

und der Niederschlag gewaschen. Das Bleisalz ist frei von Ammoniak; es wird noch feucht in Weingeist suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und die weingeistige Alloxansäure-Lösung in gelinder Wärme verdunstet.

Die Alloxansäure bleibt als farblose zähe Masse von stark saurem Geschmack zurück, die allmählig krystallinisch erstarrt. Schlieper ist der Ansicht, dass der amorphe Zustand der Säure durch zu hohe Temperatur während des Abdampfens der Lösung herbeigeführt werde; ich erhielt sie indess auch dann zuerst amorph, wenn ich die weingeistige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunsten liess.

Th. Simmler. — Chemische Untersuchung der oberen Mineralquelle zu Seewen im Kanton Schwyz.

Topographisches und Historisches.

Eine halbe Stunde westlich unter dem Hauptflecken Schwyz, am Ausfluss des lieblichen, durch die kleine Ruineninsel Schwanau gezierten Lowerzersee's und am östlichen Ende des Rigiberges, liegt in gar anmuthiger Umgebung die kleine Filiale Seewen.

Schon seit 1700 befindet sich daselbst eine Kuranstalt, indem eine dort vorkommende Mineralquelle sowohl zum Baden als Trinken benutzt wird. Dieselbe wurde noch vor 1835 von Löwig analysirt, und ergab sich im Allgemeinen als ein Eisenwasser mit vorwiegendem Gehalt an Chloralkalien. Diese Quelle befindet sich im Gasthof zum Rössli, nahe an der Seewern, die nicht weit davon aus dem Lowerzersee abfließt.

Fast ebenso lange bekannt, aber weniger beachtet, war eine andere Quelle ähnlicher Art, die einige hundert Schritte höher, gegen Schwyz zu, im Grunde einer Cysterne zu Tage tritt. Diese soll Anfangs nur wie gewöhnliches Wasser benutzt worden sein, indessen musste sie sich denn doch durch ihren abweichenden Geschmack und andere auffallende Eigenschaften bemerklich machen. Ohne Zweifel liess man sich, durch die bereits bestehende Badeanstalt bei der untern Quelle, abhalten, derselben mehr Aufmerksamkeit zu schenken, sie untersuchen zu lassen und ebenfalls zu Heilzwecken öffentlich zu verwenden. Erst seit 1845, als sie Eigenthum der gegenwärtigen Besitzer wurde, schien der Gedanke daran aufzutauchen, und seit einigen Jahren besteht nun wirklich an jener Stelle ein Gasthaus mit Badeeinrichtung.

Die hier vorliegende chemische Analyse gilt dieser letztern Quelle und wurde auf den Wunsch und das Ansuchen der Besitzer — Frau Ulrich und Sohn zum neuen Mineralbad im Sternen — von Herrn Professor Staedeler übernommen, der dann seinerseits mich wieder mit dem Vertrauen beehrte, mir die Ausführung derselben zu übertragen. In dem Folgenden nun findet man in Kürze die Untersuchung und ihre Resultate dargestellt.

I. Besuch der Quelle.

In der ersten Woche des Monats August 1854 wurde mir die hohe Ehre zu Theil — der genaueren Orientirung und einiger speziellen Bestimmungen wegen — im Begleit von Herrn Professor Staedeler einen Besuch bei der Quelle zu machen.

Wir fanden im Keller an der nordöstlichen Ecke des Hauses eine, zu Untersuchungen freilich sehr unbe-

quem gelegene, 3,2 Meter tiefe Cysterne, die ungefähr zu $\frac{2}{3}$ angefüllt sein mochte. Mitteltst zweier Pumpbrunnen von Holz wird das Wasser einmal in die überliegende Küche, dann auch in das, hinten angebaute, Badelokal in den Wärmekessel geführt.

• Was die physikalischen Verhältnisse — Wassermenge und Temperatur — anbetrifft, so legte man keinen besondern Werth darauf, dieselben genau zu bestimmen, was ohnehin, der Lokalität wegen, keine leichte Aufgabe gewesen wäre. Die Wassermenge wurde gerade aus dem Grunde, nicht gemessen. Bei der Erforschung der Tiefe der Cysterne bemerkten die Besitzer beiläufig, es sei seiner Zeit beim Ausschöpfen und Ausgraben des tiefen Schlammes derselben, als man auf kiesigen Grund kam, plötzlich ein starker Wasserstrahl hervorgesprungen, welcher die Cysterne in 34 Stunden wieder bis an den Rand anfüllte.*)

Eine einzige Temperaturbeobachtung am 4. August, die in der Weise angestellt wurde, dass man Morgens 11 Uhr eine grosse beschwerte Flasche mit einem Thermometer an einer Schnur in den Grund der Cysterne versenkte und um $3\frac{1}{2}$ Uhr Nachmittags wieder heraufzog und ablas, ergab $10^{\circ},7$ C. Die Luft des Kellers, die indess, während der Dauer unserer Arbeiten, durch eine offene Thür unmittelbar mit der äussern kommunizierte, zeigte $17^{\circ},2$ C.

In Beziehung auf die physikalisch-chemische Phäenomenologie zeigt das Seewerwasser verschiedene Eigenthümlichkeiten :

• *) Der Schlamm sei von vielen gelben Adern durchzogen gewesen, und beim Hervorspringen des Wassers habe sich ein so starker Geruch nach faulen Eiern bemerkbar gemacht, dass er kaum auszuhalten war.

1) Wird es an Ort und Stelle, entweder in der Küche oder beim Wärmkessel, in eine wasserhelle Flasche gepumpt, so zeigen sich öftere schmutzig schwarzgrüne Flöckchen, die sich in der Ruhe und bei gutem Verschluss absetzen und ein zusammenhängendes sammet-schwarzes Sediment bilden, das in Form eines Ringes den Boden der Bouteille umgibt. Die überstehende Flüssigkeit ist dann wasserklar, besitzt einen etwas vitriolähnlichen, faden Geschmack, bläut in Zeit von 3 Minuten rothes Lakmuspapier vollständig, riecht aber durchaus nicht nach Schwefelwasserstoff, obschon im Keller bei der Cysterne etwas von diesem Geruch zu bemerken war. Nach späteren Versuchen im Laboratorium ergab sich die Menge jenes Sedimentes im bei 150° getrockneten Zustande, wobei es dann eine dunkelgraue Farbe hat, zu 0,03 bis 0,05 Gramm pro 1000 CC. aq. Beim Glühen im Platintiegel wird es rothbraun und verliert 20 Proc. an Gewicht. Einer qualitativen Analyse zufolge enthält es: Stickstoffhaltige organische Substanz, Schwefeleisen, Kieselsäure (verhältnissmässig viel), Phosphorsäure (Spur), Thonerde (?).

2) Lässt man eine Flasche Seewerwasser offen an der Luft stehen, so tritt erst eine weisslichgelbe Trübung ein; im Verlauf eines Tages (bei grösserer Oberfläche schneller) hat sich am Boden ein lichtbrauner, flockiger Niederschlag gesammelt, der grell gegen das schwarze Sediment absticht. Seine qualitative Analyse ergab: Stickstoffhaltige organische Substanz, Eisenoxydhydrat (Hauptbestandtheil), Mangan (Spur), Phosphorsäure (Spur), Kieselsäure.

3) Wird das Seewerwasser gekocht und längere Zeit im Kochen erhalten, so trübt es sich zuerst unter

Gasentwicklung, und lässt allmählig einen stark braun gefärbten Bodensatz fallen; derselbe besteht aus: Kohlensaurem Kalk (Hauptbestandtheil), kohlensaurer Magnesia (sehr wenig), Eisenoxydhydrat, Manganoxydhydrat (Spur), Phosphorsäure (sehr merklich), Kieselsäure. Das gekochte Wasser ist vollkommen klar und farblos, reagirt noch alkalisch, enthält aber kein Eisen und keine Phosphorsäure mehr, dagegen noch etwas Kalk und Magnesia, die durch die Gegenwart des kohlensauren Natrons zurückgehalten werden.

4) Das Seewerwasser färbt während eines Sommers die Badelinge stark nankinggelb und macht sie brüchig, so dass sie wie Zunder zerreisst und zerstäubt. Diese Wirkung muss dem öftern Einfluss des kohlensauren und kieselsauren Natrons auf die Pflanzenfaser zugeschrieben werden; beklagen sich doch die Hausfrauen aus dem gleichen Grunde so sehr über die Wäscherinnen, welche sich der nun immer mehr in Anwendung kommenden Soda bedienen.

5) Hat man Seewerwasser in Bouteillen aufgehoben, so sieht man selbst neue weisse Körke in nicht gar langer Zeit an den Partien wo sie mit dem Wasser in Berührung kommen, schwarz werden. Diese Erscheinung lässt sich in doppelter Weise erklären, es können einmal die Gerbsäuren des Korkes sein, welche auf das Eisenoxydul des Mineralwassers einwirken; auch wäre es möglich, dass der Kork schwefelhaltig wäre, in dem alkalischen Wasser würde dann eine Fällung von Schwefeleisen entstehen, die am Stöpsel haften bleibt. Entscheidende Versuche wurden gerade nicht angestellt, es zeigte sich aber, dass wenn man ganz frische Körke in

eine neutrale Eisenchlorürlösung bringt, dieselben auch dunkler bis schwarz werden.

Die chemischen Operationen an der Quelle beziehen sich auf die quantitative Bestimmung der Kohlensäure, das Auffangen der permanenten gelösten Gase, auf Abdampfung einer grössern Partie Wasser mit Salzsäure zur Bestimmung des Ammoniaks, sowie auf einige qualitative Versuche, wobei sogleich die Anwesenheit des Eisens und Abwesenheit des Schwefelwasserstoffs konstatiert wurde. — Um die Kohlensäure so genau wie möglich zu bestimmen, wurde eine 1340 CC aq. fassende Bouteille mit einem doppelt durchbohrten Korke versehen, in die eine Oeffnung derselben ein Heber eingepasst, dessen längerer Schenkel bis nahe auf den Grund der Flasche reichte, der kürzere äussere aber sich nur bis an die gewünschte Höhe des Halses erstreckte. Die zweite Oeffnung versah man mit drei langen durch Kautschuk luftdicht verbundenen Glasröhren, deren oberste mit einem Korkchen verschlossen war. In die Flasche wurden zuvor 100CC einer Mischung von $\text{BaCl} + \text{NH}_3$ gebracht, und dann die ganze Einrichtung an einer Schnur mit Gewichten belastet in die Cysterne versenkt. Auf dem Grunde angelangt, zog man das Korkchen der kommunizirenden, über das Niveau ragenden Röhre weg, worauf das Wasser durch den Heber in die Flasche floss. Sowie der Luftstrom am obern Ende der Röhrenverbindung aufgehört hatte, wurde nach deren Verschluss der Apparat wieder heraufgezogen. — Der entstandene Niederschlag war sehr beträchtlich.

Da Eisenquellen gewöhnlich einen ockerigen Absatz zu machen pflegen, der oft noch seltenere Elemente enthält, so bemühte ich mich, mittelst eines an einem Ring und Stock befestigten Leinwandbeutels welchen aus der

Tiefe zu kriegen, zog aber einen schwarzen, übel riechenden Schlamm herauf, der im Laboratorium näher untersucht wurde. — Den Beschluss der Arbeiten in Seewen bildete noch die Füllung einer Partie Flaschen an dem Pumpbrunnen in der Küche, welche sogleich verkorkt und versiegelt und hernach in's Laboratorium nach Zürich versandt wurden. Die quantitative Analyse konnte aber zum grössten Theil erst im Verlaufe des Winters 18⁵⁴/₅₅ ausgeführt und beendigt werden.

Betreffend endlich die geognostischen Verhältnisse der Gegend von Seewen, so ist zu bemerken, dass sie grösstentheils der Kreideperiode angehört. Wir finden fast alle Schichten vertreten, besonders tritt der Neocomien- und der hier eigenthümliche Seewerkalk auf. Nebenbei ist das Nummulitengebilde in grösserer Ausdehnung anzutreffen, das hier namentlich von Interesse sein dürfte, indem es zahlreiche Nester eines, aus kleinen nummulitenartigen Petrefacten bestehenden, Rotheisens und viele Silicate enthält.

II. Qualitative Analyse.

Der qualitativen Analyse des Wassers liess ich eine spezifische Gewichtsbestimmung vorangehen. Sie wurde mit dem Piknometer ausgeführt, mit Beobachtung der Vorsicht, das Mineralwasser die Temperatur des destillirten annehmen zu lassen, die in der Regel 15° bis 16° C. betrug. Das frische Wasser, aus dem sich einzig die Suspension der schwarzgrünen Flöckchen gesetzt hatte, zeigte nach einem Mittel von 3 gut übereinstimmenden Versuchen ein spez. Gewicht = 1,00085. Wasser aber, das in einer Bouteille lange Zeit an der Luft gestanden, und aus dem sich der lichtbraune Nie-

derschlag bereits abgesetzt hatte, zeigte nur noch 1,00023 spez. Gewicht.

Es ist schon bemerkt worden, dass das Wasser eine alkalische Reaction besitzt, was sonst bei eisenhaltigen Quellen seltener der Fall ist, und bekanntlich die sogenannten Stahlwässer Sauerlinge darstellen. Die qualitative Analyse, bei der im Allgemeinen der übliche Weg eingeschlagen worden, ergab :

- 1) Keine durch HS in saurer Lösung fällbaren Metalle;
- 2) Eisenoxydul (als Carbonat),
- 3) Manganoxydul (Spur);
- 4) Thonerde (Spur?);
- 5) Magnesia (als Carbonat);
- 6) Kalk (als Carbonat);
- 7) Weder Strontian noch Baryt;
- 8) Natron (zum Theil als Carbonat);
- 9) Kali;
- 10) Lithon (Spur?);
- 11) Ammoniak;
- 12) Kohlensäure;
- 13) Weder Schwefelwasserstoff noch ein lösliches Schwefelmetall;
- 14) Schwefelsäure (sehr wenig);
- 15) Kieselsäure;
- 16) Keine Borsäure;
- 17) Phosphorsäure;
- 18) Chlor;
- 19) Weder Brom, Jod noch Fluor;
- 20) Organische Substanz (nicht unbedeutend);
(Stickstoffhaltige Krp. und sogen. Quellsatzsäure);
- 21) Stickstoff (als gelöstes Gas).

Als Kommentar zu Vorstehendem mögen folgende Bemerkungen dienen :

Ad 2. Das Eisen ist mit den gewöhnlichen spezifischen Reagentien nicht direkt im Wasser nachzuweisen, einzig ein Zusatz von AmS gibt nach langem Stehen einen Niederschlag schwarzgrüner Flöckchen; dagegen verräth es sich von selbst durch Stehenlassen des Wassers an der Luft. Löst man den ockergelben Niederschlag in Säuren, so lässt sich alsdann das Eisen mit Leichtigkeit nachweisen. Da dieses auch in einer kohlen-sauren alkalischen Flüssigkeit ebenso gut als Oxyd wie als Oxydul vorhanden sein kann^{*)}, — wie ich mich noch durch besonders angestellte Versuche überzeugte — und eine solche Lösung im einen oder andern Falle an der Luft stehend Eisenoxydhydrat fallen lässt, so wurde das Seewerwasser längere Zeit mit Salzsäure in einem vollständig angefüllten Kölbchen mit Capillarröhre gekocht und hernach Ferrocyankalium und Ferridcyankalium zugesetzt. Das erste gab einen hellblauen allmähig an der Luft nachdunkelnden, das zweite sogleich einen dunkelblauen Niederschlag. Rhodankalium reagirte erst nachdem noch mit ein Paar Tropfen Salpetersäure aufgekocht worden war. Demzufolge unterliegt es keinem Zweifel, dass das Eisen als Oxydul in dem Seewerwasser vorkommen müsse. Es ist wahrscheinlich, dass die Gegenwart so vieler organischen Substanzen es ist, welche die Reactionen der gewöhnlichen Reagentien verhindert oder modificirt.

Ad 4. Die alkalische Reaction des Mineralwassers hielt mich nicht ab, nach Thonerde zu suchen. Zu dem Zweck wurde eine Partie trockenen Rückstandes in HCl gelöst, Kieselsäure abfiltrirt, Filtrat mit Barytwasser im

^{*)} Berzelius Lehrbuch der Chemie, 5te Aufl., Bd. III, pag. 606 und 626, und H. Rose Analyt. Chemie, Bd. I, pag. 122.

Ueberschuss versetzt, wieder filtrirt und zum Filtrat NH_3 gefügt. Es waren nach einiger Zeit etwelche, fast durchsichtige, Flöckchen bemerkbar. Ob sie wirklich Thonerde gewesen, konnte ich nicht näher untersuchen.*)

Ad 7. Baryt und Strontian wurden im Wasser, im Kesselstein und im Schlamm aufgesucht, aber nicht gefunden.

Ad 11. Ammoniak. In Scewen wurden 4110CC Wasser in einer Porzellanschale mit Salzsäure auf den Sechstel eingedampft, der Rückstand in Zürich noch mehr eingengt und dann in einer tubulirten Retorte mit reiner Natronlauge destillirt, während der Retortenhals in ein kleines Kölbchen mit verdünnter Salzsäure eintauchte. In der Vorlage wurden weisse Nebel sichtbar, die Flüssigkeit gab hernach mit Platinchlorid und Weingeist einen geringen gelben Niederschlag, der 0,0009 Grm. NH_4O p. m. entsprach.

Ad. 10. Lithion. Zur quantitativen Bestimmung desselben, sowie des Broms und Jods und anderer in geringer Menge vorkommender Körper, wurde der Rückstand von 5 Litres Wasser verwendet und derselbe nach der Methode von Fresenius**) analysirt. Da bei der Extraction der Salzmasse, die das Lithion enthalten sollte, die Weingeist- und Aethermischung nicht völlig wasserfrei war, so ging Kali und Natron mit in die Lösung, die Reaction wurde also unsicher, obschon ich dann und wann Spuren von Purpurstreifen in der aufflackernden mattgelben Flamme wahrnahm. An eine quantitative Bestimmung war jedenfalls nicht zu denken.

*) Diese Aufsuchung der Thonerde und Trennung derselben von der Phosphorsäure beruht auf der Angabe von H. Rose, dass Thonerde vollständig löslich in Barytwasser sei. A. a. O. pag. 52.

**) Fresenius, Quantitative chem. Analyse, pag. 435.

Ad 13. Schwefelwasserstoff. Da im Keller bei der Cysterne ein solcher Geruch wahrzunehmen war, so wurden, in der Absicht eine quantitative Bestimmung vorzunehmen, an der Quelle 2 Flaschen Wasser mit $\text{AsO}_3 + \text{HCl}$ versetzt und sogleich verkorkt; es ist aber bis heute in diesen Flaschen noch nicht die Spur eines gelben Niederschlages zu bemerken. Auch Nitroprussidnatrium brachte nicht die geringste Reaction hervor, während sie in einer künstlichen Mischung von $\text{Na}\ddot{\text{C}}^2 + \text{HS aq.}$ sogleich entstand.

Dass aber Schwefelwasserstoff dennoch mit der Quelle in gewissen Beziehungen stehen müsse, ging aus anderen Untersuchungen hervor. So habe ich pag. 7 erwähnt, dass das schwarze Sediment, das anfänglich in Suspension sich im Wasser befand, Schwefeleisen enthält, und zwar in der Form von FeS , was in der Weise geprüft wurde, dass man das Sediment mehrerer Flaschen sammelte, in ein kleines Kölbchen mit Gasleitungsröhre brachte, Chlorwasserstoffsäure aufgoss und den Gasstrom in eine Bleizuckerlösung leitete. Es entstand neben starkem Geruch nach HS eine schwarzbraune Fällung. Der filtrirte Inhalt des Kölbchens war nur schwach gelblich gefärbt, gab mit Ferrocyankalium einen hellblauen nachdunkelnden Niederschlag; wurde aber die Lösung mit einem Tropfen Salpetersäure erwärmt, so wurde sie stark gelb und gab mit Ferrocyankalium sogleich Berlinerblau.

Wurde der aus dem Grunde der Cysterne heraufgeholt Schlamme ebenso behandelt, so traten fast die nämlichen Erscheinungen, nur im verstärkten Masstabe ein. Der Schlamm ist in Salzsäure nicht vollkommen löslich, es bleibt ein ansehnlicher, schmutziggrauer Rückstand, der beim Glühen schwarz, zuletzt röthlichbraun wird und

sehr Kieselsäure haltig ist. Das Filtrat enthält neben Eisenoxydul auch noch Oxyd.

Diese Uebereinstimmung in der qualitativen Zusammensetzung des schwarzen Sedimentes in der Flasche und des Schlammes in der Cysterne (dieser enthielt ebenfalls noch Mangan und Phosphorsäure) lassen mit Sicherheit schliessen, dass jenes von diesem herstamme. Die saugende Wirkung der Pumpen wühlt natürlich den Schlamm auf, und dieser wird alsdann in feiner Suspension mit heraufgezogen. — Durch obige Verhältnisse ist man aber noch zu viel interessanteren Schlüssen berechtigt. — Wenn man sich eine künstliche Lösung von FeO oder Fe_2O_3 in Na_2C^2 bereitet und einen HS gasstrom hineinleitet oder HS aq. zugiesst, so entsteht in beiden Fällen eine schwarzgrüne Trübung und auch bald ein Niederschlag. (Auf Zusatz von AmS erfolgt der Niederschlag sogleich.) Das Vorhandensein einer so grossen Masse Schwefeleisen im Grund der Cysterne lässt daher vermuthen oder vielmehr schliessen, es müssen daselbst noch HS exhalationen vorkommen*), oder, was ebenfalls möglich, es müsse neben der Eisenquelle noch eine besondere Schwefelquelle austreten. Sollte diess der Fall sein, so könnten diese beiden Quellen durch ihren Zusammenfluss nicht anders als störend aufeinander ein-

*) Wir erinnern uns hierbei zugleich der auf pag. 6 in der Note erwähnten Aussagen der Badbesitzer. Auch dürfen wir nicht vergessen, dass hier die schönste natürliche Gelegenheit zur Bildung von Eisenkiesen, Spatheisenstein, Sphärosiderit und anderen eisenhaltigen Mineralien, sowie Silicaten, auf nassem Wege sich darbietet. Nach einigen Jahrhunderten oder Tausenden wird vielleicht dieser schwarze Schlamm einen erhärteten, dunkeln, kieseligen Schiefer darstellen, der eine Menge Schwefelkiese enthält.

wirken, denn sie beraubten sich gegenseitig ihrer vorzüglichsten Bestandtheile. In der That zeigte sich auch der Eisengehalt des Secerwassers bei der quantitativen Analyse weit unter Erwarten.

Ad 18. Das Chlor ist in ziemlicher Menge an Natrium und Kalium gebunden im Wasser vorhanden; die gewöhnliche Reaktion mit AgN wird aber durch die Suspension von Schwefeleisen und durch vorhandene organische Substanz masquirt. Man erhält in frischem Wasser eine dintenartige, schwarzviolette Trübung, die unter Aufklärung einen schwarzen Niederschlag (auch bei Lichtabschluss) absetzt. Aus dem schwarzen Praecipitat lässt sich das AgCl mit NH_4O ausziehen. — Hat aber das Wasser vor Zusatz des AgN längere Zeit an der Luft gestanden, so fällt das Chlorsilber weiss nieder.

Die Untersuchung hat wirklich gezeigt, dass mit dem braungelben Niederschlag zugleich auch organische, stickstoffhaltige Substanzen zu Boden fallen. (Vergleiche pag. 128, 2).

Ad 17. Phosphorsäure wurde in den freiwilligen Sedimenten mittelst der Probe mit molybdänsaurem Ammoniak deutlich nachgewiesen, dann auch im Niederschlag der sich beim Kochen des Wassers absetzt (vergl. pag. 128, 3). Dieser wurde in HCl gelöst mit NH_3 gefällt, der braune Niederschlag getrocknet mit phosphorsäurefreiem Salpeter und Soda auf Platin geschmolzen (zur Aufsuchung des Mangans), einen Theil der schön grünen Schlake in NO_5 , HO gelöst (der andere zur Manganprobe mit Mennig verwendet) und mit NH_4Mo erwärmt. Sogleich gelbe Färbung, nach einiger Zeit verhältnissmässig starker citrongelber Niederschlag.

Ad 19. Zur Bestimmung von Brom und Jod den

Rückstand von 5 Litres aq. mit starkem Weingeist mehrmals ausgezogen, Weingeist verdunstet, Salzmasse in Wasser gelöst und mit AgN gefällt, das AgCl wiederum mit $\text{K}\ddot{\text{C}}$ reduzirt und das entstandene KCl auf Jod und Brom nach den verschiedenen Methoden geprüft, jedoch fruchtlos.

Ad 20. Stickstoffhaltige organische Substanzen. Diese sind in nicht geringer Menge vorhanden. Dampft man Seewerwasser zur Trockne ab und erhitzt den von Eisenoxyd gelbbraun gefärbten Rückstand bis zum Glühen, so wird derselbe schwarz, nach einiger Zeit aber wieder heller. Wenn man den ungeglühten Rückstand mit Weingeist behandelt, so wird dieser von Extractivstoffen braun gefärbt, erhitzt man etwas von jenem in einem Glasröhrchen, so entsteht empyreumatischer Geruch; die Dämpfe färben rothes Lakmuspapier stark blau. Dasselbe geschieht beim Erhitzen des schwarzen und hellbraunen Sedimentes, des Kesselsteins und des Schlammes. Kocht man diesen (den Schlamm) längere Zeit mit Kalilauge aus, so entsteht eine tiefbraun gefärbte, trübe Flüssigkeit, die auf Zusatz von Essigsäure starke Wolken fallen lässt und sich etwas aufklärt. Das Filtrat gibt mit essigsauerm Kupferoxyd versetzt einen ziemlich starken, braunschwarzen Niederschlag, was auf sogenannte Quellsatzsäure hindeuten soll; kohlen-saures Ammoniak gab im Filtrat keinen Niederschlag mehr, also wäre keine Quellsäure vorhanden.

Ad 21. Permanente Gase. In Seewen wurde ein Kolben von 975CC Inhalt vollständig mit Mineralwasser angefüllt, eine mit demselben Wasser gefüllte Gasleitungsröhre aufgesetzt und dann $\frac{3}{4}$ Stunden lang gekocht. Die entweichenden Gasblasen wurden in einem nach Bunsen vorgerichteten Probirgläschen über Kali-

lange aufgefangen, das hernach zugeschmolzen wurde. Die Menge des Gases betrug 10 bis 20CC; es wurde nur qualitativ im Voltaischen Eudiometer auf Sauerstoff untersucht und frei davon gefunden. Da nach der Detonation mit Knallgas und Wasserstoff keine Volumverminderung eingetreten war, so ist es als reines Stickgas zu betrachten, was sich auch vermuthen liess.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass der Schlamm extra auf Arsen und Antimon und einige seltener vorkommende Metalle untersucht wurde, jedoch ohne Erfolg. Im Kesselstein wurde etwas Kupfer aufgefunden, das wir aber offenbar nicht dem Mineralwasser zuzuschreiben haben, da es eben in einem kupfernen Kessel erwärmt wird.

III. Quantitative Analyse.

Es sei von vorne herein bemerkt, dass die zu den einzelnen Bestimmungen nöthigen Quantitäten Wassers niemals abgewogen, sondern stets in zuverlässig graduirten Gefässen abgemessen wurden. Es ist dieses Verfahren für solche Zwecke nicht nur mindestens so genau, sondern auch bequemer und Zeit ersparender als das sonst übliche. Bei etwaigem Abdampfen des Wassers wurde das schwarze Sediment nie mitgenommen, sondern immer decantirt.

I. Bestimmung der Gesammtmenge fester Bestandtheile und der organischen Substanzen.

500CC Wasser zuerst in Platin auf dem Wasserbade eingedampft, dann bei 150° im Luftbad getrocknet und gewogen, hernach gelöst bis zum Verschwinden der Schwärzung und wieder gewogen; Gewichtsverlust als organische Substanz in Rechnung gebracht.

Nach einem Mittel von zwei gut übereinstimmenden

Versuchen wurde erhalten: Rückstand bei 150° = 0,5585Grm. p. m.; Organische Bestandtheile = 0,0505Grm. p. m.

II. Bestimmung der Kieselsäure.

Nach dem gewöhnlichen Verfahren (vide Fresenius Quantitative Anal., 3te Aufl.) ergab sich das Mittel aus zwei Bestimmungen zu 0,0121Grm. p. m.

III. Bestimmung des Eisens.

Das eine Mal 500CC aq. zur Trockne verdampft, Si mit HCl abgeschieden, zum Filtrat Salmiak, Ammoniak und Schwefelammonium, das Schwefeleisen abfiltrirt, zur Trennung von Mangan in Salpetersäure gelöst, gekocht und mit kohlen. Baryt gefällt. Das Eisen als Fe_2O_3 gewogen ergab 0,0050Grm. $\bar{\vee}$ 0,0045Grm. Fe O p. m.*)

Zur zweiten Bestimmung wurde der Niederschlag, der beim Kochen von 500CC aq. entstand, benutzt. Dieser wurde wie vorhin der Rückstand behandelt, die Trennung des Eisens vom Mangan suchte man aber mit bernsteinsaurem Ammoniak zu bewerkstelligen. Ich erhielt 0,0056 Fe_2O_3 p. m. $\bar{\vee}$ 0,0050 Fe O p. m. Das Mittel aus beiden Versuchen beträgt demnach 0,0047Grm. p. m. Das Mangan war in zu geringer Menge vorhanden, als dass weder nach der einen noch nach der andern Methode eine Trennung hätte stattfinden können.

IV. Kalkbestimmung.

Mittel aus zwei gutstimmenden Versuchen nach bekanntem Verfahren $CaC = 0,3861$ Grm.

V. Magnesiabestimmung.

500CC aq. gekocht, den Niederschlag abfiltrirt, in

*) Ich bediene mich dieses ($\bar{\vee}$) Zeichens um die chemische Aequivalenz auszudrücken.

HCl gelöst, nach Entfernung des Kalks die Magnesia mit phosphors. Natron gefällt und nach dem Glühen als Mg^2Ph gewogen. Die im Filtrat sich vorfindende Bittererde mit chemisch reinem Quecksilberoxyd abgeschieden und die gefundene Menge Mg zur vorigen addirt.*) Gesamtmenge Mg = 0,0232Grm. p. m.

VI. Bestimmung der Chloralkalien.

In zwei Versuchen mit je 500CC aq., das eine Mal nach der Liebigschen, das andere Mal nach der Berzeliuschen Methode (Abscheidung der Magnesia mit HgO), ergab sich als Mittel = 0,1218Grm. p. m.

VII. Bestimmung des Kalis.

Aus den reinen Chloralkalien wurde das Kali mit Platinchlorid und Weingeist abgeschieden, unter Berücksichtigung aller nöthigen Vorsichtsmassregeln. Zwei Versuche gaben ein Mittel von Chlorkalium = 0,0532Grm. p. m. also Kali = 0,0336Grm. p. m.

VIII. Berechnung des Natrons.

Aus obigen Daten berechnet sich das Chlornatrium zu 0,0686Grm. p. m., folglich das Natron zu 0.0363Grm. p. m.

IX. Bestimmung des Chlors.

Nachdem sich zuerst die an der Luft entstehenden freiwilligen Niederschläge gesetzt, wurde in dem decantirten Wasser das Chlor wie gewöhnlich bestimmt. Zwei gut stimmende Versuche ergaben im Mittel 0,0352Grm. Chlor p. m.

X. Bestimmung der Kohlensäure.

1) An der Quelle, auf pag. 9 beschriebene Weise

*) Die Menge Bittererde im Filtrat war hier wegen der Anwesenheit von kohlens. Natron etwas grösser als gewöhnlich.

durch Fällen mit $\text{BaCl} + \text{NH}_3$. Im Laboratorium wurde der starke Niederschlag noch in der Flasche mehrmals mit heissem destillirtem Wasser ausgewaschen und dann auf ein Filter gebracht, nach dem Trocknen Portionweise in dem Kohlensäureapparat von Staedeler mittelst HCl zeretzt. Aus 1240CC Wasser erhielt man $2,4324\text{Grm.}$ bei 150° getrockneten Niederschlag = $1,9627$ p. m. Von diesem gaben :

1)	$0,6019\text{Grm.}$	=	$0,1709\text{Grm. CO}_2$.
2)	$0,8014$ »	=	$0,1630$ » »
3)	$1,0110$ »	=	$0,2202$ » »
	$2,4143\text{Grm.}$	=	$0,5541\text{Grm. CO}_2$.
und	$2,4324$ »	=	$0,5582$ » »
		=	$0,4500$ » » p. m.

2) 500CC Wasser aus einer Flasche, die 6 Monate verpicht gestanden, gaben :

bei 150° getrockn. Niederschlag = $0,9700 = 1,9400$ p. m.

Davon verloren $0,9555\text{Grm.}$ an $\text{CO}_2 = 0,2002\text{Grm.}$

mithin $0,9700$ » » » = $0,2024$ »

$= 0,4048$ » p. m.

Wir betrachten natürlich nur das obere Resultat als das gültige.

XI. Bestimmung der Schwefelsäure.

Nach dem Ansäuern mit Salpetersäure wurde die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt gefällt. Das Mittel von zwei Versuchen ergab Schwefelsäure = $0,0042\text{Grm.}$ p. m.

XII. Bestimmung der Phosphorsäure.

938CC Wasser in einem Kolben ausgekocht, den stark braunen Niederschlag abfiltrirt, in Salpetersäure gelöst und die Phosphorsäure nach Sonnenschein *) von

*) Vide Fresenius. A. a. O. pag. 222 u. 231.

allen Basen mittelst Molybdäns. Ammoniak getrennt. Nach Erwärmen und mehrwöchigem Stehenlassen den nicht ganz unbedeutenden, schön gelben Niederschlag in NH_3 gelöst und die PhO_5 nach Zusatz von AmCl mit MgS ausgefällt.

938CC aq. gaben $\text{Mg}_2\text{Ph} = 0,0045\text{Grm.}$
 $\bar{\text{V}} 0,0029 \text{ » } \text{PhO}_5.$
 $= 0,0031 \text{ » } \text{ » } \text{ p. m.}$

Recapitulation der analytischen Resultate.

Es wurden gefunden :		Gramm.
Nach III	Eisenoxydul	= 0,0047
» IV	Kohlensaurer Kalk	= 0,3861
» V	Magnesia	= 0,0322
» VI	Chlorkalium	= 0,0532
	$\bar{\text{V}}$ Kali	= 0,0336
» VIII	Chlornatrium	= 0,0686
	$\bar{\text{V}}$ Natron	= 0,0363
» II	Kieselsäure	= 0,0121
» X	Kohlensäure	= 0,4500
» XI	Schwefelsäure	= 0,0042
» XII	Phosphorsäure	= 0,0031
» IX	Chlor	= 0,0352
» I	Organische Substanzen	= 0,0505

Zusammenstellung der Verbindungen und ihrer Quantitäten.

Hierbei ging man von der Ansicht aus, dass in einer vollkommenen Lösung die Säuren und Basen nach dem relativen Grad ihrer chemischen Attraction mit einander verbunden seien, selbst ohne Rücksicht auf die Cohäsionsverhältnisse, so dass stets die stärksten Säuren an die stärksten Basen gebunden vorkommen. In einer Lösung ist ja ohnehin die Cohäsion der festen Mo-

lekeln fast Null, diese wird also nicht mehr so sehr auf die chemische Attraction influenziren können. Uebrigens in ist Bezug auf diese Verhältnisse, ohne ein genaues einlässliches Studium der Hydrodiffusion, einstweilen noch keine Aufklärung zu erwarten. — Bei diesen Berechnungen wurden die, in Fresenius quantitativer chem. Analyse, dritte Auflage, angeführten Atomgewichte angewandt.

Was die Verbindungen der $\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}\text{h}$ und $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{i}$ mit dem Natron betrifft, so beziehe ich mich auf Berzelius Lehrbuch der Chemie, V. Aufl., pag. 226 und 227, und G. Bischoff phys.-chem. Geologie, Bd. I, pag. 709, 825 u. 826.

In 1000CC Wasser oder 1 Litre wären somit enthalten :

Schwefelsaures Kali	= 0,0091Grm.
Chlorkalium	= 0,0456
Chlornatrium	= 0,0223
Phosphors. Natron ($\overset{\cdot\cdot}{\text{P}}\text{h}$)	= 0,0058
Kieselsaures Natron ($\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}\text{i}$)	= 0,0243
Zweifach kohlen. Natron	= 0,0232
» kohlen. Kalk	= 0,5560
» kohlen. Magnesia	= 0,1030
» „ Eisenoxydul	= 0,0104
(mit Spuren von Mangan)	
Quellsatzsäure, Stickstoffhaltige org. Substanzen, Spuren v. Ammoniaksalzen	= 0,0505
Summa fixer Bestandtheile	= 0,8502
Freie Kohlensäure	= 0,0200
	= 10,17CC bei 760MM u. 0°.
	= 10,05 » 722,8 » 10°,7 C. *)
Bicarbonatbildende $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$	= 0,2150Grm.
	= 109,32CC bei 760MM u. 0°.
	= 110,42 » 722,8 » 10°,7 C.

*) Da Seewen fast in derselben Höhe liegt wie das meteorol. Beobachtungslokal in Zürich (444 Meter über Meer), so nahm ich für jenes den nämlichen mittleren Barometerstand an.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass die obere Mineralquelle in Seewen zu den salinischen Natron-Eisenwassern gehört, dass aber Kalk und Magnesia in weit grösserer Menge darin vorhanden sind, als Eisen und Natron.

Vergleichen wir das Wasser dieser Quelle mit dem der unteren, welche sich im Besitze des Herrn Schuler befindet und im Jahr 1835 von Löwig analysirt wurde, so stellt es sich entschieden heraus, dass diese letztere weit ärmer an festen Bestandtheilen ist, wie die von mir analysirte obere Quelle im Sternen.

Nach Löwig enthalten 1000 Theile der untern Seewerquelle :

	Gramm.
Chlorkalium	= 0,00528
Chlornatrium	= 0,01585
Quellsaures Natron	= 0,05044
Kohlensaurer Kalk	= 0,23378
Kohlensaure Talkerde + aq.	= 0,01088
Phosphorsaure Thonerde	= 0,00063
Kohlensaures Eisenoxydul	= 0,00188
Kohlensaures Manganoxydul	= 0,00152
Quellsatzsaures Eisenoxyd	= 0,00137
Kieselerde	= 0,01392
Quellsaurer Kalk.	} Spuren.
» Magnesia.	
» Eisenoxyd.	

Ich bemerke dabei, dass diese Analyse dem Gemälde des Kantons Schwyz pag. 318 entnommen ist. Eine wesentliche Abweichung von meiner Analyse der oberen Quelle stellt sich weniger in qualitativer als in quantitativer Beziehung heraus, und da die Schulersche Quelle in unmittelbarer Nähe, und wahrscheinlich fast im Niveau des Lowerzersees und der Seewern sich

befindet, so ist einiger Grund zu der Annahme vorhanden, dass beide Quellen einen gemeinschaftlichen Ursprung haben, die untere aber durch eindringendes Seewasser verdünnt wird.

Philipp Schwarzenberg. — Beiträge zur Kenntniss der Kobaltverbindungen.

Bei der Darstellung von reinem Kobalt und der Untersuchung einiger Mineralien machte ich im Laboratorium des Herrn Professors Staedeler zu Zürich mehrere Beobachtungen, die für die Kenntniss der Kobaltverbindungen nicht ohne Interesse sind, und die ich daher in Folgendem veröffentliche.

1) Krystallisirtes Kobaltoxydoxydul.

Als ich oxalsaures Kobaltoxydul, welches durch Verdampfung seiner salmiakhaltenden, ammoniakalischen Lösung erhalten war, im offenen Platintiegel glühte, bemerkte ich, dass nach der Zersetzung der Oxalsäure sich unter Entweichung von Ammoniak Kobaltchlorür bildete. Nachdem das Ammoniak und, durch längeres Glühen an der Luft, auch das Chlor ausgetrieben war, löste sich das zurückgebliebene Oxyd des Kobalts nur theilweise in kochender concentrirter Salzsäure unter Chlorentwicklung auf, und es blieben grauschwarze, metallglänzende, microscopische Krystalle zurück, welche als Octaëder erkannt wurden.

Diese Krystalle sind unlöslich in kochender Salzsäure, Salpetersäure und in Königswasser, schwer aber