Zeitschrift: Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern
Herausgeber: Naturforschende Gesellschaft Bern
Band: - (1849)
Heft: 152-155

Artikel: Analyse der Schwefelquellen des Gurnigelbades
Autor: Fellenberg, L.R. von
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-318291

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

schwunden ist. Die Verwerfungskluft, welche diess zurückgesunkene und ohne Zweifel sehr zerrüttete Gebirge von der stehengebliebenen Felswand scheidet, setzt wahrscheinlich in geringer Entfernung von dieser nieder, und nur in sofern es gelingt, diese vorliegende Masse zu vermeiden und die Grundlage der regelmässig geschichteten Felswand zu erreichen, kann der Unternehmung die Möglichkeit eines Erfolges zugesichert werden. Aus diesen Gründen ist die Stelle für den von der Regierung beschlossenen Bohrversuch der Felswand so nahe als möglich gesetzt worden. Die Arbeit hat in diesen Tagen ihren Anfang genommen.

L. R. v. Fellenberg, Analyse der Schwefelquellen des Gurnigelbades.

Einleitung.

Es möchte wohl überflüssig erscheinen, die schon längst gebrauchten und durch die chemische Scheidekunst in ihrer Zusammensetzung erkannten Bestandtheile der Schwefelquellen des Gurnigels einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. So mögen Viele urtheilen, die mit den unausgesetzten Entwickelungen der chemischen Analyse nicht vertraut sind, und von denen ist ein solches Urtheil ganz natürlich; aber etwas auffallend ist es, wenn man es aus dem Munde von Männern vernimmt, die durch ihre Stellung und ihren gelehrten Beruf zu denen gehören, die vor Allen aus den Werth oder doch wenigstens die Zeitgemässheit solcher erneuerter Untersuchungen aner-

kennen sollten. Diese Geringschätzung solcher Bestrebungen scheint wohl hauptsächlich daher zu kommen, dass nach ihrer Meinung durch solche wiederholte Untersuchungen der Werth einer Heilquelle weder vermehrt noch vermindert wird, da er ja hauptsächlich bedingt wird durch die Art und Weise wie eine Mineralquelle zur Anwendung kommt. Kommt nun endlich noch zu solchen Vorurtheilen das Vorhandensein einer ältern Analyse, die nach dem Stande der Zerlegungskunst der Zeit ihrer Ausführung eine gründliche und genügende war, so muss sie auch heute, nach vielleicht 20 und mehr Jahren, eine solche heissen, und daher einer jeden erneuerten Untersuchung zum Voraus einen ungünstigen Empfang bereiten.

Diese und ähnliche Verhältnisse mögen nun auch mehr oder weniger in Bezug auf die Analysen der Quellen des Gurnigels obwalten. Die älteren sehr unvollkommenen Zerlegungen des Prof. Beck wurden durch die ausgezeichneten Arbeiten des Herrn Apotheker Pagenstecher verdrängt. Seit diesen letzten Analysen ist nun in der chemischen Zerlegungskunst manche Veränderung vorgekommen. Aeltere unvollkommene Bestimmungsmethoden mussten anderen, oft einfacheren, jedenfalls weit genaueren Platz machen, und daher kommt es, dass die Verhältnisse gewisser wichtiger Bestandtheile in den Mineralwassern in den neuesten Untersuchungen sich ganz anders herausstellen, als es in den älteren der Fall war.

Bedenkt man endlich, dass man heute in solchen Wassern viele Substanzen aufgefunden hat, und daher beständig auf dieselben aufmerksam ist, die man früher in den Mineralquellen nicht vermuthete, ja zum Theil gar nicht einmal kannte, so muss es nicht mehr befremden, dass die neueren Unsersuchungen mit den älteren nur in Bezug auf diejenigen Substanzen übereinstimmen, die man

in grösseren Mengen im Wasser auffindet, oder die sich durch Geruch und Geschmack von selbst zu erkennen geben. So verhält es sich nun auch zwischen den Pagenstecherscheu Analysen und meinen, welche, obgleich keine neuen Substanzen in den Wassern entdeckend, doch Verbindungen anzeigen, die zwischen der Stock- und der Schwarzbrünnliquelle bedeutendere Unterschiede feststellen, als man nach den älteren Analysen vermuthete. — In der folgenden Arbeit werde ich nur diejenigen Versuche specieller angeben, die auf die Bestimmung der Gasbestandtheile, so wie überhaupt der wichtigsten oder seltener vorkommenden Elemente der Quellen Bezug haben, so wie ich überhaupt alles dasjenige übergehen werde, was als längst bekannt das Ergebniss der Forschungen meiner Vorgänger ausmacht.

I. Untersuchung der Stockquelle.

Die Versuche, welche die Bestimmung der Gasbestandtheile des Wassers bezwecken, wurden an der Quelle selbst vorgenommen. Die Aufsammlung, weitere Behandlung und Gewichtsbestimmung der aus jenen Versuchen erhaltenen Verbindungen, so wie das Messen der aufgefangenen Gase, geschah im Laboratorium. Bei allen an den Quellen im Gurnigel ausgeführten Versuchen war mir mein Freund, Herr R. König, Apotheker, sehr behülflich, dem ich hiefür meinen gebührenden Dank ausspreche.

Die Temperatur der Stockquelle ergab sich aus folgenden Versuchen:

Den 29. Juni Abends. Lufttemp. $13^0,1/4$ R. Quelle $5^0,3/4$ R.
» 30. » Morgens. » $12^0,3/4$ R. » $5^0,1/2$ R.
» 1. Juli Mittags bei Regensturm $5^0,1/4$ R. » $5^0,1/2$ R.

Die mittlere Temperatur der Stockquelle ist also $5^0,6$ R. oder 7^0 C.

I) Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases.

Zum Abmessen des Wassers wurde aus einem Vorstosse, durch Ausziehen der Spitze und genaues Ebenschleifen der weiten Oeffnung, ein stechheberartiges Messgefäss gemacht, das mit vieler Genauigkeit ausgewogen wurde. Sein Inhalt, wenn es unten mit dem Finger und oben mit einer eben geschliffenen Glasscheibe verschlossen ist, beträgt im Mittel aus 5 sehr nahe übereinstimmenden Versuchen: für das Stockwasser = 574,31 Grm, oder 573,27 Cubikcentimeter bei 16° R.

Um nun im Stockwasser den Gehalt an Schwefelwasserstoffgas zu bestimmen, wurde dieser Stechheber an der Brunnenröhre mit Wasser gefüllt, mit der Glasscheibe verschlossen, und nun die Spitze bis auf den Boden einer weithalsigen Flasche gesenkt, in der sich eine hinreichende Menge einer Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure befand. Durch behutsames Verschieben der Glasscheibe liess man das Wasser unter der Oberfläche des Fällungsmittels in die Flasche fliessen. Nach vollständigem Ausfliessen des Wassers wurde die Spitze des Messgefässes abgespült, die Flasche fest verkorkt und ruhig hingestellt. Nach 24 Stunden hatte sich Arsensulfür mit rein gelber Farbe in leichten Flocken ausgeschieden, während die überstehende Flüssigkeit klar und farblos war. Zwei Versuche, welche hintereinander angestellt wurden, gaben folgende Resultate: 1) 0,0025 Grm. Arsensulfür; 2) 0,00225 Grm. Arsensulfür. Das Mittel aus beiden Versuchen ist 0,002375 Grm. 10000 Grm. Mineralwasser hätten 0,0413538 Grm. Schwefelarsen gegeben, die 0,01615 Grm. Schwefel oder 0,017158 Grm. Schwefelwasserstoffgas entsprechen. Die absolute Meereshöhe des Gurnigelbades wird in älteren und neueren Schriften immer zu runden 3600 Fuss

angegeben. Nach den trigonometrischen Messungen von Lüthardt (3554′) und den barometrischen von Prof. Guyot von Neuenburg (3546′), deren Zahlen nur um 8 Fuss differiren, ist die Höhe der Terrasse des Gurnigelbades 3550 Pariserfuss. Die Höhe des Stockbrunnens ist nach Malten 3850′, aber nähere Angaben über die Methode der Messung und den Namen des Beobachters fehlen. Legte man nun diese Zahl von 3850 Fuss =1250,6 Meter zum Grunde der Berechnung des mittlern, dieser Höhe entsprechenden Barometerstandes, so erhält man als Ausdruck des mittlern Atm. Druckes $=0^m,658$. Die gefundene Menge Schwefelwasserstoffgas hat bei 0^0 C. und $0^m,760$ Atm. Druck ein Volumen von 11,2 Cubikcentimeter; bei 7^0 C. und $0^m,658$ aber =13,26 Cc.

II) Bestimmung des Stickstoffgases.

Ein Kolben, dessen genau ausgewogener Inhalt 892,87 Grm. (Stockwasser) beträgt, wurde an der Brunnenröhre vollgefüllt und durch einen Kork verschlossen, durch den eine S-förmige, mit reinem Wasser gefüllte Gasleitungsröhre gesteckt war. Das Ende der Gasleitungsröhre mündete in eine Flasche, die, mit Aetzkalilauge gefüllt, in einer mit dem gleichen Reagens gefüllten Schale umgestürzt war. Der Inhalt des Kolbens wurde vorsichtig zum Kochen erhitzt und das Sieden 12 Minuten lang unterhalten, hierauf die Röhre aus der Mündung der Flasche und der Kolben vom Feuer entfernt. Nachdem das in der umgestürzten Flasche enthaltene Gas und die Sperrflüssigkeit erkaltet waren, wurde die Flasche durch einen Glaspfropf verschlossen und umgekehrt mit nasser Blase verbunden, und in solcher Stellung verpackt und bis zur Messung des in derselben aufbewahrten Gases aufgehoben. Zur Volumbestimmung des Gases wurde die Flasche in

einem grossen Gefässe voll reinen Wassers unter der Oberfläche desselben geöffnet und die Kalilauge durch reines Wasser ersetzen gelassen, und hierauf das Gas in eine graduirte Röhre gebracht und gemessen. Es betrug bei 17° C. Temperatur und 0^m,709 Atm. Druck =16 Cubikcentimeter.— Obgleich es nicht wahrscheinlich war, dass das Gas Sauerstoff enthalte, so wurde es doch auf einen Gehalt desselben geprüft, und das Gas während 24 Stunden in derselben graduirten Röhre mit blankgescheuertem Kupferblech unter Sperrung mittelst Salzsäure in Berührung gelassen. Nach dieser Zeit hatte es sich nicht verändert, woraus bestimmt die Abwesenheit von Sauerstoffgas hervorgeht. Nach anderen Gasen, wie gekohlten und wasserstoffhaltenden, wurde gar nicht gesucht, da deren Anwesenheit unwahrscheinlich ist.

Der gefundene, als reiner Stickstoff betrachtete Gasbetrag von 16 Cc. auf 10000 Grm. Mineralwasser berechnet, und auf 7° C. und 0^m,658 Druck reducirt, ergiebt 188,43 Cubikcentimeter Stickstoffgas.

III) Bestimmung des Kohlensäuregases.

Die zur Bestimmung der im Stockwasser in ziemlicher Menge enthaltenen freien Kohlensäure dienenden Versuche konnten erst den 1. Juli Mittags bei heftigem Regensturm vorgenommen werden. Da aber trotz der kalten Witterung und des in Strömen herabrauschenden Regens das Wasser der Quelle durchaus nicht verändert schien, weder in seiner Temperatur noch in seiner Menge und in seiner Durchsichtigkeit, was durch die Sorgfalt, mit welcher die Brunnleitung gegen das Eindringen von Tage- und süssen Quellwassern abgeschlossen ist, seine Erklärung findet, so wurde der durch die folgenden Versuche bestimmte Kohlensäuregehalt als der normale angenommen.

Zu diesen Versuchen diente das gleiche, stechheberartige Messgefäss, das zu der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs gedient hatte; anstatt einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure wurde ein klares Gemische von Aetzammoniak und Chlorcalcium in die Flasche gebracht, in der die Kohlensäure gebunden werden sollte, im Uebrigen aber vollkommen gleich verfahren, und nach der Präcipitation der Inhalt der wohl verschlossenen Flasche wohl umgeschüttelt, da dadurch kein Aufbrausen oder Austreiben eines Gases und ein Verspritzen zu befürchten war.

Zur Aufsammlung der Niederschläge wurde erst das Klare vermittelst eines Hebers bis auf eine dünne Schicht von Flüssigkeit abgezogen, und nun die Flasche mit frisch ausgekochtem und erkaltetem Wasser gefüllt, wohl umgeschüttelt, und nach vollständigem Klären wiederum das Klare mit dem Heber abgezogen. Die Niederschläge wurden auf Filtern gesammelt und ausgewaschen. Was von den Wänden der Flaschen nicht weggespült werden konnte, wurde durch einige Tropfen Salzsäure aufgelöst und durch kohlensaures Ammoniak gefällt und den anderen Niederschlägen zugefügt. Durch dieses Verfahren wurden in zwei Versuchen folgende Resultate erlangt:

Im 1sten: kohlensauren Kalk 0,41725 Grm.
„ 2ten: kohlensauren Kalk 0,390 „

Schon beim ersten Anblick sah man, dass diese Niederschläge nicht reiner kohlensaurer Kalk waren, sondern dass sie Sand und andere Unreinigkeiten aus der Quelle enthielten, und dass also aus ihrem Gewichte nicht auf ihren Gehalt an Kohlensäure geschlossen werden konnte. Daher wurden diese Niederschläge zusammen gemischt, und in dem von Rammelsberg angegebenen Apparate (Anfangsgründe der quantit. mineral. und metallurg. analyt.

Chemie, von Rammelsberg. Berlin 1845, pag. 179, fig. 25) durch Salpetersäure von 1,3 sp. Gew. zersetzt und die Kohlensäure ausgetrieben, und aus dem Gewichtsverluste des Apparates die Menge der Kohlensäure bestimmt. Um jedoch den Apparat leichter und sicherer zu machen, wurde die Chlorcalciumröhre durch eine andere Röhre ersetzt, die mit Bimssteinstückchen gefüllt war, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt worden waren. Aus 0,785 Grm. obiger Niederschläge wurden 0,324 Grm. Kohlensäure entwickelt, was auf 0,80725 Grm. (der Summe des in zwei Versuchen erhaltenen kohlensauren Kalkes) 0,33318 Grm. Kohlensäure entspricht *). Auf 10000 Grm. Mineralwasser kommen daher 3,90073 Grm. Kohlensäure. Berechnen wir dieses Gewicht in Gasform, so entsprechen 3,90073 Grm. Kohlensäure bei 7^0 C. und 0^m,658 Druck = 2330,36 Cubikcentimeter.

IV) Bestimmung der unterschwefligen Säure.

Das Behufs der Austreibung des Stickstoffgases im Versuch II gekochte Wasser wurde durch Vermischung mit salpersaurem Silber nach und nach weisslich trübe, und setzte endlich einen geringen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber ab. Da das gekochte Wasser auf ein Zinksalz keine Wirkung ausübt, so wurde de Schwärzung des Silberniederschlages der Gegenwart eines unterschwefligsauren Salzes zugeschrieben, und um die Totalmenge der im Stockwasser vorhandenen unterschwefligen Säure zu bestimmen, folgender Weise verfahren.

---

*) Die im Apparate zurückgebliebene salpetersaure Kalklösung war braunschwarz gefärbt, und auf dem Boden des Kolbens lagen Sandkörner. Die filtrirte Lösung mit Ammoniak übersättigt gab einen voluminösen gelblichgrauen Niederschlag, in dem Magnesia, phosphorsaurer Kalk und Eisenoxyd enthalten waren.

Eine Messflasche voll Stockwasser = 1101,1 Grm. wurde in einer geräumigen genau verschliessbaren Flasche mit einem Ueberschusse reinen, neutralen essigsauren Zinkoxydes (durch Auflösen reiner Krystalle in destillirtem Wasser erhalten) gefällt, und nun die verschlossene Flasche nach hinlänglichem Umschütteln ruhig stehen gelassen, bis sich das Schwefelzink vollständig abgesetzt und die Flüssigkeit geklärt hatte. Das Klare wurde hierauf sorgfältig abgezogen, und der Niederschlag abfiltrirt und bei wohlbedecktem Trichter schnell mit Wasser abgespült. Das klare Filtrat wurde mit hinlänglichem salpetersauren Silber versetst und nun bei verschlossener Flasche erwärmt. Es bildete sich nach und nach ein braunschwarzer Niederschlag von Schwefelsilber, der auch alles im Stockwasser vorhandene Chlor als Chlorsilber enthalten musste. Dieser Niederschlag wurde auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, nach vollständigem Auswaschen mit Wasser mit reinem Aetzammoniak übergossen, und das ammoniakalische Filtrat so wie die nachfolgenden Waschwasser besonders aufgefangen. Nach vollständigem Auswaschen des Filters erst mit ammoniakhaltigem und nachher mit reinem Wasser wurde das Filter bei 100° C. getrocknet und gewogen. Das Schwefelsilber wog 0,008 Grm., was 0,00310328 Grm. unterschwefliger Säure entspricht, und für 10000 Grm. Stockwasser 0,02818 Grm. beträgt.

V) Chlorbestimmung des Wassers.

Das im vorigen Versuche erhaltene ammoniakalische Filtrat wurde mit Salpetersäure übersättigt und nach dessen vollständiger Abscheidung das Chlorsilber auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt. Das Chlorsilber wog 0,0102 Grm., was 0,002522358 Grm.

Chlor entspricht, und auf 10000 Grm. Wasser 0,022907 Grm. Chlor ausmacht.

VI) Bestimmung der Schwefelsäure.

Vermittelst der gleichen Messflasche abgemessene Mengen Stockwassers wurden mit Salzsäure versetzt und hierauf mit Chlorbaryum gefällt. Der erhaltene schwefelsaure Baryt wog im ersten Versuche = 3,213 Grm. entsprechend 1,10425 Grm. Schwefelsäure; im zweiten Versuche = 3,245 Grm. entsprechend 1,11523 Grm. Schwefelsäure. Das Mittel aus diesen Versuchen ist = 1,1097 Grm. Schwefelsäure, was auf 10000 Grm. Wasser 10,078 Grm. Schwefelsäure entspricht.

VII) Bestimmung der Kalkerde.

Zwei Messflaschen Stockwasser wurden mit Salmiaklösung versetzt, und hierauf mit Ammoniak und Oxalsäure ausgefällt. Der gesammelte oxalsaure Kalk gab nach üblicher Behandlung folgende Resultate.

Beim ersten Versuche:

1,452 Grm. kohlensaure Kalkerde = 0.798 Grm. Kalkerde.

Beim zweiten Versuche:

1,467 Grm. kohlensaure Kalkerde = 0,8215 Grm. Kalkerde, was im Mittel 0,81732 Grm. und auf 10000 Grm. Wasser 7,42276 Grm. Kalkerde ausmacht. Der auf seine Reinheit untersuchte kohlensaure Kalk war frei von Bittererde und enthielt nur unbedeutende Spuren von Eisenoxyd und phosphorsauren Kalk, die nicht weiter berücksichtigt wurden.

VIII) Bestimmung der fixen Bestandtheile des Wassers.

Eine Messflasche Stockwasser wurde in einem genau gewogenen Platintiegel im Wasserbade zur Trockne ver-

dunstet, und hierauf der Rückstand bis nahe an 200° erhitzt, bis er nichts mehr an Gewicht verlor. Der Rückstand wog 2,1665 Grm., was auf 10000 Grm. Wasser 19,676 Grm. ausmacht.

IX) Specifische Gewichtsbestimmung.

Eine Flasche destillirten Wassers von 20° C. wog 613,83 Grm. Die gleiche Flasche voll Stockwasser von 20° C. wog 614,96 Grm.; das spec. Gewicht ist daher $\frac{614,96}{613,83} = 1,00182$.

X) Hauptanalyse des Stockwassers.

Zehn Messflaschen = 11011,0 Grm. Stockwasser wurden in einer Porcellanschale bei sanfterWärme zur Trockne verdunstet, die trockne Masse mit Wasser behandelt, und Alles auf ein Filter gebracht. So wurde der Rückstand der Verdunstung des Wassers in zwei Theile zerlegt, in den aus unlöslichen oder wenig löslichen Erdsalzen bestehenden, mit A) bezeichneten Rückstand, und in die von löslichen Erd- und Alkalisalzen gebildeten Salzlösung B).

Die Analyse dieser beiden Bestandtheile wurde nun nach bekannten, von mir früher schon in der Analyse des Weissenburgwassers *) angewendeten Methoden ausgeführt. Die im Stockwasser befindlichen unterschwefligsauren Salze mussten natürlicherweise im Verdampfungsrückstand durch den Einfluss der atmosphärischen Luft in schwefelsaure übergegangen sein, daher die unterschwefligsauren Salze nur unter Zugrundlegung des Versuches IV berechnet werden konnten. Folgendes sind nun die im Rückstande A) enthaltenen erdigen Bestandtheile :

*) Analyse de l'eau minérale de Weissenburg. Lausanne 1846. Aus dem Bulletin de la Soc. vaud. des sciences naturelles, nro XIII, pag. 115 u. folg. abgedruckt.

A) *Analyse des erdigen unlöslichen Rückstandes.*

Schwefelsaure Kalkerde . . .	17,042 Grm.
» Strontianerde .	0,080 »
Kohlensaure Kalkerde . . .	1,837 »
» Bittererde . . .	0,123 »
Phosphorsaure Kalkerde. . .	0,023 »
Kieselerde	0,107 »
Eisenoxyd	0,014 »
	19,226 Grm.

B) *Analyse der löslichen Salze.*

Auch diese wurde nach den in der Analyse des Weissenburgwassers mitgetheilten Methoden ausgeführt und ergab nun folgende Resultate:

Schwefelsäure	1,2578 Grm.
Chlor	0,0271 »
Bittererde	0,3869 »
Kalkerde	0,1792 »
Natron	0,1785 »
Kali	0,0537 »
Kieselerde	0,0322 »
Phosphorsaure Kalkerde . .	0,0090 »
	2,1244 Grm.

Werden nun die Elemente unter einander zu neutralen Salzen vereinigt, und die im Versuche IV bestimmte unterschweflige Säure mit einem entsprechenden Aequivalent Kalkerde verbunden, so stellen obige Verbindungen folgende Salze dar:

Schwefelsaure Bittererde . .	1,13746 Grm.
» Kalkerde . .	0,39131 »
Schwefelsaures Natron . . .	0,35481 »
» Kali	0,09938 »
Chlornatrium	0,04461 »
Unterschwefligsaure Kalkerde	0,04913 »
Kieselerde	0,03225 »
Phosphorsaure Kalkerde . .	0,00900 »
	2,11795 Grm.

Addiren wir nun diese letzteren Resultate zu denjenigen der Analyse des erdigen unlösligen Rückstandes, und berechnen wir die gefundenen Resultate auf 10000 Grm. Mineralwasser, so erhalten wir folgende Uebersicht der Zusammensetzung des Stockwassers. (Da das gefundene Eisenoxyd im Wasser wahrscheinlich als kohlensaures Oxydulsalz enthalten war, so führen wir es unter dieser Form auf.)

	In 11011 Grm. Wasser.	In 10000 Grm. Wasser.
Schwefelsaure Kalkerde . .	17,433 Grm.	15,833 Grm.
Schwefelsaure Strontianerde	0,080 »	0,073 »
Kohlensaure Kalkerde. . .	1,837 »	1,668 »
Kohlensaure Bittererde . .	0,123 »	0,111 »
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,020 »	0,018 »
Phosphorsaure Kalkerde . .	0,032 »	0,029 »
Kieselerde	0,140 »	0,127 »
Schwefelsaure Bittererde. .	1,137 »	1,033 »
Schwefelsaures Natron . .	0,355 »	0,322 »
Schwefelsaures Kali . . .	0,099 »	0,090 »
Unterschwefligsaure Kalkerde	0,049 »	0,045 »
Chlornatrium	0,045 »	0,041 »
	21,350 Grm.	19,390 Grm.

Die kohlensauren Salze in der zweiten Columne enthalten: 0,798864 Grm. Kohlensäure, welche in der im Versuche III gefundenen Menge von Kohlensäuregas mit inbegriffen ist. Nun aber entsprechen 0,798864 Grm. Kohlensäure bei 7^0 C. und 0^m,658 Atmosphärdruck 477,25 Cubikcentimeter, welche von 2330,36 Cc. abgezogen 1853,11 Cubikcentimeter Kohlensäure im freien, ungebundenen Zustande übrig lassen.

Die zu 10000 Grm. Stockwasser gehörigen Gasbestandtheile sind also laut Versuchen I und II:

Schwefelwasserstoffgas	13,26 Cc.
Stickstoffgas	188,43 „
Kohlensäuregas im freien Zustande.	1853,11 „

II. Untersuchung der Schwarzbrünnliquelle.

Was Anfangs dieser Arbeit in Bezug auf die Untersuchung der Gasbestandtheile der Stockquelle gesagt wurde, gilt auch von der Schwarzbrünnliquelle. In Bezug auf diese letztere, vor Eindringen von Regenwassern nicht geschützte Quelle ist zu bemerken, dass seit mehreren Wochen das Wetter trocken und schön gewesen war, als die Gasbestimmungsversuche vorgenommen wurden.

Die mittlere Temperatur der Schwarzbrünnliquelle ergab sich aus folgenden Beobachtungen:

Den 29. Juni Abends, Lufttemp.=13^0 ¼ R. Quelle 6^0,¾ R.
„ 30. „ Morgens, „ =14^0 R. „ 6^0,¾ R.
„ 1. Juli Mittags, „ = 5^0 ¼ R. „ 5^0,½ R.

letztere Beobachtung bei Regensturm. Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich die mittlere Temperatur des Schwarzbrünnliwassers zu 6^0 ¾ R. oder 8^0,5 C.

Bei Gelegenheit des heftigen Regens, der am 1. Juli fiel, zeigte sich deutlich, dass das Wasser des Schwarz-

brünnli's, obgleich 18 Fuss tief unter dem Boden aus anstehendem Felsen hervorquillend, dennoch nicht gegen Tagewasser geschützt ist; denn das bei trockener Witterung schwach aber vollkommen hell laufende Wasser quillte trüb und seiner Menge nach nahe verdreifacht aus der Brunnenröhre. Da die Schwarzbrünnliquelle bedeutend höher liegt als die Stockquelle, so wurde bei den folgenden Berechnungen die von Prof. Guyot von Neuenburg durch barometrische Messung zu 4020 Fuss bestimmte Höhe der Quelle, welcher ein mittlerer Barometerstand von $0^m,654$ entspricht, in Anwendung gebracht.

I) Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases.

Da diese Versuche ganz genau ausgeführt wurden, wie die entsprechenden bei dem Stockwasser, der Stechheber aber 574,37 Grm. Schwarzbrünnliwasser fasste, so werde ich nur kurz die erhaltenen Resultate anführen.

a) *Ungekochtes bei trockenem Wetter gefasstes Wasser.*

Zwei Versuche gaben folgende Resultate:

Beim 1. Versuch 0,0325 Grm. Arsensulfür =0,01169 Schwefel.
» 2. » 0,0420 » » =0,0164 »

Das Mittel aus beiden Versuchen ist für den Schwefel =0,0140 Grm.

Um nun die berechnete Mittelzahl durch einen directen Versuch zu controlliren, wurde das Schwefelarsenik von beiden Filtern durch reines Aetzammoniak aufgelöst, und die ammoniakalische Lösung von Schwefelarsenik in einer Porzellanschale mit reinem kohlensaurem Natron und reinem Salpeter zur Trockne verdunstet und in einem Porzellantiegel bis zum Schmelzen und

Oxydiren der Schwefelmetalle erhitzt. Die in Wasser gelöste und durch reine Salpetersäure übersättigte Salzmasse gab mit Chlorbaryum 0,2075 Grm. schwefelsauren Baryt, der 0,028525 Grm. Schwefel enthält. Auf ein Messgefäss voll entspricht der Schwefel 0,01426 Grm., was mit dem berechneten Mittel fast genau übereinstimmt, und welche Menge den folgenden Berechnungen zu Grunde gelegt werden soll.

b) *Gekochtes Wasser.*

Ein Stechheber voll, Behufs der Aufsammlung des im Schwarzbrünnliwasser enthaltenen Stickstoffgases, gekochten und vor Luft geschützt zu $8^0,5$ C. erkalteten Wassers gab mit Arsenlösung 0,0045 Grm. Arsensulfur. Dieses enthält 0,0017572 Grm. Schwefel, welcher nicht als Schwefelwasserstoffgas, sondern als Schwefelmetall im Wasser muss enthalten gewesen sein. Die dem freien Schwefelwasserstoffgase entsprechende Menge Schwefel ist nun für einen Stechheber voll Wasser 0,0142625 Grm. — 0,0017572 Grm. = 0,01250534 Grm. Schwefel, welche 0,0132869 Grm. Schwefelwasserstoffgas entsprechen. In 10000 Grm. Schwarzbrünnliwasser sind 0,23133 Grm. Schwefelwasserstoffgas enthalten, die auf $8^0,5$ C. und $0^m,654$ Druck reducirt 180,94 Cubikcentimeter Gas entsprechen. — Die in dem gekochten Wasser gefundene Menge Schwefel wird weiter unten zur Berechnung der im Mineralwasser enthaltenen Schwefelalkalien dienen.

c) *Bei Regenwetter gefasstes Wasser.*

Zwei Versuche gaben folgende Resultate:

Der 1.: 0,0188 Grm. Arsensulfür = 0,0073414 Grm. Schwefel.
» 2.: 0,0165 » » = 0,0064432 » »

Da die Niederschläge nicht rein gelb, sondern von organischen Materien braun gefärbt waren und auch Sand enthielten, so wurden die das Schwefelarsenik enthaltenden Filter in einem Kolben bei mässiger Wärme mit Salzsäure und chlorsaurem Kali digerirt, bis aller Schwefelarsenik zersetzt und aller Schwefel aufgelöst war. Die filtrirte Flüssigkeit gab mit Chlorbaryum 0,0796 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,01094272 Grm. Schwefel entsprechend, was auf 10000 Grm. Wasser 0,101213 Grm. Schwefelwasserstoff oder bei 8^0,5 und 0^m,654 Druck 79,16 Cubikcentimeter beträgt. Die Verhältnisse, in welchen im reinen und mit Regenwasser vermischten Quellwasser das Schwefelwasserstoffgas sich befindet, giebt auch die Verhältnisse an reinem Quellwasser an, woraus sich ergiebt, dass auf 1000 Theile bei Regenwetter gefassten Wassers, nur 383,6 Theile reines Quellwasser und 616,4 Theile Regenwasser kommen.

II) Bestimmung des Stickstoffgases.

Der gleiche Kolben, der schon zu dem Kochversuche mit dem Stockwasser gedient hatte, wurde unter Beobachtung der gleichen Vorsichtsmassregeln mit Wasser gefüllt, dasselbe gekocht, und das Gas über Aetzkalilauge aufgefangen. Das bei 19^0 C. und 0^m,709 Atmosphärdruck gemessene Gas betrug 20 Cubikcentimeter. Es wurde ebenfalls so wie das aus dem Stockwasser erhaltene auf einen Sauerstoffgehalt untersucht, und frei davon befunden. Auf 8^0,5 C. und 0^m,654 Druck reducirt beträgt der Stickstoffgehalt für 10000 Grm. Schwarzbrünnliwasser = 240,74 Cubikcentimeter.

III) Bestimmung des Kohlensäuregases.

Diese Bestimmungen konnten, so wie die entsprechenden des Stockwassers, erst am 1. Juli, bei einem

heftigen Regensturme, vorgenommen werden. Da nun durch das Regenwasser die Menge des ausfliessenden Wassers bedeutend vermehrt worden war, so konnte nur eine annähernde Bestimmung der im Wasser enthaltenen Kohlensäure erzielt werden durch einen Versuch, zu ermitteln, wieviel weniger Schwefelwasserstoff im Wasser enthalten sei als Tags zuvor, oder mit anderen Worten, mit wieviel Regenwasser das an Schwefelgehalt bekannte Wasser vermischt sei, und dieser Versuch ist nun in I. c. enthalten, und giebt uns also das Verhältniss von 383,6 Quellwasser zu 616,4 Regenwasser; in diesem Verhältniss wird nun auch die gefundene Menge an Kohlensäure zu gering sein.

In zwei Präcipitationsversuchen des Schwarzbrünnliwassers durch das Gemische von Chlorcalcium und Ammoniak wurden folgende Mengen von kohlensaurem Kalke erhalten. Im ersten Versuche 0,474 Grm. kohlensaurer Kalk; im zweiten 0,467 Grm. Auch aus diesen Niederschlägen konnte, wegen ihrer Verunreinigung durch Sand und wie es sich nachher zeigte durch andere Substanzen, nicht der Kohlensäuregehalt ganz einfach berechnet werden; daher wurden sie zusammengemischt, und im Rammelsberg'schen Kohlensäureapparate durch Salpetersäure zersetzt. 0,927 Grm. Niederschläge entwickelten 0,348 Grm. trockener Kohlensäure, was auf 0,941 Grm. (der Summe der beiden Niederschläge) 0,35326 Grm. Kohlensäure bringt. Auf 10000 Grm. Schwarzbrünnliwasser beträgt dieses 3,075 Grm. Kohlensäure, die bei 8^0,5 C. und 0^m,654 Druck 1858,65 Cubikcentimeter entsprechen. Da nun aber 1000 Theile des gemischten Quellwassers nur 383,6 Theile reinen Quellwassers entsprechen, so enthalten 10000 Grm. des reinen mit Regenwasser nicht vermischten Schwarzbrünnliwassers 4845,12 Cubikcentimeter Kohlensäuregas,

mit Einschluss alles desjenigen, welches in den kohlensauren Erdsalzen enthalten ist.

IV) Bestimmung der unterschwefligen Säure.

Eine Messflasche, die 1101,21 Grm. Schwarzbrünnliwasser fasste, wurde, wie es im Versuch IV der Anal. des Stockwassers weitläufig angegeben ist, erst durch neutrales essigsaures Zinkoxyd, dann durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Das reine Schwefelsilber wog 0,015 Grm., was 0,00581865 Grm. unterschwefliger Säure, und in 10000 Grm. Mineralwassers 0,0528387 Grm. entspricht.

V) Chlorbestimmung des Wassers.

Die vom Schwefelsilber abfiltrirte ammoniakalische Lösung des Chlorsilbers gab durch Neutralisiren mit Salpetersäure 0,01475 Grm. Chlorsilber, das 0,0036475 Grm. Chlor entspricht. 10000 Grm. Mineralwasser enthalten also 0,0332 Grm. Chlorgas.

VI) Bestimmung der Schwefelsäure.

Schwarzbrünnliwasser mit Salzsäure versetzt und durch Chlorbaryum gefällt gab in zwei Versuchen:
2,877 Grm. schwefels. Baryt=0,98876 Grm. Schwefelsäure, u.
2,864 » » » =0,98429 » »
im Mittel 0,98653 Grm., was auf 10000 Grm. Wasser 8,95866 Grm. Schwefelsäure bringt.

VII) Bestimmung der Kalkerde.

Schwarzbrünnliwasser mit hinlänglicher Salmiaklösung versetzt und durch oxalsaures Ammoniak ausgefällt gab im ersten Versuche 1,215 Grm. kohlensauren Kalk = 0,6804 Grm. Kalkerde; im zweiten Versuche 1,245 Grm

kohlensauren Kalk = 0,6972 Grm. Kalkerde; im Mittel 0,6888 Grm. Kalkerde, was auf 10000 Grm. Mineralwasser 6,2549 Grm. Kalkerde giebt.

VIII) Bestimmung der fixen Bestandtheile im Wasser.

Eine Messflasche voll in einem gewogenen Platintiegel im Wasserbade zur Trockne eingedampft und bis 200° erhitzt, bis sich das Gewicht nicht mehr änderte, hinterliess 2,02 Grm. Rückstand, was 18,343 Grm. auf 10000 Grm. Mineralwasser ausmacht.

IX) Specifische Gewichtsbestimmung.

Eine Flasche Schwarzbrünnliwasser bei 4° C. wog 615,79 Grm.; die gleiche Flasche voll destillirtes Wasser von 4° C. wog 614,61 Grm. Das specifische Gewicht ist daher $\frac{615,79}{614,61} = 1,00192$.

X) Hauptanalyse des Schwarzbrünnliwassers.

Zehn Messflaschen = 11012,1 Grm. Schwarzbrünnliwasser wurden in einer Platinaschale im Wasserbade zur Trockne verdunstet, die trockne Masse mit Wasser behandelt, und das Ganze auf ein Filter gebracht, wo der unlösliche erdige Rückstand (A) von den löslichen Salzen (B) durch Aussüssen getrennt wurde.

A) *Analyse des unlöslichen Rückstandes.*

Der erdige Rückstand wurde nach früher angegebenen Methoden analysirt und gab nun folgende Resultate:

Schwefelsaure Kalkerde . .	14,3590	Grm.
» Strontianerde .	0,1521	»
Kohlensaure Kalkerde . . .	2,0956	»
» Bittererde . .	1,1088	»
Kohlensaures Eisenoydul . .	0,0405	»
Phosphorsaure Kalkerde . .	0,0307	»
Kieselerde	0,1936	»
	17,9803	Grm.

B) *Analyse der löslichen Salze.*

Die nach früher angegebenen Methoden analysirten Salze (B) gaben die nachstehenden Resultate:

Schwefelsäure	1,2297	Grm.
Chlor	0,0355	»
Kalkerde	0,0728	»
Bittererde	0,2148	»
Kali	0,5038	»
Natron	0,2771	»
Kieselerde	0,0200	»
Phosphorsaure Kalkerde . .	0,0040	»
	2,3577	Grm.

Zu bemerken ist, dass alle im frischen Mineralwasser enthaltene unterschweflige Säure, durch den langsamen Verdunstungsprocess, zu Schwefelsäure oxydirt werden musste, und daher dessen Menge vermehrte. Verbinden wir nun das Chlor mit Natrium, die sub IV gefundene unterschweflige Säure mit Kalkerde; den freien Schwefel (I. b) mit dem der noch übrig bleibenden Kalkerde entsprechenden Calcium zu Schwefelcalcium, und in dessen ungenügender Menge mit dem nöthigen Magnesium, und nun alle übrigbleibenden freien Basen mit Schwefelsäure, so ergeben sich folgende Resultate:

Unterschwefligsaure Kalkerde .	0,0921	Grm.
Schwefelcalcium	0,0500	»
Schwefelmagnesium	0,0137	»
Chlornatrium	0,0586	»
Schwefelsaure Bittererde . .	0,6061	»
Schwefelsaures Natron . . .	0,5637	»
» Kali	0,9316	»
Phosphorsaure Kalkerde . .	0,0040	»
Kieselerde	0,0200	»
	2,3398	Grm.

Vereinigen wir nun alle Resultate des Rückstandes (A) mit denen der Salze (B) zu einer Uebersicht, und berechnen sie auf 10000 Grm. Mineralwasser, so erhalten wir folgende Zusammenstellung für das Schwarzbrünnliwasser:

	Auf 11012,1 Grm.		Auf 10000 Grm. Wasser.	
Schwefelsaure Kalkerde . .	14,3590	Grm.	13,039	Grm.
Schwefelsaure Strontianerde.	0,1521	»	0,138	»
Kohlensaure Kalkerde . . .	2,0956	»	1,903	»
Kohlensaure Bittererde . .	1,1088	»	1,007	»
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,0404	»	0,037	»
Phosphorsaure Kalkerde . .	0,0347	»	0,031	»
Kieselerde	0,2136	»	0,194	»
Schwefelsaure Bittererde . .	0,6061	»	0,550	»
Schwefelsaures Natron. . .	0,5637	»	0,512	»
Schwefelsaures Kali. . . .	0,9316	»	0,846	»
Unterschwefligsaure Kalkerde	0,0921	»	0,084	»
Schwefelcalcium	0,0500	»	0,045	»
Schwefelmagnesium . . .	0,0137	»	0,012	»
Chlornatrium	0,0586	»	0,053	»
	20,3200	Grm.	18,452	Grm.

Die in den kohlensauren Salzen der zweiten Columne enthaltene Menge von Kohlensäure ist = 1,3795 Grm.,

welche bei $8^0,5$ C. und $0^m,654$ Atmosphärdruck 833,76 Cubikcentimeter entspricht, und welche von den im Versuch III gefundenen 4845,12 Cubikcentimeter Kohlensäure abgezogen werden müssen, um das Volumen der freien Kohlensäure auszudrücken. Das ungebundene kohlensaure Gas beträgt demnach bei $8^0,5$ C. und $0^m,654$ Atmosphärdruck 4011,36 Cubikcentimeter.

Die zu 10000 Grm. Schwarzbrünnliwasser zugehörigen Gasbestandtheile bei $8^0,5$ C. und $0^m,654$ Atmosphärdruck sind nun:

Schwefelwasserstoffgas	180,94	Cc.
Stickstoffgas	240,74	„
Kohlensäuregas	4011,36	„

Untersuchung des Schlammes der Stockquelle.

Da seit mehreren Jahren in den schlammartigen Absätzen verschiedener Schwefelquellen früher darin unbekannte Metallverbindungen entdeckt worden sind, wie Arsenik, Antimon, Kupfer, und noch einige andere, so schien es mir wichtig, den Schlamm der Stockquelle ebenfalls in dieser Beziehung zu untersuchen. Es wurden 100 Grm. getrockneten und feinpulverisirten Schlammes mit überschüssigem Aetzkali gekocht und eingetrocknet, um allen Schwefel aufzulösen, und um vermittelst des gebildeten Schwefelkaliums die Arsen- und Antimonverbindungen aufzulösen, wenn deren vorhanden sein sollten. Die eingetrocknete Masse wurde mit Wasser ausgelaugt, die Lauge mit hinlänglichem reinem Salpeter vermischt, eingetrocknet und bis zum glühenden Fluss erhitzt, wobei aller Schwefel und die Schwefelmetalle oxydirt werden mussten. Die geschmolzene Masse in Wasser gelöst, und die Lösung mit Salpetersäure schwach übersättigt, wurde nun nach Behandlung mit schwefliger Säure (zur Reduc-

tion etwaiger arsensaurer Salze) während mehreren Tagen der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt; doch vergebens, die mit dem Reagens gesättigte Auflösung blieb klar, und war also frei von Metallen. Die mit Aetzkali behandelte Masse des Schlammes wurde mit Salzsäure ausgekocht, die Lösung zur Reduction des Eisenoxydes mit schwefliger Säure versetzt, darauf mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, ohne auch nur die geringste Trübung durch Fällung eines Schwefelmetalles zu veranlassen.

Endlich wurde eine Portion von 100 Grm. trockenen Schlammes mit Salzsäure gekocht, die filtrirte Lösung, die von Eisenoxyd roth war, durch schweflige Säure reducirt, und dann mit Schwefelwasserstoffgas behandelt; doch ohne bessere Resultate als in den früheren Versuchen. Hieraus ergiebt sich nun, dass der untersuchte Schlamm frei sei von den gesuchten Metallen. Die quantitative Analyse dieses Schlammes gab folgende Resultate:

Wasser, Schwefel, organ. Materie (Glühverlust)	7,72%
Gyps	2,77 „
Eisenoxyd und Manganoxyd	2,27 „
Thonerde, phosphorsaure Kalkerde . . .	14,47 „
Kohlensaure Kalkerde	13,67 „
Kohlensaure Bittererde	1,78 „
Kieselerde	0,36 „
Sand und Thon, eisenhaltig.	56,96 „
	100,00%

Der Schwefel ist nur in geringer Menge im Schlamm enthalten, so dass es sehr wahrscheinlich ist, dieser Schlamm sei nicht ein Absatz, ein Zersetzungs- oder Verdunstungsproduct des Stockwassers, sondern ein Detritus der Gebirgsmassen, in denen die Quelle zu Tage kommt. Der eigentliche Wasserabsatz, den Herr Pagenstecher früher analysirt hatte, bestand aus $^2/_3$ in Schwefel.

Vergleichen wir nun die Zusammensetzung der beiden Schwefelquellen des Gurnigels, so ergeben sich folgende Hauptunterschiede:

1) Das Schwarzbrünnliwasser enthält 13½ mal mehr Schwefelwasserstoffgas als das Stockwasser.

2) Der Schwefelgehalt seiner Schwefelmetalle beträgt das Doppelte des Schwefelgehaltes des Stockwassers.

3) Der Gehalt an Alkalisalzen im Schwarzbrünnliwasser ist mehr als das Dreifache desjenigen des Stockwassers.

4) Der Gehalt an freier Kohlensäure so wie an kohlensauren Salzen im Schwarzbrünnliwasser ist das Doppelte desjenigen des Stockwassers.

C. Brunner, Ueber das gediegene Gold von S. Francisco in Californien.

Von Herrn Shuttleworth erhielt ich einige Proben des in jüngster Zeit so viel besprochenen californischen Goldes zur chemischen Untersuchung. Es waren drei längliche, abgeplattete und etwas abgerundete Stücke von vollkommen metallischem Ansehen und einer eher röthlichen als blassen Goldfarbe. Das specifische Gewicht derselben fand sich wie folgt:

N⁰ 1. Ein Stück von 2,301 Grm. hatte ein spec. Gew. = 14,9145.
N⁰ 2. » » » 0,961 » » » » » = 15,5689.
N⁰ 3. » » » 0,471 » » » » » = 14,2727.

Zur Analyse wurde das erste Stück gewählt. Es wurde in Salpetersalzsäure gelöst, das zurückbleibende Chlorsilber in Ammoniakflüssigkeit, wobei neuerdings Gold zum Vorschein kam, dieses wieder mit Salpetersalzsäure behandelt und auf diese Art abwechselnd das Gold in Säure, das Chlorsilber in Ammoniak aufgenommen, bis nur eine