Bei den Analysen von Langenschwalbach, Steben und Driburg a) ist nicht angegeben, ob die Berechnung auf doppelt-kohlensaure Salze ausgeführt ist. Die Kohlensäurebestimmungen der beiden Driburger Analysen stimmen nach den Cubikzollen nahe überein, indem Varrentrapp 51,6 C.Z., Witting 50,5 C.Z. angeben. Die Differenzen der beiden hier deshalb zusammengestellten Analysen des Driburger Wassers sind zu bedeutend, um bei Varrentrapp einfach-kohlensaure Salze annehmen zu dürfen, wenn Witting's Analyse als Maassstab, z. B. des Eisengehaltes, dienen soll und umgekehrt.

Untersuchung des Eisenockers des Eisensäuerlings zu Liebenstein;

von

Dr. E. Reichardt in Jena.

Die so eben beschriebene Quelle, welche zu Trink- und Badekuren gebraucht wird, ist so gefasst, dass das überflüssige Wasser in einen wenige Schritte entfernten, in den unteren Räumen des Badehauses sich befindenden Brunnenschacht fliesst, um hier, mit möglichst geringem Verluste an werthvollen Bestandtheilen, zu den Bädern verwendet zu werden.

An den Wandungen dieses Schachtes setzt sich allmählig eine Kruste Eisenocker ab, dessen nähere Untersuchung jetzt nothwendig zu der Beurtheilung aller Quellen gehört.

Bei der obigen Füllung des Wassers wurde deshalb auch eine Parthie solchen Ockers gesammelt und den zu untersuchenden Gegenständen beigelegt.

Der erst schlammige Absatz gab lufttrocken ein ziemlich feines Pulver und besass dann ganz und gar das Ansehen des Eisenoxydhydrats. Beimengungen von organischen Substanzen etc. waren kaum wahrzunehmen.

Qualitative Prüfung.

Dieselbe beschränkte sich auf die Nachweisung des Eisenoxyds und Oxyduls, von welchem letzteren sehr wenig da sein kann, des Kalkes, der Talkerde, Mangans, Thonerde, der Schwefel- und Kohlensäure, letztere erkannt durch die Gasentwicklung bei dem Uebergiessen des Oockers mit Chlorwasserstoffsäure.

Quantitative Analyse.

I. Bestimmung der gewöhnlichen Bestandtheile.

Hier wurde zuerst durch Trocknen bei 110° C. das Wasser ermittelt, dann der Rückstand mit concentrirter Salzsäure gekocht, vorsichtig zur Scheidung der Kieselsäure zur Trockne verdunstet und der Rückstand wieder mit verdünnter Salzsäure behandelt. In dem Filtrate wurden dann Eisenoxyd und Oxydul, Thonerde, Mangan, Kalk, Talkerde und Schwefelsäure bestimmt, in dem Ungelösten verbrennliche Substanz von in Kali löslicher Kieselerde und Sand, thonigen Theilen, geschieden. Das Eisenoxyd und Oxydul wurden durch vorsichtiges Fällen mit kohlensaurem Natron aus sehr verdünnter saurer Lösung getrennt, dann das Mangan durch unterchlorigsaures Natron gefällt und hierauf das Eisenoxydul durch Aetzammoniak als Oxyd abgeschieden.

Auf 100 Theile des lufttrocknen Oockers berechnet, ergab diese Untersuchung:

	I.	II.
Wasser (bei 110° C. entweichend)....	17,241	
Eisenoxyd	56,074	55,051
Eisenoxydul	1,650	
Manganoxydoxydul	0,073	
Thonerde	0,684	
Kalk	0,408	
Talkerde	1,787	
Schwefelsäure	0,312	
Lösliche Kieselsäure	2,939	1,649
Verbrennliche Substanz	0,320	0,223
Sand	12,513	10,103
	<hr/> 94,001.	

Baryt und Strontian waren weder in der Lösung noch im Rückstand vorhanden.

II. Bestimmung der seltneren Bestandtheile.

Der fast allgemein und mit Recht eingeführte Gebrauch der Untersuchung auf Arsen und anderer Metalle Gehalt ist, die qualitative Prüfung zugleich mit einer möglichst genauen quantitativen Bestimmung zu vereinigen. Es dürfen nie kleine Mengen zu solcher Analyse verwendet werden und wurden deshalb hier 30,112 Grm. Ocker der Untersuchung unterworfen.

Dieselben wurden mit concentrirter Salz- und Salpetersäure gekocht und zur Abscheidung der Kieselsäure wie früher zur Trockne verdunstet, der Rückstand wieder in Chlorwasserstoffsäure aufgenommen.

In diese erwärmte Lösung wurde zur Reduction des Eisenoxyds so lange schweflige Säure eingeleitet, bis ein bedeutender Ueberschuss sich zeigte, welcher auch nach mehrstündigem Stehen blieb und dann durch erneutes Erhitzen entfernt wurde. Hierauf wurde sogleich in die noch warme Lösung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, bis zum starken Vorwalten, die so gesättigte Flüssigkeit 24 Stunden der Ruhe überlassen, der entstandene reichliche Niederschlag, welcher ganz das Ansehen des Schwefelarsens besass, getrocknet und die Behandlung mit Schwefelwasserstoff etc. so oft wiederholt, bis eine weitere Reaction desselben nicht mehr eintrat.

Das letzte Filtrat wurde dann vorsichtig mit Aetzammoniak neutralisirt bis zur Abscheidung von schwarzem Schwefeleisen, welches nach längerem Stehen geschieden und nach dem Lösen in Säure, Oxydiren etc. auf Kobalt, Nickel und Zink geprüft wurde. Erstere Metalle waren nicht vorhanden, die Nachweisung des letzteren geschah durch Fällern mittelst Schwefelwasserstoff aus alkalischer Lösung.

Die aus saurer Lösung gefällten Schwefelmetalle wurden der Reihe nach mit einer Mischung von kohlensau-

rem und ätzendem Ammoniak, mit farblosem Schwefelammonium, gelbem, hierauf mit Schwefelkalium behandelt, um so die bekannten Gruppen der Metalle zu scheiden und durch die erste Mischung das Schwefelarsen zu isoliren. Die einzelnen Metalle der Gruppen — Kupfer, Silber, Wismuth, Blei — wurden aus den Lösungen der Schwefelmetalle in concentrirten Säuren geschieden und der jeweilige Niederschlag erst gegläht und gewogen und dann qualitativ besonders durch das Löthrohr genau erwiesen. Dass die sehr geringe Menge dieser Metalle hier nicht auf absolute Genauigkeit hinsichtlich der angegebenen Quantitäten Anspruch machen kann, versteht sich von selbst, qualitativ ist aber mit äusserster Sorgfalt und Genauigkeit jedes einzelne festgestellt worden.

Auf 100 Theile des lufttrocknen Ockers berechnet wurden gefunden:

	I.	II.
Schwefelarsen — AsS_3	0,5712 Grm.	0,5118 Grm.
Schwefelantimon — SbS_3	0,0132 "	
Schwefelkupfer — CuS	0,00996 "	
Schwefelwismuth — Bi_2S_3	0,0033 "	
Chlorsilber — AgCl	0,00996 "	
Schwefelsaures Bleioxyd — PbO, SO_3	0,0264 "	
Zinkoxyd — ZnO	0,0166 "	

Kobalt, Nickel, Quecksilber und Zinn waren nicht zugegen.

Um zu erfahren, in welchem Zustande das Arsen sich vorhanden befinde, wurde eine zweite, nicht geringe Portion des Ockers nach der zuerst von Bouquet vorgeschlagenen und von mir etwas veränderten Methode *) durch Behandeln mit Aetzammoniak etc. geprüft und nur Arsensäure (AsO_5) gefunden.

Eine dritte Portion des Ockers (18,366 Grm.) wurde mit überschüssiger reiner Natronlauge längere Zeit (mehrere Stunden) gekocht und dann die stark alkalische Lösung

*) Chemische Untersuchung des Eisenockers der Eulenhöfer Quelle zu Ronneburg. Archiv der Pharmacie, 1855. Bd. LXXXIV. S. 26 ff.

filtrirt. Sie war fast gar nicht gefärbt, was die schon oben in der Analyse der gewöhnlichen Bestandtheile angegebene, auffallend geringe Menge (0,2 bis 0,3 Procent) organischer Substanzen bestätigt. Um etwa gelöstes Bleioxyd zu fällen, wurde die Natronlösung mit reiner Schwefelsäure angesäuert. Nach längerem Stehen schied sich erst ein wenig bräunlich gefärbter Niederschlag aus, welcher aus sehr wenig verbrennlicher Substanz (Humin-säure) und in der That dem schon früher erwiesenen Blei (schwefelsaurem Bleioxyd) bestand.

Das saure Filtrat gab bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas erst nach circa $\frac{1}{2}$ Stunde eine Reaction, zuerst der Färbung nach nur Schwefel, dann das charakteristisch gefärbte Schwefelarsen. Die Menge des letzteren ist zur Bestimmung des ersten Resultates schon oben unter II. mit 0,5118 Grm. angegeben.

Das Arsen ist demnach hier nur als Arsensäure (AsO_5) zugegen, was mit der äusserst geringen Menge organischer Substanz auch völlig im Einklange steht.

Im Eisenerz der Ronneburger Quelle fand ich arsenige Säure (AsO_3), die Quantität der dort vorhandenen, zunächst reducirend wirkenden organischen Substanzen beträgt aber auch circa 3 Procent.

Das vom Schwefelarsen befreite, noch überschüssigen Schwefelwasserstoff enthaltende Filtrat wurde durch Erwärmen von letzterem befreit, mit Ammoniak alkalisch gemacht, wodurch sich gallertartige Kieselsäure abschied und hierauf mit ammoniakalischen Chlormagnesium versetzt, um auf Phosphorsäure zu prüfen, jedoch nur eine Spur der krystallinischen Abscheidung erhalten.

Wird das gefundene Schwefelarsen auf die nachgewiesene Arsensäure berechnet und die anderen Metalle als Oxyde aufgeführt, so sind die Bestandtheile des luft-trocknen Ockers folgende:

100 Theile enthalten:

Wasser (bei 110° C. entweichend) ...	17,241
Eisenoxyd	56,074
Eisenoxydul	1,650
Thonerde	0,684
Manganoxydoxydul	0,073
Kalk	0,408
Talkerde	1,787
Arsensäure	0,533
Schwefelsäure	0,312
Phosphorsäure	Spuren
Silberoxyd	0,008
Wismuthoxyd	0,003
Bleioxyd	0,025
Kupferoxyd	0,008
Antimonoxyd	0,011
Zinkoxyd	0,017
Lösliche Kieselsäure	2,939
Organische Substanz	0,320
Sand	12,513
	<hr/> 94,606.

oder auf Salze berechnet:

Wasser	17,241
Eisenoxyd	55,703
Eisenoxydul	1,650
Thonerde	0,684
Schwefelsauren Kalk	0,530
Kohlensauren Kalk	0,337
Kohlensaure Talkerde	3,433
Arsensaures Eisenoxyd	0,905
Manganoxydoxydul	0,073
Silberoxyd	0,008
Wismuthoxyd	0,003
Bleioxyd	0,025
Kupferoxyd	0,008
Antimonoxyd	0,011
Zinkoxyd	0,017
Lösliche Kieselsäure	2,939
Organische Substanz	0,320
Sand	12,513
Chemisch gebund. Wasser u. Verlust	3,600
	<hr/> 100,000.

Zu besserem Vergleiche mit den Analysen ähnlicher Quellenablagerungen mag hier eine Zusammenstellung folgen.

I. Liebensteiner Ocker.

II. Ocker des Pyrmonter Trinkbrunnens. (*Chemische Untersuchung der Pyrmonter Eisensäuerlinge, von Wiggers. S. 38.*)

III. Ocker der Ronneburger Eulenhöfer Quelle. (*Chemische Untersuchung des Eisenoockers der Eulenhöfer Quelle, von E. Reichardt, sonst wie oben.*)

IV. Ocker der Quelle von Driburg. (*H. Ludwig, Archiv der Pharm. Bd. LI. p. 145.*)

V. und VI. Bade- (V.) und Trinkquelle (VI.) von Alexisbad am Harz. (*Rammelsberg, Poggend. Annal. LXXII. p. 571.*)

VII. Ocker des Soolsprúdels von Nauheim. (*Ewald, Jahresber. der Wetterauischen Gesellsch. 1846/47. S. 77. — Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1847 u. 48. S. 1012.*)

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Eisenoxyd. . . .	56,074	22,244	52,907	57,303	65,30	53,88	49,86
Eisenoxydul. .	1,650	1,841	6,619	—	—	1,68	—
Manganoxyd- oxydul.	0,073	0,453	0,072	—	0,76	6,95	0,40
Thonerde . . .	0,684	0,532	Spuren	—	—	—	—
Arsenige Säure	—	0,201	1,333	0,063	—	—	—
Arsensäure. . .	0,533	—	—	—	—	—	—
Arsen.	—	—	—	—	0,958	0,025	—
Kalk	—	—	—	6,683	0,15	0,40	—
Magnesia . . .	—	—	—	—	0,04	0,12	—
Kohlens. Kalk	0,337	5,021	4,345	—	—	—	20,81
Kohlens. Talk- erde	3,433	1,253	0,447	—	—	—	—
Phosphors. Kalk	—	0,015	—	—	—	—	—
Schwefels. Kalk	0,530	1,391	—	—	—	—	—
Schwefelsäurer Strontian. . .	—	0,012	—	—	—	—	—
Chlornatrium etc.	—	—	—	—	—	—	2,59
Humussubstanz	0,320	0,257	2,719	0,542	26,33	23,93	—
Kupfer.	—	—	—	—	0,017	—	—
Kupferoxyd. . .	0,008	0,0016	—	—	—	—	—
Bleioxyd. . . .	0,025	0,0012	0,026	—	—	—	—
Silberoxyd. . .	0,008	—	0,030	—	—	—	—
Wismuthoxyd	0,003	0,0005	—	—	—	—	—
Antimonoxyd	0,011	—	Spuren	—	—	—	—
Zinn	—	—	—	—	0,003	0,001	—

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Antimon und Zinnoxyd ..	—	Spuren	—	—	—	—	—
Zinkoxyd ...	0,017	—	—	—	—	—	—
Fluorcalcium	—	Spuren	—	—	—	—	—
Schwefelsäure	—	—	Spuren	0,548	—	—	—
Kohlensäure	—	—	—	—	—	1,36	—
Lösliche Kie- selsäure ..	2,939	5,144	18,390	—	0,43	6,91	2,81
Sand	12,513	—		5,388	6,02	6,71	—
Sand u. Thon	—	54,823	—	—	—	—	—
Wasser (bei 100° C.) ...	17,241	—	13,112	23,333	—	—	23,53
Chemisch geb. Wasser und Verlust ...	3,616	6,833		6,145	—	—	—

Der Ocker von Pyrmont war, wie die Analyse deutlich zeigt, sehr stark mit Sand und Thon verunreinigt.

Der Arsengehalt des Ockers der Bade- und Trinkquelle von Alexisbad wurde noch zwei Mal von Bley und Diesel bestimmt. (*Archiv der Pharm. Bd. 82. S. 129.*) und in 100 Theilen gefunden:

1847 — 1855.

Badequelle 0,9215 — 1,6476 arseniger Säure = AsO_3 .

Trinkquelle 0,1125 — 0,1125.

Wie am Eingang dieser Untersuchung erwähnt, fanden v. Liebig und H. Ludwig (*vergl. diese Zeitschrift, Bd. 51. S. 148*) zuerst im Ocker von Liebenstein Arsen und zwar leitete den letzteren die oben citirte Analyse des Driburger Ockers auf diese Prüfung.

Wegen sehr wenig Materials beschränkte sich Ludwig damals vorzüglich auf die Arsenbestimmung und fand darin 0,7612 Procent Schwefelarsen. Die hier erhaltenen Resultate lieferten nur 0,5118 — 0,5712 Procent Schwefelarsen. Bezieht sich jedoch die Zahl Ludwig's auf wasserleeren Ocker, so dürfte die Uebereinstimmung nahe liegen, obgleich auch Bley in seinen Untersuchungen zu der Ansicht kam, dass der Arsengehalt des Driburger Ockers variire.

Ludwig fand in dem Schwefelarsen noch zinnähn-

liche dehnbare Blättchen. Trotz der reichlichen Anzahl anderer Metalloxyde fand sich hier kein Zinn vor. Die Untersuchung darauf geschah mit grosser Sorgfalt, aber vergebens. Das erhaltene Schwefelarsen war rein und Zinn in den weiteren Abscheidungen nicht vorhanden.

Bei der zweiten Untersuchung auf die nähere Nachweisung des Arsens wurde in der alkalischen Flüssigkeit gleichfalls auf Zinn geprüft, jedoch ebenso vergeblich. Da Ludwig nur die Schwefelmetalle selbst als Schwefelarsen bestimmt hatte, ohne, wegen des wenigen Materials, in eine weitere Trennung derselben einzugehen und die Zinnplättchen durch die bekannte charakteristische Dehnbarkeit erkannte, so liegt es nahe, dass hier vielleicht das fast gleich sich verhaltende Blei, welches auf beiden Wegen in nicht unerheblicher Menge von mir gefunden wurde, getäuscht habe. Die Menge, welche Ludwig damals erhielt, war zu gering zu weiteren Versuchen und Beweisen.

Bei der übersichtlichen Zusammenstellung der Ockeranalysen ergibt sich als sicheres Resultat, dass der Ocker der Liebensteiner Eisenquelle zu den arsenreichen gehört und dass besonders seine Reinheit von anderen Stoffen, wie auch bei dem Wasser selbst nachgewiesen, ihn für die medicinische Anwendung, wie sie an Ort und Stelle geschieht, sehr empfehlenswerth macht.

Auffallend ist die geringe Menge von Mangan und, im Vergleiche mit dem Reichthum des Wassers, die Armuth an löslicher Kieselsäure. Beides findet aber in den Beobachtungen dieser Analyse vollständig Erklärung, indem das Mangan, gleichwie die Kieselsäure, durch den Ueberschuss der Kohlensäure länger in Lösung bleiben, als das Eisensalz. Das aus dem Wasser sich allmählig, aber zuerst abscheidende Eisenoxyd war bei näherer Untersuchung völlig Mangan- und Kieselerde-frei.

Der Gypsgehalt ist gleich, wie bei dem Wasser selbst, sehr unbedeutend.

Um dem neuen deutschen Gewichte Rechnung zu

tragen, möge zum Schluss noch die Umrechnung auf dieses mitgetheilt werden.

Ein deutsches Pfund = 30,000 Korn des Ockers der Liebensteiner Eisenquelle enthält:

Wasser	5172,3 Korn
Eisenoxyd.....	16710,9 "
Eisenoxydul	495,0 "
Thonerde	205,2 "
Schwefelsauren Kalk.....	159,0 "
Kohlensauren Kalk	101,1 "
Kohlensaure Kalkerde	1029,9 "
Arsensaures Eisenoxyd.....	271,5 "
Manganoxydoxydul	21,9 "
Silberoxyd	2,4 "
Wismuthoxyd	0,9 "
Bleioxyd.....	7,5 "
Kupferoxyd	2,4 "
Antimonoxyd.....	3,3 "
Zinkoxyd.....	5,1 "
Lösliche Kieselsäure	881,7 "
Organische Substanz.....	96,0 "
Sand.....	3753,9 "
Chemisch geb. Wasser u. Verlust..	1080,0 "
	<hr/> 30000,0 Korn.

Ueber zinkhaltiges Eisenoxyd;

von

Dr. X. Landerer in Athen.

Ueber eisenoxydhaltiges Zinkoxyd ist schon Vieles in den Journalen gesprochen worden, und es ist in der That eine Seltenheit, dass man ganz reines Zinkoxyd erhält, indem alles im Handel vorkommende Zink eisenhaltig ist. Wird ein dem Ansehen nach vollkommen reines Zinksulfat, sei es ein selbstbereitetes oder durch den Handel bezogenes, mit Tanninlösung versetzt, so zeigt sich in den meisten Fällen eine purpurrothe oder auch bläuliche Färbung zum Zeichen der Gegenwart von Spuren des Eisenoxyduls. Wird nun diese Lösung nicht auf die bekannte Weise zuerst mit Chlor behandelt, um das