

Hauptstützpunkt für letztere Annahme ist mir die von Strecker schon längst ausgeführte Synthese der gewöhnlichen Milchsäure aus dem Aldehyd durch Vermittlung des Alanin. [J. Wislicenus.]

#### IV. Mineralanalysen.

##### 1. Magneteisenstein von Landu in Bengalen.

von

Bernhard Schwalbe.

Das Mineral war von Herrn Director Stöhr aus Indien gebracht und wurde auf seinen Wunsch analysirt. Es lag in zwei deutlich verschiedenen Varietäten vor.

##### a. Stengliges Magneteisenerz.

Die Stücke besaßen sehr deutlich ausgeprägte parallel-stenglige Structur. Ihre Farbe war schwarz mit halbmattmetallischem Glanze, der Strich gleichfalls schwarz. Die Stücke waren in der Richtung der Stengel polarisch magnetisch. Das Mineral wird bergmännisch gewonnen.

Die qualitative Analyse ergab Eisenoxydul und Eisenoxyd als Hauptbestandtheile, geringe Mengen von Thonerde, Kalk, Magnesia und Kieselsäure und sehr geringe, bei der quantitativen Analyse nicht wohl abscheidbare Spuren von Mangan.

Der Gang der quantitativen Analyse war folgender:

Das unter der Luftpumpe völlig von hygroskopischem Wasser befreite Pulver des Erzes wurde in

Salzsäure gelöst, nach der Ueberführung des Eisenchlorürs in Chlorid zur Trockne verdampft und die Kieselsäure auf gewöhnliche Weise abgeschieden. Zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung wurde essigsaures Ammon in geringem Ueberschuss gesetzt und durch längeres Kochen das Eisenoxyd und die Thonerde vollständig ausgefällt. Der auf dem Filter gesammelte und ausgewaschene Niederschlag ergab nach dem Glühen die Gesammtmenge des Eisens als Oxyd nebst der Thonerde. In dem mit Ammoniak neutralisirten Filtrate wurde der Kalk durch oxalsaures Ammon gefällt und als Calciumoxyd gewogen, die Magnesia hierauf durch Natriumphosphat und Ammoniak abgeschieden und als Pyrophosphat bestimmt.

Die Ermittlung des Gesammt-eisen- und Eisenoxydul-Gehaltes geschah auf maassanalytischem Wege. Zur Bestimmung der Gesammtmenge des Eisens wurden abgewogene Mengen des gepulverten Erzes in Salzsäure gelöst, das Eisenchlorid durch Zink reducirt und das gebildete Chlorür durch Chamäleonlösung von bekanntem Titer bestimmt. In anderen, in sauerstofffreier Atmosphäre gelösten Proben wurde darauf die dem Oxydulgehalte entsprechende Chlorürmenge ebenfalls durch Titirung ermittelt.

1) 2,5895 Gramm Substanz gaben 0,0073 Gramm Kieselsäure, 2,6426 Gramm Eisenoxyd und Thonerde, 0,0023 Gramm Kalk und 0,0353 Gramm pyrophosphorsaure Magnesia = 0,01272 Gramm Magnesia; oder

Kieselsäure	=	0,28 Proc.
Eisenoxyd und Thonerde	=	102,06 „
Kalk	=	0,05 „
Magnesia	=	0,49 „
Summa	=	<u>102,88 Proc.</u>

2) 0,3088 Gramm des Erzpulvers, in Salzsäure gelöst, gebrauchten nach der Reduction des Chlorides zu Chlorür 30,3 Ccm. Chamäleonlösung, von welcher 34,45 Ccm. zur Oxydation des aus 0,25 Gramm reinen Eisens entstandenen Chlorürs erforderlich waren. In den 0,3088 Gramm der Substanz waren also 0,2199 Gramm Eisen oder 71,21 Proc. enthalten.

3) 0,2705 Gramm, ebenso behandelt, verlangten 26,7 Ccm. derselben Chamäleonlösung. Sie enthielten also 0,19376 Gramm oder 71,63 Proc. Eisen.

Das Mittel aus diesen beiden Bestimmungen stellt den Eisengehalt auf 71,42 Proc., welches einer Oxydmenge von 102,03 Proc. entspricht. Die Differenz aus dieser Zahl und der für Eisenoxyd und Thonerde gefundenen (102,06 Proc.) ist als Gehalt des Erzes an Thonerde anzusehen = 0,03 Proc.

4) 0,4243 Gramm Erz, einfach unter Luftabschluss in Salzsäure gelöst, erforderten 13,4 Ccm. Chamäleonlösung vom angegebenen Titer. Es berechnet sich daraus der Gehalt an Eisenoxydul zu 0,125026 Gramm oder 29,46 Proc.

5) 0,2972 Gramm Erz verlangten, ebenso behandelt, 9,4 Ccm. Chamäleonlösung, was einer Eisenoxydulmenge von 0,087704 Gramm oder 29,51 Proc. entspricht.

Das Mittel beider Bestimmungen, 29,48 Procent, wurde als Resultat in Rechnung gezogen. Diese Eisenoxydulmenge stellt sich bei der Umrechnung in Eisenoxyd auf 32,76 Proc.; es müssen also im Erz 69,27 Proc. Eisenoxyd ursprünglich vorhanden gewesen sein.

Nach diesen Ergebnissen enthält das stenglige Magneteisenerz:

Kieselsäure	=	0,28	Proc.
Eisenoxyd	=	69,27	„
Eisenoxydul	=	29,48	„
Thonerde	=	0,03	„
Kalk	=	0,05	„
Magnesia	=	0,49	„

Summa 99,60 Proc.

Der Sauerstoffgehalt des Oxydes (20,781 Proc.) verhält sich zu dem des Oxydules (6,549 Proc.) wie 3 : 0,95, oder wie 3,16 : 1, so dass die Zusammensetzung der Formel  $\text{Fe O}$ ,  $\text{Fe}_2 \text{O}_3$  wenigstens nahezu entspricht.

Das Verhältniss stellt sich noch günstiger, wenn man annimmt, die Magnesia vertrete einen Theil des Eisenoxydules. Dann ist die Sauerstoffmenge der Basen  $\text{RO} = 6,745$  Proc. und verhält sich zu der des Eisenoxydes wie 1 : 3,08 oder wie 0,97 : 3.

#### b. *Körniges Magneteisenerz.*

Das Mineral zeigte feinkörnige Struktur, schwärzliche, schon etwas in's Bräunliche übergehende Farbe, namentlich im Strich, und war nicht polarisch magnetisch. Nach Herrn Stöhr's Mittheilungen findet es sich zwar an derselben Lokalität, liegt indessen auf der Oberfläche des Bodens in rundlichen Stücken von sehr verschiedener Grösse umher. In Folge dieses Vorkommens sind die knolligen Stücke an ihrer Oberfläche mit einer braunen Oxydschicht überzogen, welche der stengligen Varietät vollkommen fehlt.

Die qualitative Untersuchung ergab dieselben Resultate, wie die des stengligen Erzes. In Folge da-

von wurde die quantitative Untersuchung nach ganz dem gleichen Gange ausgeführt.

1) 1,8002 Gramm des Erzes gaben 0,0031 Gramm Kieselsäure, 1,8087 Gramm Eisenoxyd und Thonerde, 0,0068 Gramm Kalk und 0,0086 Gramm pyrophosphorsaure Magnesia = 0,003099 Gramm Magnesia, oder

Kieselsäure	=	0,17	Proc.
Eisenoxyd und Thonerde	=	100,47	„
Kalk	=	0,38	„
Magnesia	=	0,17	„

Summa = 101,19 Proc.

2) 0,2069 Gramm des Erzes, in Salzsäure gelöst und durch Zink reducirt, gebrauchten 23,3 Ccm. einer Chamäleonlösung, von welcher 39,95 Ccm. einer Eisenmenge von 0,25 Gramm entsprachen. Demnach enthielt das Erz 0,145807 Gramm Eisen oder 70,47 Procent.

3) Auf 0,2373 Gramm Erz wurden 26,5 Ccm. Chamäleonlösung von gleichem Titer verbraucht. Dem entspricht ein Eisengehalt von 0,165832 Gramm oder 69,88 Proc.

Das Mittel aus beiden Bestimmungen beträgt danach 70,18 Proc. und entspricht einer Eisenoxydmenge von 100,25 Proc., so dass für den Thonerdegehalt 0,22 Proc. übrig bleiben.

4) 0,2468 Gramm Substanz verlangten bei der Oxydulbestimmung von der gleichen Chamäleonlösung 3,65 Ccm., was einem Oxydulgehalt von 0,022841 Gr. oder 11,90 Proc. entspricht.

5) 0,3874 Gramm Erz verbrauchten 5,8 Ccm. Chamäleonlösung. Daraus berechnet sich Eisenoxydul 0,036295 Gramm oder 12,04 Proc.

Im Durchschnitt stellt sich also der Oxydulgehalt auf 11,97 Proc., was einer Oxydmenge von 13,35 Proc. entspricht. Danach muss an Oxyd 86,90 Proc. im Erz wirklich vorhanden sein.

Das körnige Magneteisenerz enthält also

Kieselsäure	=	0,18	Proc.
Eisenoxyd	=	86,90	„
Eisenoxydul	=	11,97	„
Thonerde	=	0,22	„
Kalk	=	0,38	„
Magnesia	=	0,17	„

Summa 99,82 Proc.

Der Sauerstoffgehalt des Oxydes (26,07 Proc.) verhält sich zu dem des Oxyduls (2,66 Proc.) wie 9,8:1 oder nahezu wie 10:1. Die daraus ableitbare Formel  $3 \text{ Fe O}$ ,  $10 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3$  hat aber nicht die mindeste innere Wahrscheinlichkeit. Das körnige Magneteisenerz ist daher nicht etwa eine chemische Verbindung von bestimmter Zusammensetzung, sondern vielleicht ein gewöhnliches Magneteisen, welches eine theilweise Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, dem es seit langer Zeit, seinem Vorkommen nach zu schliessen, ausgesetzt gewesen sein muss, erlitten hat. Es wäre indess noch denkbar, dass ein Oxydul-Oxyd von anderer Formel, vielleicht  $\text{Fe O}$ ,  $3 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3$  die anscheinend gleichartige Hauptmasse des Erzes ausmache, und dass die der Oberfläche nächsten Theile der Erzstücke sich im Anfange einer weitem Oxydation befunden hätten.

## 2. Wasser der Quelle im Fläschloch, Hinterwäggethal, Kanton Schwyz.

Das Wasser war in der vorletzten Woche des Dezembers 1861 geschöpft worden. Es war vollkommen klar und farblos, ohne Geruch und schmeckte fade wie destillirtes Wasser. Beim Stehen in einem mässig warmen Zimmer setzten sich an den Wänden der offenen Flaschen wenig kleine Gasbläschen ab.

Am 31. Dezember 1861 wurde an der Quelle selbst bei  $-12,5^{\circ}$  C. Lufttemperatur die Kohlensäurebestimmung vorgenommen. Die Temperatur des Quellwassers im Bassin betrug  $+6,6^{\circ}$ . Es wurden 2000 Cubikcentimeter in vier wohl verschliessbare Flaschen, jede zu 500 Ccm. gefasst, sofort mit ammoniakalischer Chlorbariumlösung versetzt und vollkommen verschlossen. Das Sammeln des Niederschlages geschah am 3. Januar 1862 in Zürich.

Die qualitative Analyse ergab, bei Untersuchung von 1000 Ccm. des Wassers und des beim Abdampfen bleibenden Rückstandes: organische Stoffe in geringer Menge, Kohlensäure, Chlor, Schwefelsäure, Kieselsäure, Eisen, Mangan und Thonerde in Spuren, Kalk, Magnesia, Kali und Natron. Nach Ammoniak, Salpetersäure und Jod wurde in 5000 Ccm. des Wassers vergeblich gesucht.

Das specifische Gewicht des Wassers wurde bei  $19,3^{\circ}$  gegen destillirtes Wasser von derselben Temperatur zu

1,00021

gefunden.

Zur Bestimmung der Gesamtsumme der festen Bestandtheile wurden 1000 Gramm des Was-

sers in einer tarirten Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wog nach längerem Erhitzen auf  $180^{\circ} = 0,1285$  Gramm. Bei möglichst gelindem Glühen an der Luft wurden hierauf die organischen Bestandtheile vollkommen verbrannt. Der Rückstand reagirte, mit Wasser befeuchtet, alkalisch. Er wurde mit einer Lösung von kohlenisaurem Ammoniak übergossen, zur Trockne gebracht und gelinde erhitzt, bis alles Ammoniaksalz entwichen war. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis das Gewicht nicht mehr zunahm. Der Rückstand wog nun  $0,1257$  Gramm. Der Controlle wegen wurde er durch Behandeln mit Schwefelsäure in ein Gemisch von Sulfaten übergeführt, welches nach vollständigem Abrauchen der Säure ein Gewicht von  $0,1617$  Gramm zeigte.

Die Differenz der Gewichte des ursprünglichen und des durch Verbrennung von allen organischen Stoffen befreiten Rückstandes wurde als die Menge der organischen Bestandtheile angesehen. Sie beträgt  $0,0028$  Gramm.

Zur Ermittlung der Schwefelsäure wurden  $500$  Gramm des Wassers auf ein Fünftheil eingedampft, mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbarium gefällt. Es resultirten  $0,0175$  Gramm Bariumsulfat, woraus sich die Schwefelsäuremenge zu  $0,006009$  Gramm berechnet.

Aus  $1000$  Gramm Wasser schlug, nach dem Verdampfen auf ein Fünftheil des Volums, Silberlösung  $0,0056$  Gramm Chlorsilber nieder. Die Menge des Chlors beträgt also  $0,0013854$  Gramm.

Zur Bestimmung der Kieselsäure und der Basen wurde der Rückstand von  $5000$  Gr. Wasser benutzt.



Es wurden auf gewöhnliche Weise daraus 0,0084 Gramm Kieselsäure abgeschieden.

Die Lösung wurde unter den nöthigen Vorsichtsregeln mit Schwefelammonium niedergeschlagen, aus der oxydirten Lösung des gesammelten Schwefel-eisens das Eisen als bernsteinsaures Eisenoxyd gefällt und als Eisenoxyd bestimmt. Eisenoxyd = 0,0023 Gramm.

Aus der vom Schwefelammoniumniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Kalk als oxalsaures Salz gefällt und als kohlenaurer Kalk gewogen. Aus 0,4956 Gramm kohlensaurem Kalk berechnet sich der Gehalt an Kalk zu 0,277536 Gramm.

Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand geglüht, mit Wasser benetzt und nach Zusatz von Salmiak das Verdampfen und Glühen wiederholt. Nach Behandlung mit Oxalsäurelösung, neuem Eindampfen und Glühen wurden die Alkalisalze durch Wasser von der Magnesia getrennt, letztere in Salzsäure gelöst und als phosphorsaure Ammoniakmagnesia abgeschieden. Es wurden 0,0545 Gramm pyrophosphorsaure Magnesia erhalten, welche 0,019640 Gramm Magnesia entsprechen.

Die Lösung der Alkalien wurde mit Salzsäure versetzt (sie war frei von Schwefelsäure), eingedampft und die vollkommen trocknen Chlormetalle gewogen. Ihre Menge betrug 0,0575 Gramm, Platinchlorid fällt daraus 0,0265 Gramm Kaliumplatinchlorid. Danach waren vorhanden:

Chlorkalium = 0,008075 Gramm.

Chlornatrium = 0,049425 „

Aus den an der Quelle mit ammoniakalischer Chlorbariumlösung versetzten 2000 Ccm. Wasser wur-

den, in zwei Portionen zu je 1000 Ccm. getheilt, an Niederschlägen abgeschieden

I.	II.	Mittel.
0,4684 Gramm	0,4657 Gramm	0,46705 Gramm.

Aus dem specifischen Gewichte des Wassers und der Quelltemperatur berechnet sich das Gewicht von 1000 Ccm. Wasser bei jener Temperatur zu 1000,0274 Gramm. Danach kommt auf 1000 Gramm des Wassers ein Niederschlag von 0,467037 Gramm. Von diesem Gewicht ist die Menge des in 1000 Gramm Wasser gefundenen schwefelsauren Baryts (0,0350 Gramm) abzuziehen. Der Rest von 0,432037 Gramm ist kohlsaure Baryt. In 1000 Gramm Wasser sind also 0,0964956 Gramm Kohlensäure enthalten.

Aus vorstehenden analytischen Ergebnissen wurden nach den gewöhnlichen Annahmen, was Verbindungsordnung der Säuren und Basen betrifft, durch Berechnung die Bestandtheile des Rückstandes von 10000 Theilen Wasser in den folgenden Gewichtsmengen, denen zur Controlle eine Umrechnung in schwefelsaure Salze nebengestellt ist, ermittelt:

	Der Rückstand von 10000 Theilen Wasser enthält:	Entsprechende Mengen von schwefelsaurem Salz:
Schwefelsaurer Kalk =	0,204306 Theile	0,204306 Theile.
Kohlensaurer Kalk =	0,840975 »	1,143726 »
Kohlens. Magnesia =	0,082488 »	0,117840 »
Kohlens. Natron =	0,080362 »	0,107655 »
Chlorkalium =	0,016149 »	0,018858 »
Chlornatrium =	0,010149 »	0,012318 »
Eisenoxyd =	0,004600 »	0,004600 »
Kieselsäure =	0,016800 »	0,016800 »

Summa = 1,255829 (direct = 1,2570) 1,626103 (direct = 1,6170)

Organische Substanz = 0,028000 » » »

Totalsumme = 1,283829 (direct = 1,2850).

Da das kohlensaure Natron als doppelt kohlensaures Salz, das Eisenoxyd als kohlensaures Eisenoxydul vorhanden sind, so ist das wirkliche Verhältniss der in 10000 Theilen Wasser gelösten festen Stoffe folgendes:

Schwefelsaurer Kalk	= 0,204306	Theile	
Kohlensaurer Kalk	= 0,840975	»	(CO <sub>2</sub> = 0,370029)
Kohlensaure Magnesia	= 0,082488	»	( » = 0,043208)
Kohlensaures Eisenoxydul	= 0,006670	»	( » = 0,002530)
Doppelt kohlens. Natron	= 0,127366	»	( » = 0,066716)
Chlorkalium	= 0,016149	»	0,482183)
Chlornatrium	= 0,010149	»	
Kieselsäure	= 0,016800	»	
Organische Substanz	= 0,028000	»	
Summe der gelösten Stoffe	= 1,332903	Theile.	

Die Differenz zwischen der Totalmenge (0,964956 Theile) und der Menge der gebundenen Kohlensäure (0,482483) ist sogenannte halbfreie und freie Kohlensäure = 0,482473.

Diese Zahl, reducirt auf Volumtheile bei der Quelltemperatur (6,6 ° C), ergiebt, dass 10000 Gramm Wasser 250,65 Ccm. Kohlensäure im halbfreien und freien Zustande enthalten.

Die Menge der halbfreien (d. h. der mit den an sich unlöslichen Carbonaten der alkalischen Erden und des Eisens ferner verbunden gedachten) Kohlensäure müsste nach der gewöhnlichen Art der Berechnung in 10000 Gramm des Wassers 0,415767 Gramm betragen. Demnach beläuft sich die Quantität der jedenfalls freien Kohlensäure in derselben Wassermenge auf 0,066706 Gramm oder 34,66 Ccm. bei 6,6 ° C.

Auffällig ist die ungemaine Reinheit des untersuchten Wassers, und zwar um so mehr, als die Quelle, am Fusse des Hochfläschen und Brünnelistockes hervorbrechend, ihr Reservoir und ihren Ausfluss im Kalke der Kreideperiode hat, aus welchem die umgebenden Gebirge ausnahmslos bestehen.

Der Besitzer der Quelle, Herr Hauptmann Hegener in Siebenen, auf dessen Wunsch die Analyse ausgeführt wurde, hat in ihrer Nähe ein bequemes Kurhaus erbaut, in welchem das Wasser zu kalten und warmen Bädern aller Art verwendet werden soll. Dem Vernehmen nach soll sich der alte Ruf der Quelle, welcher die Bewohner der Umgegend heilkräftige Wirkungen bei Hautkrankheiten und bösartigen offenen Wunden zusprechen, in vielen Fällen auch neuerdings als gerechtfertigt erwiesen haben — vielleicht dass die ungemaine Reinheit des Wassers, in welcher es die Therme von Pfäfers bei Weitem übertrifft, das Ihrige dazu beiträgt. Die herrliche Lage des Bades im Hintergrunde des schönen Hinterwäggithales wird nicht verfehlen, den Aufenthalt daselbst in hohem Grade angenehm und erquicklich zu machen.

[J. Wislicenus.]