniger angegriffen erscheinen.

Befeuchtet man hierauf die trockene Masse mit Salpetersäure und weicht sie nach einiger Zeit mit Wasser auf, so hinterbleibt Kieselerde, die man abfiltrirt.

10) Das Filtrat versetzt man im Ueberschusse mit reinem kohlensäurefreiem Ammoniak und filtrirt den dadurch sich einstellenden Niederschlag möglichst rasch, und gut bedeckt, ab. Er kann Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde, Phosphorsäure und etwas Talkerde enthalten, und wird nun für sich analysirt, indem man ihn in Salzsäure löst und die genannten Körper auf bekannte Weise trennt und bestimmt.

11) Durch oxalsaures Ammoniak wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem sie durch Salzsäure wieder neutralisirt worden ist, der Kalk und durch kohlensaures Kali die Talkerde geschieden.

Der Kalk ist nachher noch auf Strontia, wovon er Spuren enthalten kann, und die Talkerde auf Mangan zu prüfen.

Nach Rose (Analyt. Chemie II, 622.) werden die in dem beim Verdampfen des Wassers erhaltenen Absatze gefundenen Bestandtheile so vertheilt, dass man das Fluor als Fluorcalcium, die Kalkerde, Talkerde u. Strontianerde als einfache kohlensaure Salze anführt, obgleich sie selbst als zweifach kohlensaure Salze im Wasser gelöst waren. Aus demselben Grunde wird auch der gefundene Eisen- und Mangangehalt als Eisenoxyd und Manganoxyd angeführt, obgleich beide Metalle als zweifach kohlensaure Oxydulverbindungen im Wasser enthalten sind. Die erhaltene Thonerde ist als phosphorsaure oder schwefelsaure Thonerde, oder als Chloraluminium im Wasser enthalten.

Man kann jedoch auch die erwähnten einfach kohlensauren Verbin-

dungen sogleich als doppelt kohlensaure Salze berechnen, und so die Constitution des Mineralwassers naturgemässer überblicken.

D. Methode zur Bestimmung der Hauptbestandtheile in einer kleinen Menge von Mineralwasser.

Wenn man über eine nur geringe Quantität eines Mineralwassers zu verfügen hat, so verfährt man zur Ermittelung der Hauptbestandtheile des Wassers nach Rose (Analyt. Chemie II., 624) folgender Gestalt:

„Man versetzt eine bestimmte Menge des Mineralwassers mit etwas Salpetersäure, und bestimmt durch salpetersaure Silberoxydlösung die Menge des Chlors als Chlorsilber, darauf vermittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde die Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde. In der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssig zugesetzte Silberoxyd, und setzt hierauf, ohne vorher zu filtriren, Schwefelsäure hinzu, um die überschüssige Baryterde zu entfernen, worauf man Schwefelsilber u. schwefelsaure Baryterde gemeinschaftlich abfiltrirt. Man muss letztere gut aussüssen, damit sie nicht schwefelsaure Kalkerde enthalte. Die filtrirte Flüssigkeit sättigt man mit Ammoniak und setzt oxalsaures Ammoniak hinzu, um die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde zu fällen. Die davon getrennte Flüssigkeit wird abgedampft, die abgedampfte Masse geglüht und gewogen, nachdem sie während des Glühens mit etwas kohlensaurem Ammoniak behandelt worden ist. Sie wird in Wasser aufgelöst u. aus der Auflösung vermittelst essigsaurer Barytauflösung die Schwefelsäure präcipitirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft; die abgedampfte Masse geglüht und mit Waser behandelt, giebt kohlensaures Natron, das auf einen Gehalt an Kali untersucht werden kann. Aus dem im Wasser Ungelösten wird durch Auflösung in Schwefelwasserstoffsäure und Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure schwefelsaure Talkerde erhalten, aus welcher man den Gehalt an Talkerde berechnet. Talkerde und Natron zu schwefelsauren Salzen berechnet, müssen im Gewichte mit der geglühten Masse übereinstimmen, aus welcher man beide Bestandtheile dargestellt hat. Man berechnet aus dem Gehalte der Schwefelsäure und des Chlors die Menge des schwefelsauren Alkalis und des Chlornatriums; ist mehr von der Schwefelsäure u. vom Chlor vorhanden, als zur Sättigung des gefundenen Alkalis nothwendig ist, so ist ein Theil der Schwefelsäure mit der Talkerde verbunden, und der übrige Theil der Erden ist als doppelt kohlensaure Erde im Mineralwasser enthalten. Bei den alkalischen Brunnenwassern ist indessen der Gehalt von Schwefelsäure und von Chlor nicht hinreichend, um das gefundene Alkali zu sättigen; ein sehr grosser Theil desselben, so wie die ganze Menge der Erden, sind als doppelt kohlensaure Salze vorhanden."

E. Analyse der Schwefelwasser.

Man fällt den Schwefel des freien Schwefelhydrogens und des darin enthaltenen löslichen Schwefelmetalls durch Kupferchlorid, oxydirt

das Schwefelkupfer durch rauchende Salpetersäure zu schwefelsaurem Kupferoxyd, fällt durch ein Barytsalz die Schwefelsäure u. berechnet aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt die Menge des Schwefels.

Die übrigen Bestandtheile werden auf gewöhnliche, früher angeführte Weise bestimmt.

F. Analyse der Salzsoolen und Salzwasser.

Sie ist nicht verschieden von der gewöhnlichen Methode und gewöhnlich noch einfacher, da man hiebei keine Gasbestimmungen vorzunehmen hat. Zur Abscheidung des Jods und Broms werden die leichtlöslichen Salze angewendet, die man in der Lösung oder Mutterlauge bekömmt, wenn eine besondere, grössere Portion des Wassers abgedampft wird, um die Erden und krystallisirbareren, schwerer löslichen Salze grösstentheils zu sondern.

G. Bestimmung der organischen Bestandtheile der Mineralwasser.

Die organischen Bestandtheile der Mineralwasser bestimmt man gewöhnlich im Allgemeinen und nur in besondern Fällen einzeln. Sie können in Humus- und Huminsäure, in Geinsäure, Quellsatzsäure und Quellsäure, in Farbstoffen, Erdharz, Erdöl etc. bestehen, je nach der Beschaffenheit des Quellbassins, seiner Zu- und Abflusskanäle und der geognostischen Beschaffenheit der Umgebung.

Man bringt eine bestimmte Quantität des Wassers im Wasserbade bis zur Trockne, digerirt den trockenen nochmals feinzerriebnen Rückstand erst mit Aether, dann mit Alkohol, verdampft die geistigen Auszüge und behandelt das Hinterbliebene mit Wasser, wodurch man die in Aether und in Alkohol löslichen organischen Körper bekömmt, die aus öligen oder harzigen Substanzen bestehen können.

Kocht man den beim Abdampfen des Wassers hinterbliebenen Rückstand, oder auch den mit Aether und Alkohol behandelten mit einer schwachen Kalilösung, so lässt sich durch Essigsäure aus der abfiltrirten Flüssigkeit Humussäure und Huminsäure absondern.

Wird die vom Präcipitate getrennte Flüssigkeit mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyde so lange versetzt, als dieses noch eine braune Färbung hervorbringt, so wird quellsatzsaures Kupferoxyd gefällt, das man abfiltrirt, während aus dem Filtrate, nachdem dasselbe im Uebermass mit kohlensaurer Ammoniaklösung vermischt und bis zu 50° erwärmt worden ist, quellsaures Kupferoxyd mit kohlensaurem Kupferoxyd gemengt präcipitirt wird. Durch Schwefelwasserstoffgas kann hierauf aus diesen Präcipitaten die Quellsatzsäure, wie die Quellsäure auf bekannte Art geschieden werden.

Beide Säuren werden in reichlicherer Menge, wo sie vorkommen, in dem Präcipitate einiger Mineralwasser angetroffen, das sich in dem Quellbassin oder in den Abflusskanälen ablagert, besonders bei solchen, die einen geringen Eisengehalt haben, und wo ein gelber Eisenoxydhaltiger Absatz von gelber oder brauner Farbe, quellsaures und quellsatz-

saures Eisenoxyd, sich bildet, der durch's Kochen mit einer Kalilösung zersetzt werden kann.

H. Elementaranalyse organischer Substanzen.

Die Grundbestandtheile oder Elemente der organniches Substanzen sind Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff; doch enthalten auch viele derselben ausserdem Stickstoff.

Um ihre quantitatve Zusammensetzung aus diesen Elementen zu finden, wird eine bestimmte Gewichtsmenge der organischen Substanz, entweder für sich allein oder in einer Verbindung, wie die Umstände erheischen, z. B. eine organische Säure in Verbindung mit einem Metalloxyde, in einem schicklichen Apparate durch eine Sauerstoff ausgebende Substanz, oder auch wohl in reinem Sauerstoffgase selbst verbrannt, dergestalt, dass das Karbon der Substanz zu Kohlensäure, das Hydrogen derselben aber zu Wasser oxydirt werde, während der Stickstoff entweder gasförmig, als Stickgas sich abscheidet, oder durch besondere Behandlung mit Wasserstoff zu Ammoniak sich verdichtet. Aus den erhaltenen Gewichtsmengen der Kohlensäure und des Wassers wird sodann das Karbon und Hydrogen, aus dem Azotgase oder dem Ammoniak, das durch Platinchlorid in Platinchloridammonium verwandelt wird, aber wird der Stickstoff, und endlich durch Rechnung der Sauerstoff der in Untersuchung genommenen Substanz bestimmt.

Gay-Lussac, Berzelius, Döbereiner, Brunner, Hesse, u. m. A., in den neuesten Zeiten aber Liebig und Mitscherlich, haben die Elementaranalyse organischer Substanzen besonders geregelt und vervollkommnet. Chlorsaures Kali, Kupferoxyd, chromsaures Kali und reines Sauerstoffgas werden vorzugsweise zu diesen Elementarbestimmungen angewendet, in den meisten Fällen jedoch reines schwarzes Kupferoxyd.

Absolute Reinheit der zu analysirenden Substanz, feine Wagen und richtige Messröhren, Glühröhren von strengflüssigem Glase, Reinheit und Trockenheit des Kupferoxydes, Sorgfalt und Uebung in der Ausführung aller bei dieser Analyse vorkommenden mechanischen Operationen, die richtige Leitung des Feuers u. s. w., sind wesentliche Bedingungen zur Erlangung genauer Resultate.

Die in Liebig's Laboratorium gebräuchlichen Methoden empfehlen sich besonders durch Einfachheit, Wohlfeilheit und Genauigkeit. Sie werden daselbst mit einer überraschenden Gewandtheit und Sicherheit, wie ich persönlich durch die Freundlichkeit des Professors Liebig und seiner erfahrnen beiden Assistenten Fresenius und Will wahrzunehmen Gelegenheit gehabt habe, ausgeführt und sind in Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, sowie in einer besondern kleinen Schrift „Anleitung zur Analyse organischer Körper, Braunschweig 1837" mit einer solchen Sorgfalt und Genauigkeit beschrieben worden, dass ich das dort Gesagte wörtlich wiederholen müsste, wollte ich den Gegenstand klar und gründlich behandeln, weshalb ich hier lieber geradezu auf diese Schrift verweise. Eben so verweise ich, was die Bestimmung des Stick-

stoffs betrifft, auf eine von Varrentrapp und Will in Liebig's Annalen XXXIX. 3. mitgetheilte Methode, die auch besonders abgedruckt erschienen ist unter dem Titel: Neue Methode der Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen von F. Varrentrapp und H. Will 1841.

Für den Anfänger ist es ohnehin unerlässlich, dass er einige solcher Analysen practisch ausführen sieht, weil dabei eine Menge an sich unscheinbare Umstände berücksichtigt werden müssen, von denen gleichwohl nicht selten das Gelingen der ganzen Arbeit abhängt. Da nun in Russland, wie in Deutschland die Pharmaceuten, bevor sie zum Examen zugelassen werden, eine Universität besucht und daselbst auch analytische Chemie gehört haben müssen, und die Elementaranalyse wohl in allen chemischen Laboratorien auch practisch ausgeführt wird, so verweise ich, um die Grenzen dieses Lehrbuchs nicht allzusehr zu überschreiten, hierauf und auf die angezogenen Schriften.