Nachtrag zur chemischen Untersuchung des Mineralwassers von Schandau im Königreich Sachsen;

von

H. Wackenroder und E. Reichardt.

In der Mittheilung unserer Untersuchung des Mineralwassers von Schandau in dies. Archiv, Bd. 74, p. 24 ist bemerkt worden, dass die directe quantitative Bestimmung der Kohlensäure in dem Wasser wegen der obwaltenden Umstände unterbleiben musste. Nachdem nun die Bade-direction im Spätsommer des vorigen Jahres eine grössere Quantität des frisch geschöpften Wassers gleich an der Quelle mit Ammoniak und überschüssigem Chlorbaryum harte vermischen lassen und dann das Gemisch in einer gut verschlossenen Flasche anher sandte, so wurden wir dadurch in den Stand gesetzt, die Kohlensäure auch direct zu bestimmen. Zugleich konnte denn auch die Bestimmung des Eisens noch einmal vorgenommen werden.

Auch war es wünschenswerth, die Bestandtheile des ocherigen Absatzes kennen zu lernen, der sich zufolge brieflicher Mittheilung aus der Quelle bei ihrem Abfluss in reichlicher Menge bildet. Von diesem ocherigen Schlamm wurde ebenfalls eine hinlängliche Menge uns zugeschickt.

1. Quantitative Bestimmung der Kohlensäure, so wie auch wiederholte Bestimmung des kohlensauren Eisenoxyduls im Schandauer Mineralwasser.

Die Menge des mit überschüssigem ammoniakalischem Chlorbaryum versetzten Wassers betrug 2630,7 Grm. In dem entstandenen Niederschlage, welcher sorgfältig gesammelt wurde, musste alle Kohlensäure und auch alles in Oxyd übergegangene Eisen des Wassers enthalten sein.

Der Niederschlag wurde in einer, mit einer Chlorcalciumröhre versehenen Flasche so aufgelöst, dass der entstehende Gewichtsverlust die Menge der trocknen Kohlensäure anzeigen musste. Dieselbe betrug nun zwar weniger, als die Berechnung der früher gefundenen kohlensauren

Salze auf zweifach-kohlensaure Salze verlangte. Die Abweichung der directen Bestimmung der Kohlensäure von der Berechnung konnte jedoch die letztere nicht als unrichtig erscheinen lassen und beweist wenigstens, dass keine überschüssige und freie Kohlensäure in dem Wasser enthalten ist.

Aus der beim Zerlegen des Barytniederschlags entstandenen salzsauren Lösung konnte nun auch noch das Eisen leicht bestimmt werden. Für 1000 Grm. des Wassers wurden 0,0095 Grm. Eisenoxyd gefunden, während bei der ersten vollständigen Analyse 0,00728 Grm., also nur 0,00222 Grm. weniger erhalten worden sind. Es war daher kein genügender Grund vorhanden, die erste Bestimmung des Eisens für weniger genau zu halten und nun umzuändern.

Dagegen führte die wiederholte Untersuchung auf einen Schreib- und Rechnungsfehler in den Berechnungen der Bestandtheile des Wassers nach den gewonnenen Ergebnissen der ersten Analyse, welcher eine Berichtigung bedarf. Es muss nämlich in der Berechnung der Salze die Menge des zweifach-kohlensauren Eisenoxyduls verdoppelt werden, da aus 7550,4 Grm. des Mineralwassers 0,05500 Grm. Eisenoxyd abgeschieden wurden. Darnach ändert sich nun auch die Summe der Bestandtheile überhaupt ein wenig. Zur vollständigen und bessern Uebersicht mag eine Wiederholung der richtigen Berechnung der Salze vergönnt sein.

Das Mineralwasser von Schandau enthält:

	in 1000 Grm.	in 16 Unzen = 7680 Gran	in 20 Pfd.
Schwefelsaures Kali.....	0,00431 Grm.	0,033 Gran	0,66 Gran
Chlorkalium mit Chlornatrium.	0,00786 "	0,061 "	1,22 "
Schwefelsauren Kalk.....	0,01087 "	0,084 "	1,68 "
Zweifach-kohlens. Kalk.....	0,24913 "	1,913 "	38,26 "
" " Talkerde...	0,00832 "	0,064 "	1,28 "
" " Eisenoxydul	0,01456 "	0,112 "	2,24 "
Organische Substanz.....	0,00331 "	0,025 "	0,50 "
Kieselerde.....	0,01391 "	0,107 "	2,14 "
	0,31227 Grm.	2,399 Gran	47,98 Gran.

II. Untersuchung des ocherigen Absatzes aus dem Schandauer Mineralwasser.

A. Qualitative Untersuchung. — Da der übersendete Schlamm der Quelle noch feucht war, so wurde derselbe zuvörderst bei 100° C. ausgetrocknet und zu einem gleichförmigen Pulver zerrieben. Das Pulver hatte eine dunkel-braunrothe Farbe und zeigte eingemengte Holzsplinter und Pflanzenreste, die so viel als thunlich durch Auslesen entfernt wurden. Eine ziemliche Beimengung von Sand liess sich beim Anfühlen leicht erkennen. In der Hitze wurde aus dem Ocher nicht bloss Wasser, sondern auch in Folge der Zerstörung der organischen Stoffe brenzliches Oel entwickelt.

Der Ocher gab beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure anfänglich ein wenig Kohlensäure aus und löste sich dann in der Hitze mit Hinterlassung von Sand, eisenhaltiger kieselsaurer Alaunerde (Thon) und organischen Stoffen auf.

In der gelben Lösung wurden neben Eisenchlorid auch ein wenig Eisenchlorür und Calciumchlorid, so wie Spuren von Manganchlorür und Aluminiumchlorid nachgewiesen. Von den aus sauren Lösungen fällbaren Metallen konnte keins in den hier benutzten Proben entdeckt werden.

Ausser der geringen Menge von Kohlensäure fand sich noch eine Spur Schwefelsäure vor und mittelst des im vorliegenden Falle gut anwendbaren molybdänsauren Ammoniaks auch eine Spur Phosphorsäure.

B. Quantitative Analyse.

a) 4,042 des trocknen Eisenothers wurden mit concentrirter Salzsäure mässig gekocht, die Lösung verdünnt und filtrirt. Nachdem sie in der Wärme mit kohlensaurem Natron fast gesättigt worden, wurde die gehörige Menge von reinem essigsaurem Natron hinzugefügt und die Flüssigkeit aufgeköcht. Dadurch wurde aber, wie überall bei gehöriger Verdünnung und bei Gegenwart einer hinlänglichen Menge von Chlornatrium eine vollständige Scheidung des Eisenoxyds vom Eisenoxydul bewirkt. Das durch

möglichst beschleunigte Filtration getrennte, ausgewaschene und geglühete Eisenoxyd wog 0,934 Grm.

Da aber in demselben auch die bereits nachgewiesene Phosphorsäure und Alaunerde enthalten sein mussten, so wurde das Eisenoxyd wieder in concentrirter Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit überschüssigem reinem Aetznatron gekocht und das Eisenoxyd von der Flüssigkeit getrennt. Letztere gab beim Vermischen und Erhitzen mit überschüssiger Salmiaklösung einen weissen Niederschlag, der nach dem Glühen 0,049 Grm. wog. In der abfiltrirten Flüssigkeit konnte kaum noch eine Spur von Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak entdeckt werden. Mithin durfte der durch Salmiak bewirkte Niederschlag als neutrale phosphorsaure Alaunerde ($= \text{Al}^2\text{O}^3 + \text{PO}^3$) angesehen und berechnet werden.

Der durch essigsaures Natron erhaltene Niederschlag bestand daher aus: 0,885 Grm. Eisenoxyd, 0,020 Grm. Alaunerde und 0,029 Grm. Phosphorsäure.

b) Die abgesonderte, nur noch Eisenchlorür enthaltende Flüssigkeit wurde erst mit überschüssiger Salzsäure versetzt, dann mit ein wenig chlorsaurem Kali erhitzt und nun abermals mit essigsaurem Natron gekocht. Hierbei wurden aufs neue 0,403 Grm. Eisenoxyd im geglüheten Zustande erhalten, welche 0,092 Grm. Eisenoxydul entsprechen.

c) Die nun ganz eisenfreie Lösung wurde in der Hitze mit kohlensaurem Natron zersetzt. Der Niederschlag gab nach dem Glühen und Auflösen in stark verdünnter kalter Salpetersäure 0,004 Grm. Manganoxydoxydul, das beim Schmelzen mit Soda auf Platinblech mangansaures Natron bildete.

d) Aus der salpetersäuren Lösung wurde der Kalk als oxalsaurer Kalk gefällt, der beim Glühen 0,403 Grm. kohlensaurer Kalk hinterliess, entsprechend 0,058 Grm. reinem Kalk.

e) Endlich wurde aus der wieder angesäuerten Flüssigkeit unter c) und aus der übriggebliebenen Flüssigkeit unter d), nachdem beide vermischt worden, die Talkerde

durch phosphorsaures Natron mit Ammoniak abgeschieden. Ihre Menge betrug aber so wenig, dass eine quantitative Bestimmung derselben unthunlich erschien.

f) Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde eine neue Lösung des Ochers in Salzsäure mit Chlorbaryum versetzt. Die Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts auf 4,042 Grm. Ocher berechnet, betrug 0,015 Grm. Die darin enthaltene Schwefelsäure ist = 0,005 Grm.

g) Um die wenngleich unwesentlichen und zufällig vorhandenen organischen Stoffe quantitativ zu bestimmen, wurde der in der Salzsäure unlösliche, bei 400° C. lange ausgetrocknete sandige Rückstand = 2,744 Grm. an der Luft geglühet. Der Gewichtsabgang betrug 0,178 Grm. und zeigte die verbrennlichen Theile an, während 2,566 Gramm Sandkörner nebst ein wenig eines unlöslichen eisenhaltigen Alaunerdesilicates hinterblieben.

h) Die Menge des Wassers in dem Ocher wurde als Gewichtsverlust am Ganzen bestimmt, was hier völlig genügend erschien.

i) Da in den Absätzen der Stahlwässer gewöhnlich Spuren von Metallen vorkommen, die aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff fällbar sind, so wurden aufs neue 22,419 Grm. des ocherigen Absatzes mit concentrirter Salzsäure nebst etwas chlorsaurem Kali gekocht und die gehörig verdünnte und filtrirte Lösung mit schwefligsaurem Gas so lange behandelt, bis alles Eisenchlorid zu Chlorür reducirt worden. Nach dem Verkochen der überschüssigen schwefligen Säure wurde Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet und der entstandene braune Niederschlag nach 24 Stunden abgesondert. Zur grösseren Sicherheit wurde durch die nunmehr stark verdünnte Flüssigkeit noch einmal Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet und auch hier noch ein sehr geringer Niederschlag erhalten.

Beide Filtra wurden jedes für sich mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, der Auszug in einer Porcellanschale verdampft und der Rückstand mit concentrirter Salpetersäure und zuletzt mit etwas concentrirter Schwefelsäure zur Entfernung der Salpetersäure erhitzt. Durch Ausspülen

der Schale mit Wasser wurde eine Flüssigkeit erhalten, die im Marsh'schen Apparat mit vorher geprüfem Zink und geprüfter Schwefelsäure unzweifelhafte, in Salzsäure unlösliche, in unterchlorigsaurem Natron leicht lösliche Arsenflecken auf Porcellan ergab. Indessen waren diese Flecken nur gering und daher ist der Arsengehalt des Ochers nur ganz unbedeutend.

Die mit Ammoniak ausgezogenen Filtra wurden jedes für sich verbrannt. Die Asche des ersten Filtrums gab nach dem Glühen mit Soda vor dem Löthrohr auf der Kohle beim Schlämmen in der Achatreibschale deutlich wahrnehmbare*Flittern von metallischem Kupfer. Aus der Asche des zweiten Filtrums konnten Spuren von metallischem Blei auf gleiche Weise abgeschieden werden. Da durch die hineingeleitete schweflige Säure schwefelsaures Bleioxyd entstehen musste, so erklärt sich wohl daraus, dass die höchst unbedeutende Menge von Blei erst später aus der stark verdünnten Flüssigkeit durch den Schwefelwasserstoff abgeschieden wurde.

Dieser Untersuchung zufolge enthalten 400 Theile des ganz trocknen Quellschlammes von Schandau folgende Substanzen:

Gefunden :		Auf Salze berechnet :	
Eisenoxyd	21,895	Eisenoxydoxydul ($\text{FeO} + \text{Fe}^2\text{O}^3$)	7,323
Eisenoxydul	2,276	Eisenoxyd	16,848
Alaunerde	0,495	Alaunerde	0,495
Manganoxydoxydul	0,099	Manganoxydoxydul (Mn^2O^4)...	0,099
Kalk	1,435	Phosphors. Kalk ($3\text{CaO}, \text{PO}^5$) ..	1,559
Talkerde	Spuren	Schwefels. Kalk ($\text{CaO} \pm \text{SO}^3$) ..	0,198
Phosphorsäure	0,717	Kohlens. Kalk	0,915
Schwefelsäure	0,124	Talkerde	} Spuren
Kupferoxyd	} Spuren	Kupferoxyd	
Bleioxyd		Bleioxyd	
Arsenige Säure		Arsenige Säure	
Sand mit unlösl. Silicat	63,483	Sand und unlösl. Silicat	63,483
Organ. Substanzen	4,404	Organische Substanzen	4,404
Wasser	5,072	Wasser	4,676
<hr/>		<hr/>	
100,000		100,000