sammengesetzt. In den hier beschriebenen Versuchen wird dagegen durch das kohlensaure Natron entweder nur Kalk und kein kohlensaurer Baryt, oder ein Atom kohlensaurer Kalk mit ein und einem halben Atom kohlensaurem Baryt, oder ein Atom kohlensaurer Kalk mit zwei Atomen kohlensaurem Baryt gefällt. In meinen früheren Arbeiten über Verwandtschaft, wo ich Kohlensäurewasser auf eine Lösung von Baryt- und Kalkhydrat einwirken liefs, standen die Mengen der gefällten Carbonate in keiner einfachen stöchiometrischen Beziehung zu einander. Meine Versuchsmethode giebt aber im Sinne des Bunsen'schen Gesetzes nur dann scharfe Resultate, wenn das Fällungsmittel vielmal verdünnter als die zu fällende Flüssigkeit und nur soviel davon genommen wird, dafs das Gewichtsverhältnifs der Bestandtheile der Versuchslösung nicht wesentlich geändert wird. Die Schwerlöslichkeit des Baryt- und Kalkhydrats in Wasser erlaubte es nicht, diese Bedingungen scharf einzuhalten, und daher weichen die dort gefundenen Resultate mehr oder weniger von Bunsen's Gesetze ab.

Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Langenbrücken im Großherzogthum Baden; von *F. Wandesleben*.

(Von Hrn. Prof. Weltzien mitgetheilt.)

Aus dem Liasschieferlager, das, reichlich Schwefelkies und Bitumen enthaltend, in dem den Uebergang vom Schwarzwald zum Odenwald bildenden Hügelland, zwischen Bruchsal und Wiesloch östlich der Bergstrafse entlang sich erstreckt, kommen an verschiedenen Stellen kalte Schwefelquellen zu Tage, unter denen an Menge des hervorquellenden Wassers,

wie auch an Gehalt der heilkräftigen Stoffe, diejenigen die ausgezeichnetsten sind, welche südöstlich von Langenbrücken hervortreten und die Badeanstalt speisen.

Die Quellen waren seit lange bekannt, und der Besuch derselben, ihres auffallenden Erfolges in verschiedenen Krankheiten wegen, stets ein sehr frequenter.

Die Badanlagen selbst liegen in einem von Ost nach West gerichteten Thalgrunde, und sind umgeben von angenehmen Gartenanlagen und Spaziergängen; dabei sind die klimatischen Verhältnisse die günstigsten, die Temperatur ist regelmäsig milde, nicht geneigt zu schnellem Wechseln. Von 14 im Bereiche der Badanstalt etwa 100 Schritte von einander entfernt entspringenden Schwefelquellen sind die drei wichtigsten :

Der Kurbrunnen, von welchem fast nur allein getrunken wird, und dessen Wasser zu nachstehender Analyse diene; die Gasquelle, welche das Wasser zu Schwefelwasserstoff-Einathmungen liefert, und die Springquelle, der erste artesische Brunnen im Badischen, 120 Fufs tief, dessen Wasser hauptsächlich zur Bereitung der Bäder benutzt wird.

Eine chemische Untersuchung des Kurbrunnens wurde bereits vor einem Vierteljahrhundert von Geiger vorgenommen und veröffentlicht; da aber seit jener Zeit mancherlei Veränderungen, namentlich zweckmäsigere Fassungen der Quelle vorgekommen sind, so war eine neue Analyse Bedürfnis, und wurde vielfach gewünscht.

Mein verehrter Lehrer, Herr Prof. Dr. Weltzien, hatte die Güte, mir die Ausführung einer solchen zu übertragen, und folgen nachstehend die gefundenen Resultate, die theils in dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule in Karlsruhe, theils an der Quelle selbst erhalten wurden.

Das Schwefelwasser des Kurbrunnens hatte am 10. und 11. April d. J. eine constante Temperatur von $+ 8^{\circ},5$ C. bei

zwischen $+ 5^{\circ}$ bis 10° schwankender Lufttemperatur. Das spec. Gewicht des Wassers beträgt 1,00152 bei 14° C.

Das Wasser ist frisch von der Quelle genommen krystallhell, perlend; an der Luft stehend wird es trübe, milchig von sich abscheidendem Schwefel; es reagirt seiner freien Kohlensäure wegen schwach sauer.

Seine hervorragendste Eigenschaft ist der starke Geruch nach Schwefelwasserstoff, dessen Daseyn unstreitig durch die Einwirkung des Bitumens auf den Schwefelkies bedingt wird. Bei der qualitativen Untersuchung ergaben sich folgende Bestandtheile :

Kali, Natron, Magnesia, Thonerde, Eisen, Mangan (Spuren), Hydrothionsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure, Kieselsäure, Chlor.

Quantitative Analyse.

Bestimmung des Gesamtquantums der fixen Bestandtheile.

— Eine bestimmte Quantität Wasser wurde in einer tarirten Platinschale über dem Wasserbade zur Trockne verdampft, und beträgt die Menge der fixen Bestandtheile in einem Liter Wasser = 0,540 Grm.

Der Gang der quantitativen Analyse zerfiel im Allgemeinen in die Bestimmung des durch Kochen einer bestimmten Quantität Wasser entstehenden Niederschlags, so wie der in der abfiltrirten Flüssigkeit enthaltenen Bestandtheile :

12 Liter Wasser von dem Kurbrunnen wurden bis auf ein Minimum vorsichtig abgedampft, auf ein gewogenes Filter gebracht, der Niederschlag mit ausgekochtem destillirtem Wasser ausgewaschen, und im Luftbade bei 125° C. getrocknet; er betrug 4,634 Grm.

In verdünnter kalter Salzsäure gelöst, wurde der darin unlösliche $\text{CaO} + \text{SO}^3$ mit kochender Salzsäure behandelt, und dann nach einander daraus die SO^3 und der CaO nach der bekannten Methode bestimmt.

Die Menge des gefundenen $\text{CaO} + \text{SO}^3$ beträgt 0,199. In der mit etwas NO^5 versetzten Lösung ward das Fe^2O^3 mit H^3N niedergeschlagen, schnell filtrirt, in dem Filtrate unter Zusatz von Salmiak mit oxalsaurem Ammoniak die Kalkerde gefällt, so wie das davon erhaltene Filtrat mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak versetzt, um die Magnesia zu fällen.

Die erhaltenen Resultate waren :

$$\begin{aligned}\text{Fe}^2\text{O}^3 &= 0,164 & \text{Fe}^2\text{O}^3 & 0,164 \\ \text{CaO} + \text{CO}^2 &= 3,958 = \text{CaO} & 2,216 \\ 2 \text{MgO} + \text{PO}^5 &= 0,912 = \text{MgO} & 0,193.\end{aligned}$$

Im Filtrate von dem durch Kochen des Wassers ausgeschiedenen Niederschlage wurde durch Abdampfen zur Trockne die Kieselsäure erhalten. Ihr Gewicht betrug $= 0,157 \text{ SiO}^2$.

In der Lösung ward die Thonerde vorsichtig mit H^3N gefällt. Ihr Gewicht war $= 0,014 \text{ Al}^2\text{O}^3$.

Das Filtrat eingedampft und geglüht, die geglühten Alkalien gelöst, und daraus das Kali als $\text{KCl} + \text{PtCl}^2$ ausgeschieden. Die gefundenen Mengen waren :

$$\begin{aligned}\text{KO} &= 0,120 \\ \text{NaO} &= 0,239.\end{aligned}$$

Die Bestimmung der SO^3 und des Cl wurden in [besonderen Wassermengen gemacht.

$$\begin{aligned}\text{Sie betrugen :} & \quad \text{SO}^3 = 0,816 \\ & \quad \text{Cl} = 0,084.\end{aligned}$$

Als Controlle der Analyse im Ganzen wurden die fixen Bestandtheile durch Abdampfen des Wassers direct bestimmt, und die Quantität des direct gefundenen Gewichtes mit der Summe der durch vorstehende Analyse gefundenen fixen Bestandtheile verglichen.

Das Hauptmoment der Untersuchung bildete jedenfalls die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure.

Sie wurden an der Quelle selbst vorgenommen. Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wurde nach der von Dupasquier empfohlenen Methode für Sulphhydrometrie mit Jod gemacht; wonach eine weingeistige Jodlösung von bestimmtem Jodgehalte und Volumen in schwefelwasserstoffhaltiges Wasser gebracht Jodwasserstoff bildet, Schwefel ausscheidet, und ein Ueberschufs von Jodlösung leicht durch Stärkmehlekleister erkannt wird. Die Bestimmung wurde unterm 9., 10. und 11. April d. J. zu verschiedenen Tageszeiten und unter Beobachtung der Aufsentemperatur häufig wiederholt und immer constant gefunden.

Das Gewicht des Schwefelwasserstoffs beträgt in einem Liter 0,0068 Grm. = 3,598 CC. Schwefelwasserstoffgas.

Die Kohlensäurebestimmung wurde mit BaCl und H³N gemacht, der Niederschlag von BaO + CO² und BaO + SO³ geglüht, gewogen, und die früher bestimmte Menge SO³ von BaO + CO² abgezogen.

Die Kohlensäuremenge in einem Liter Wasser ist = 1,519 Grm. CO².

Bestimmung der freien Kohlensäure. — Die Gesammtmenge der Kohlensäure in 1000 Theilen Wasser beträgt 1,5190

Gebundene Kohlensäure :

1) an Kalkerde . . . 0,1217

2) an Magnesia . . . 0,0195

3) an Eisenoxydul . . . 0,0037

In Summa 0,1449

Es enthalten demnach 1000 Theile Wasser

freie Kohlensäure 1,3741.

Diese 1,3741 Gewichtstheile freie Kohlensäure entsprechen (1 Theil = 1 Grm. angenommen) bei + 8°,5 C., der Temperatur des Wassers, 724,299 Cubikcentimetern.

Zusammenstellung. — 1000 Gewichtstheile Mineralwasser enthalten :

A. Fixe Bestandtheile.

Chlor-Natrium	0,0109
Schwefelsaures Kali	0,0201
Schwefelsaures Natron	0,0317
Schwefelsauren Kalk	0,0783
Kohlensauren Kalk	0,2774
Kohlensaure Magnesia	0,0355
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0098
Thonerde	0,0012
Kieselsäure	0,0131
Manganoxydul	Spuren.

B. Flüchtige Bestandtheile.

Schwefelwasserstoff	0,0068
Freie Kohlensäure	1,3741.

Diese entsprechen in gasförmigem Zustande (1 Theil = 1 Grm. angenommen) :

Schwefelwasserstoff	3,598 CC.
Kohlensäure	724,299 CC.

Zur Bestimmung seltener vorkommender Körper in Mineralwässern wurden an der Quelle selbst gröfsere Mengen Wasser eingeengt.

Reactionen auf Jod und Brom lieferten negative Resultate, dagegen wurden zwei ebenfalls seltenere Körper nachgewiesen und auch quantitativ bestimmt.

Es sind dies Arsen und Lithion.

In einem Wasservolumen von 80 Maas bad., das auf ein Minimum eingedampft worden, wurde das Arsen als Schwefel-Arsen gefällt, in Königswasser gelöst, die Arsensäure als arsensaures Magnesia-Ammoniak gefällt, und daraus das metallische Arsen berechnet.

Es wurde gefunden $0,025 (2 \text{ MgO} + \text{AsO}_5) = 0,012 \text{ As}$. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ward mit $\text{BaO} + \text{HO}$ im Ueberschuß bei Gegenwart von freiem H^3N versetzt, der überschüssige $\text{BaO} + \text{HO}$ mit $\text{H}^4\text{NO} + \text{CO}_2$ gefällt, filtrirt, wodurch alle Körper, die nicht in die Gruppe der Alkalien gehören, entfernt wurden.

Mit HCl versetzt wurde die Lösung in einer Platinschale geglüht, um alle Ammoniaksalze zu verjagen, der geglühte Rückstand in Wasser gelöst, das KCl mit PtCl_2 als $\text{KCl} + \text{PtCl}_2$ entfernt, das überschüssige PtCl_2 mit $\text{H}^*\text{NO} + \text{CO}_2$ durch Glühen reducirt, der Rückstand mit ätherhaltigem Weingeist ausgewaschen, das darin gelöste LiCl geglüht und gewogen.

Die Menge desselben betrug : 0,330 LiCl.

Ueber die Analyse der schwer zerlegbaren Cyanverbindungen ;

von Dr. P. Bolley.

Es ist bekannt, daß viele Doppelverbindungen des Cyans, namentlich die des Cyanzinks, Cyaneisens, Cyanmangans, Cyannickels und Cyankobalts sehr schwer zu zersetzen sind. Wer je Zerlegungen solcher Körper, sey es mit concentrirter Schwefelsäure, oder Königswasser, oder durch Erhitzung bei Luftzutritt vorgenommen hat, konnte sich überzeugen, daß alle diese Methoden in Bezug auf Schnelligkeit und Leichtigkeit der Ausführung Vieles zu wünschen übrig lassen, des Vorschlags der Zersetzung mit Quecksilberoxyd nicht zu gedenken, weil dieser Methode es an auch nur annähernder Genauigkeit gebricht.

Ich habe gefunden, daß das Zersetzungsverfahren, das ich in Kürze hier angeben will, äußerst einfach, fördernd und so genau ist, als man nur immer wünschen kann. Es beruht auf dem Verhalten der Cyanmetalle zu Ammoniumoxydverbindungen in der Hitze. Der Vorgang dabei ist : daß sich Cyanammonium bildet, das sich verflüchtigt und sich dabei zum Theil zersetzt, und daß die Basen der Cyanverbindung mit der Säure der Ammoniumverbindung vereinigt zurückbleiben.

Unter den Ammoniumsalzen habe ich zuerst den Salmiak angewendet, bei demselben aber gefunden, daß er deshalb nicht ganz zweckmäßig ist, weil er die Bildung von Chloriden veranlaßt, die bei der zur Zersetzung erforderlichen Temperatur zuweilen, wenn auch nur zum kleineren Theil, selbst wieder zerfallen. Diefes ist z. B. beim Eisencyanid der Fall, wo das gebildete Eisenchlorid nicht selten beigemengtes Eisenoxyd enthält, das aus dem Chlorid durch Hitze entstanden, und