

## Chemische Analyse der Mineralquellen von Dorna Watra und Pojana negri in der Bukowina.

Von Dr. Pharmaciae **Josef Barber.**

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. Redtenbacher.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juni 1869.)

Im südlichen Theile der Bukowina, der an Siebenbürgen grenzt, befindet sich die Kameralherrschaft Kimpolung; zu dieser gehört auch der zwischen dem  $47^{\circ}$  und  $48^{\circ}$  nördlicher Breite und den  $44^{\circ}$  und  $45^{\circ}$  östlicher Länge befindliche Ort Dorna Watra, der in einem anmuthigen Thalkessel liegt, dessen östliche und westliche Seite von einer Reihe waldiger Gebirgsketten umgrenzt ist.

Die im Thale selbst und den angrenzenden Gebirgen, welche die Karpathen der Bukowina bildend, sich gegen Südosten hin den siebenbürgischen Karpathen anschließen, vorkommenden Gesteine bestehen aus Gneiß und Glimmerschiefer; die Streichungslinie ist eine südwestliche.

Mitten durch diesen Ort läuft der Fluß Dorna, dessen stellenweise eigenthümliches Aussehen, das sich durch ziemlich bedeutende Ablagerung eines rostbraunen Niederschlages charakterisirt, allsogleich verräth, daß das Vorkommen stark eisenhaltiger Quellen nicht selten ist.

Am rechten Ufer dieses Flößchens befindet sich nun die Badeanstalt, die mehrere Quellen besitzt, deren Fassung jedoch sich in einem äußerst primitiven Zustande befindet; blos zwei Ausläufer einer Quelle, deren Ursprung einige Klafter tief unter einem daselbst erbauten hölzernen Pavillon liegt, werden der Ausgiebigkeit wegen zum Baden und Trinken verwendet.

Gegenstand der chemischen Analyse war diese Quelle, deren Wasser in ein ziemlich großes hölzernes Bassin geleitet wird, über

welches ein auf hölzernen Säulen ruhendes Dach den Ausfluß der Quelle vor dem Einflusse der äußeren Witterungsverhältnisse ziemlich genügend schützt, von da aus wird das angesammelte Wasser nach Bedarf zur Wärmekammer und den Wannensäubern durch Röhren geleitet.

Die Temperatur des Wassers wurde am 20. October 1868 mit einem genauen Thermometer gemessen, und constant  $10^{\circ}$  C. gefunden; das Wasser ist frisch geschöpft ganz klar, anhaltend perlend und von angenehmen Geschmack. Die Reaction auf Lackmus ist deutlich sauer; bei längerem Stehen an der Luft scheiden sich Flocken von Eisenoxyd aus. Der beim Abdampfen erhaltene Rückstand ist bräunlich. Die qualitative Analyse ergab an gelösten Bestandtheilen: Kohlensäure, Kieselsäure, Chlor, Eisenoxydul, Kalk, Magnesia, Kali und Natron.

Ammoniak wurde in 3 Litres nach der Boussingault'schen Methode gesucht; das Resultat war ein negatives.

Zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Bestandtheile wurde folgende Methode angewendet.

Die Kohlensäure wurde an der Quelle bestimmt, indem gemessene Wassermengen in Flaschen gebracht wurden, welche ammoniakalische Chlorbaryumlösung enthielten; der erhaltene Niederschlag von kohlensauren Baryt wurde im Laboratorium gut ausgewaschen und im Kohlensäureapparat mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt. Das Chlor wurde aus einer durch Eindampfen concentrirten Menge des Wassers als Chlorsilber gefällt, mit den nöthigen Kautelen gesammelt und gewogen.

Aus größeren Wassermengen wurde die Kieselerde, das Eisen, der Kalk, das Kali und das Natron bestimmt; das betreffende Wasserquantum wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure in einer Platinschale zur Trockene gebracht, die Salzmasse mit verdünnter Salzsäure befeuchtet, in Wasser gelöst, die abgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt, getrocknet und gewogen, dann aber auf ihre Reinheit untersucht. Aus dem Filtrate wurde das Eisen durch Ammoniak abgeschieden, behufs Ausscheidung des etwa mit herausgefallenen Kalks oder Magnesia abermals in Salzsäure gelöst und wieder gefällt, getrocknet, gewogen, hierauf in Salzsäure gelöst, reducirt und mit Chämäleonlösung von bekannter Concentration austitirt.

In dem von Eisen resultirendem Filtrate wurde der Kalk durch zweimaliges Fällen mit oxalsaurem Ammon ausgeschieden, gesammelt, in kohlenstaueren Kalk überführt und als solcher gewogen.

Die Trennung der Alkalien von der Magnesia wurde einestheils in der Weise vorgenommen, daß die vom Kalke abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockene gebracht wurde, die Ammonsalze durch Glühen in einer Platinschale entfernt, der Rückstand gelöst und mit Barytwasser versetzt; der Niederschlag wurde in verdünnter Schwefelsäure digerirt, abfiltrirt, und die gelöste Magnesia als phosphorsaures Ammonsalz gefällt. Die Alkalien wurden nach Entfernung des überschüssigen Baryts in Chloride verwandelt, als solche gewogen, und mit Platinchlorid unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaßregeln getrennt.

Andererseits wurde die Scheidung der Alkalien von der Magnesia dadurch bezweckt, daß der nach dem Ausglühen resultirende Rückstand in Wasser gelöst und mit Quecksilberoxyd, das sorgfältig ausgewaschen wurde, versetzt, und unter Ersatz des verdampfenden Wassers im Wasserbade digerirt, dann zur Trockene gebracht, und zuletzt geglüht wurde, wobei sich das gebildete Quecksilberchlorid und überschüssige Quecksilberoxyd verflüchtigte. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, von der ungelöst bleibenden Magnesia abfiltrirt, und im Filtrate die Alkalien auf bekannte Weise bestimmt und getrennt.

Zur Controle der Analysen wurden gewogene Wassermengen eingedampft, die Summe der fixen Bestandtheile ermittelt, indem der Rückstand bei  $180^{\circ}$  C. getrocknet und gewogen wurde, und hierauf mittelst Schwefelsäure in schwefelsaure Verbindungen verwandelt; durch Vergleichung der direct gefundenen Mengen des Abdampfrückstandes als solchen und nach der Verwandlung in schwefelsaure Verbindungen mit der aus den Einzelbestimmungen berechneten Summe der festen Bestandtheile und der bei Überführung in schwefelsaure Salze erforderlichen Schwefelsäure ist für die Richtigkeit der Analysen die beste Controle geliefert.

Die im Wasser gelösten gasförmigen Bestandtheile wurden durch Auskochen in einem entsprechenden Apparate gewonnen und nach gasometrischen Methoden analysirt.

Das specifische Gewicht des Wassers wurde mittelst eines Piknometers bestimmt.

Aus der folgenden Zusammenstellung werden die Resultate der einzelnen Operationen ersichtlich:

### Kohlensäure.

Wassermenge in Grammen	Kohlensäure	In 10,000 Theilen	Mittel
250·58	0·408	16·282	} 16·242
250·58	0·406	16·202	
.			

### Kieselsäure.

Wassermenge in Grammen	Kieselsäure	In 10,000 Theilen	Mittel
1986·2	0·087	0·438	} 0·429
1995·2	0·083	0·419	

### Chlor.

Wassermenge in Grammen	Gibt Chlorsilber	Entspricht Chlor	In 10,000 Theilen	Mittel
937·6	0·0345	0·0085	0·090	} 0·090
1000·6	0·0368	0·0091	0·0909	

### Kalk.

Wassermenge in Grammen	Gibt kohlens. Kalk	Entspricht Kalk	In 10,000 Theilen	Mittel
1986·2	0·038	0·048	0·242	} 0·246
1995·2	0·040	6·050	0·250	

**Eisen.**

Wassermenge in Grammen	Enthält Eisen	Entspricht Eisenoxydul	In 10,000 Theilen	Mittel
1986·2	0·0624	0·080	0·404	} 0·407
1995·2	0·0637	0·082	0·410	

**Magnesia.**

Wassermenge in Grammen	Pyrophosphors. Magnesia	Entspricht Magnesia	In 10,000 Theilen	Mittel
1986·2	0·082	0·029	0·149	} 0·151
1995·2	0·086	0·031	0·153	

**Kall.**

Wassermenge in Grammen	Kaliumplatin- chlorid	Entspricht Kali	In 10,000 Theilen	Mittel
1986·2	0·203	0·039	0·197	} 0·196
1995·2	0·216	0·040	0·195	

**Natron.**

Wassermenge in Grammen	Chlornatrium	Entspricht Natron	In 10,000 Theilen	Mittel
1986·2	0·069	0·036	0·184	} 0·180
1995·2	0·066	0·035	0·176	

**Summe der fixen Bestandtheile.**

Wassermenge in Grammen	Rückstand	In 10,000 Theilen	Mittel
141·8	0·0319	2·249	} 2·245
152·3	0·0342	2·241	

**Summe der fixen Bestandtheile als Sulfate.**

Wassermenge in Grammen	Summe der Sulfate	In 10.000 Theilen	Mittel
141·8	0·039	2·750	} 2·691
152·3	0·040	2·632	

**Specificsches Gewicht.**

Gewicht des Piknometers	Piknometer + destill. Wasser	Piknometer + Mineralwasser	Specificsches Gewicht	Mittel
22·9125	77·5165	77·550	1·000613	} 1·000604
22·9125	77·5165	77·549	1·000695	

Es ergeben demnach die Mittelwerthe von den einzelnen Bestimmungen folgende Zusammenstellung für 10,000 Theile des Wassers:

Kieselsäure . . . . .	0·429
Chlor . . . . .	0·090
Eisenoxydul . . . . .	0·407
Kalk . . . . .	0·246
Magnesia . . . . .	0·151
Kali . . . . .	0·196
Natron . . . . .	0·180
Kohlensäure gebunden . . . . .	0·772
Kohlensäure halbgebunden . . . . .	0·772

Kohlensäure frei . . . . .	14·688
Summe der fixen Bestandtheile berechnet . . . . .	2·247
Specifisches Gewicht . . . . .	1·0006
Summe der Sulfate gefunden . . . . .	2·691
„ „ „ berechnet . . . . .	2·642

Werden die Bestandtheile nach ihren Verwandtschaften zu Salzen gruppirt, so erhält man folgendes Schema für die in diesem Wasser gelösten Salze.

A. In 10,000 Theile sind enthalten:

<u>Bestandtheile</u>	<u>Grane</u>
Chlorkalium . . . . .	0·189
Kohlensaures Kali . . . . .	0·113
Kohlensaures Natron . . . . .	0·308
Kohlensaurer Kalk . . . . .	0·439
Kohlensaure Magnesia . . . . .	0·317
Kohlensaures Eisenoxydul . . . . .	0·656
Kieselsäure . . . . .	0·429
Halbgebundene Kohlensäure . . . . .	0·772
Freie Kohlensäure . . . . .	14·688

Oder bei normalen Luftdruck und Quellentemperatur:

Summe der fixen Bestandtheile gefunden . . . . .	2·245
Summe der fixen Bestandtheile berechnet . . . . .	2·247
Summe der Sulfate gefunden . . . . .	2·691
Summe der Sulfate berechnet . . . . .	2·642

B. In einem Wiener Pfunde = 7680 Grane sind enthalten:

<u>Bestandtheile</u>	<u>Grane</u>
Chlorkalium . . . . .	0·152
Kohlensaures Kali . . . . .	0·087
Kohlensaures Natron . . . . .	0·236
Kohlensaurer Kalk . . . . .	0·337
Kohlensaure Magnesia . . . . .	0·243
Kohlensaures Eisenoxydul . . . . .	0·504
Kieselsäure . . . . .	0·152
Halbgebundene Kohlensäure . . . . .	0·592
Freie Kohlensäure . . . . .	11·280

Oder bei normalen Luftdruck und Quelltemperatur:

Summe der fixen Bestandtheile gefunden . . . . .	1·724
Summe der fixen Bestandtheile berechnet . . . . .	1·725
Summe der Sulfate gefunden . . . . .	2·066
Summe der Sulfate berechnet . . . . .	2·030

#### Analyse der aus dem Wasser durch Auskochen gewonnenen Gase.

Das in dem Wasser gelöste Gas, durch Auskochen gewonnen, wurde durch Kali bis auf einen verschwindend kleinen Rückstand absorbiert, so daß man annehmen kann, es bestehe aus reiner Kohlensäure.

Die quantitativen Resultate sind folgende:

Menge des ausgekochten Wassers . . . . .	300·2 Grm.
Gewonnenes Gas, berechnet für 760 Mm. Druck und Quellentemperatur . . . . .	242·46 CC.
Entspricht für 10,000 Theile . . . . .	8076·6 „

#### Chemische Analyse der Quelle in Pojana negri.

Etwa eine Meile südlich von Dorna Watra liegt die Ortschaft Dorna Kandreni; wenn man nun von der Fahrstraße in östlicher Richtung den dort befindlichen Waldweg verfolgt, so gelangt man nach Zurücklegung von  $\frac{1}{2}$  Meile in einen langgedehnten Gebirgskessel, dessen beide Längsseiten von zwei mitunter hohen Gebirgsketten begrenzt sind, welche bereits der Trachytformation angehören; in diesem herrlich gelegenen Thale, das theilweise dicht mit Nadelhölzern bewachsen ist, findet man den aus einigen Wohnhäusern bestehenden kleinen Ort Pojana negri.

Auf einer kaum zwei Joch großen Waldwiese, von wo aus man einen herrlichen Anblick auf die umliegenden Gebirge genießt, befindet sich eine Quelle, deren hölzerne Fassung eine Bodenfläche von 4 Quadratfuß und eine Tiefe von 3 Quadratfuß hat. Über dieser steht ein hölzernes pavillonartiges Gebäude, wodurch die Quelle hinreichend geschützt ist.

Der Gebrauch dieses nur zum Trinken verwendeten Wassers datirt schon vom Anfange dieses Jahrhunderts, und findet besonders seit dem Jahre 1848 ein bedeutender Transport in wohlverkorkten Flaschen nach dem benachbarten Siebenbürgen und der angrenzenden Moldau.

Die Temperatur der Quelle wurde am 21. October 1868 mittelst Thermometer bestimmt und  $9.8^{\circ}$  C. gefunden.

Vom Boden des Quellenbassins steigen beständig Gasblasen in reichlicher Menge auf; es wurden einige Glasröhren mit diesen Gasen gefüllt, und im Laboratorim nach den gasometrischen Methoden von Bunsen untersucht; es ergab sich, daß dieselben bloß aus Kohlensäure bestehen.

Das Wasser dieser Quelle ist frisch geschöpft, vollkommen klar, anhaltend perlend, geruchlos, von angenehm prickelndem Geschmacke und bleibt in gut verkorkten Flaschen lange Zeit ziemlich klar und unverändert; an der Luft längere Zeit stehen gelassen, scheiden sich bräunliche Flocken aus, beim Kochen bildet sich ein reichlicher Niederschlag. Die Reaction ist deutlich sauer, nach dem Auskochen jedoch schwach alkalisch.

Der Abdampfrückstand ist weiß mit einem Stich in's Bräunliche.

Die qualitative Analyse zeigte in quantitativ bestimmbarer Menge folgende Bestandtheile: Kohlensäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, Chlor, Eisenoxydul, Kalk, Magnesia, Kali und Natron.

Strontium und Lithion konnte man mit Hilfe des Spectralapparates deutlich wahrnehmen.

Ammoniak wurde keines vorgefunden.

Die quantitativen Bestimmungen wurden nach gewichtsanalytischen Methoden vorgenommen.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah mit frisch geschöpftem Wasser an der Quelle; es wurden zu diesem Behufe gemessene Mengen des Quellwassers in gut verschließbare Flaschen gebracht, welche ammoniakalische Chlorbaryumlösung enthielten; die dadurch erhaltenen Niederschläge wurden im Laboratorium bei möglichst geringen Luftzutritt ausgewaschen, und im Kohlensäureapparate mittelst Chlorwasserstoffsäure zerlegt, die Kohlensäure ausgetrieben und bestimmt.

Schwefelsäure wurde in einer eingeengten Menge angesäuerten Wassers mit Chlorbaryum gefällt, der schwefelsaure Baryt sorgfältig gewaschen, getrocknet, geglüht und nach dem Wägen auf seine Reinheit untersucht.

Zur Bestimmung des Chlor wurde ebenfalls eine concentrirte Wassermenge verwendet; das erhaltene Chlorsilber geglüht, gewogen und das Chlor daraus berechnet.

Die übrigen Bestandtheile, als Kieselsäure, Eisenoxydul, Kalk, Magnesia, Kali und Natron, wurden aus größeren Mengen auf die in der vorhergehenden Analyse beschriebenen Methoden bestimmt.

Ebenso wurden zur Controle gewogene Wassermengen in einem Platintiegel vorsichtig zur Trockene gebracht, bei  $180^{\circ}$  C. getrocknet und gewogen; hierauf in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure in schwefelsaure Salze überführt.

Die im Wasser gelösten Gase wurden in geeigneter Weise gewonnen und nach gasometrischen Methoden bestimmt.

Das spezifische Gewicht wurde mittelst Piknometer ermittelt.

In folgenden Tabellen sind die Resultate der einzelnen Bestimmungen angeführt:

#### Kohlensäure.

Wassermenge in Grammen	Kohlensäure	In 10,000 Theilen	Mittel
250·58	0·770	30·728	} 30·947
250·58	0·781	30·167	

#### Kieselsäure.

Wassermenge in Grammen	Kieselsäure	In 10,000 Theilen	Mittel
2966·8	0·247	0·832	} 0·830
2921·2	0·242	0·829	

#### Schwefelsäure.

Wassermenge in Grammen	schwefelsaurer Baryt	Entspricht Schwefelsäure	In 10,000 Theilen	Mittel
1000·2	0·007	0·0024	0·0239	} 0·0235
1000·2	0·0068	0·0023	0·0231	

**Chlor.**

Wassermenge in Grammen	Chlorsilber	Entspricht Chlor	In 10,000 Theilen	Mittel
1000·2	0·156	0·0385	0·384	} 0·386
1000·2	0·158	0·0389	0·388	

**Kalk.**

Wassermenge in Grammen	Kohlensaurer Kalk	Entspricht Kalk	In 10,000 Theilen	Mittel
2966·8	2·458	1·376	4·631	} 4·621
1922·1	1·581	0·885	4·604	

**Eisen.**

Wassermenge in Grammen	Enthält Eisen	Entspricht Oxydul	In 10,000 Theilen	Mittel
2966·8	0·044	0·0564	0·191	} 0·192
2921·2	0·043	0·0567	0·193	

**Magnesia.**

Wassermenge in Grammen	Pyrophosphors. Magnesia	Entspricht Magnesia	In 10,000 Theilen	Mittel
1922·1	0·465	0·167	0·868	} 0·869
2921·2	0·706	0·254	0·869	

**Kali.**

Wassermenge in Grammen	Kaliumplatin- chlorid	Entspricht Kali	In 10,000 Theilen	Mittel
1002·3	0·217	0·066	0·418	} 0·415
725·7	0·1574	0·048	0·412	

**Natron.**

Wassermenge in Grammen	Chlornatrium	Natron	In 10,000 Theilen	Mittel
1000·2	0·477	0·253	2·524	} 2·530
725·7	0·3464	0·184	2·535	

**Summe der fixen Bestandtheile.**

Wassermenge in Grammen	Rückstand	In 10,000 Theilen	Mittel
200·46	0·322	16·071	} 16·118
885·54	1·432	16·165	

**Summe der fixen Bestandtheile als Sulfate.**

Wassermenge in Grammen	Summe der Sulfate	In 10,000 Theilen	Mittel
885·54	1·868	21·094	} 21·085
200·46	0·428	21·076	

**Specificsches Gewicht.**

Gewicht des Piknometers	Piknometer + dest. Wasser	Piknometer + Mineralwasser	Specificsches Gewicht	Mittel
22·933	77·543	77·670	1·00232	} 1·00231
22·933	77·548	77·673	1·00230	

**Mittelwerthe der Bestimmungen der einzelnen Bestandtheile für  
10,000 Theile.**

Kieselsäure . . . . .	0·830
Chlor . . . . .	0·386
Schwefelsäure . . . . .	0·023
Eisenoxydul . . . . .	0·192
Kalk . . . . .	4·621

Magnesia . . . . .	0·869
Kali . . . . .	0·415
Natron . . . . .	2·530
Kohlensäure, gebunden . . . . .	6·443
Kohlensäure, halbgebunden . . . . .	6·443
Kohlensäure, frei . . . . .	18·061
Summe der fix. Bestandtheile berechnet . . . . .	16·128
Specifisches Gewicht . . . . .	1·00231

Werden die Säuren mit den Basen nach ihren näheren Verwandtschaften verbunden gedacht, so ergibt sich für dieses Quellwasser folgende Zusammensetzung.

<u>Bestandtheile</u>	<u>In 10,000 Theilen</u>	<u>1 Wiener Pfund (= 7680 Gran) enthält in Gran.</u>
Schwefelsaures Kali . . . . .	0·050	0·038
Chlorkalium . . . . .	0·612	0·470
Chlornatrium . . . . .	0·157	0·120
Kohlensaures Natron . . . . .	4·194	3·220
Kohlensaures Lithion . . . . .	Spuren	Spuren
Kohlensaurer Kalk . . . . .	8·252	6·339
Strontium . . . . .	Spuren	Spuren
Kohlensaure Magnesia . . . . .	1·820	1·397
Kohlensaures Eisenoxydul . . . . .	0·312	0·239
Kieselsäure . . . . .	0·830	0·637
Halbgebundene Kohlensäure . . . . .	6·443	5·048
Freie Kohlensäure . . . . .	18·061	13·871

Oder bei normalen Luftdruck und Quelltemperatur:

Summe der fixen Bestandtheile gefunden .	16·118	12·378
„ „ „ „ berechnet	16·128	12·386
„ „ Sulfate berechnet . . . . .	21·093	16·199
„ „ „ gefunden . . . . .	21·085	16·194

#### Analyse der aus dem Wasser durch Auskochen erhaltenen Gase.

Auch hier wurden die durch Auskochen erhaltenen Gase von Kali völlig absorbirt; die quantitativen Resultate sind folgende:

Menge des ausgekochten Wassers . . . . .	247·5 Grm.
Gewonnenes Gas, berechnet für 760 Mm. Druck und Quelltemperatur . . . . .	251·88 CC.
Entspricht für 10.000 Theile . . . . .	10176·97 CC.

Nach den Resultaten der vorstehenden Analysen sind die beiden Mineralwässer als alkalisch erdige Säuerlinge zu betrachten; bemerkenswerth ist der große Kohlensäuregehalt beider, und bei der Quelle von Dorna Watra die geringe Menge fixer Bestandtheile und die verhältnißmäßig große Menge des kohlensauren Eisenoxyduls.

