

Chemische Analyse der Jodquelle zu Roy, nächst Freistadt in Schlesien.

Von Dr. Pharmaciae **Josef Barber.** ¹⁾

(Ausgeführt im chem. Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Jos. Redtenbacher.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1869.)

Vor einigen Jahren wurde auf den Besitzungen des Herrn Baron von Böss, in der Nähe von Roy, nächst Freistadt in Schlesien, als man auf Kohlen schürfte, in einer Tiefe von etwa 80 Klafter eine Salzsoole entdeckt; das h. k. k. Finanzministerium übertrug dem Herrn Prof. Dr. J. Redtenbacher die vorläufige Untersuchung derselben, und gestattete, auf dessen Gutachten hin, die Benützung der Soole zu Heilzwecken.

Das Bohrloch, welches etwa 120—130 Klafter tief ist, wurde auf eine Tiefe von 80 Klafter mit eisernen Röhren ausgesetzt, und das zu Tage tretende Wasser wird in einem mit hydraulischem Mörtel ausgefüllten Bassin angesammelt. Das Bassin selbst ist bedacht, um das Wasser vor Einwirkung äußerer Einflüsse zu schützen.

Die Ergiebigkeit der Quelle ist constant nahezu 200 Eimer per Tag.

Über die geologischen Verhältnisse verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Fuchs, Custos am k. k. Hof-Mineralien cabinet, folgende Mittheilungen.

Der Boden der Umgebung von Freistadt wird der Hauptsache nach von jenem blauen tertiären Thone gebildet, welcher in so mächtiger Entwicklung die ganze Niederung Schlesiens ausfüllt, und sich gegen Osten bis weit nach Galizien hinein, gegen Westen und Süden aber durch Mähren bis nach Niederösterreich fortsetzt, und welche in neuerer Zeit von Professor Suess unter dem Namen „Schlier“ von den übrigen Gliedern der neogenen Tertiärformation abgetrennt wurde.

¹⁾ Herr Dr. Bayer hat sich mit der Analyse derselben Mineralquelle beschäftigt, die gewonnenen Resultate aber der k. Akademie noch nicht vorgelegt.

In der Umgebung von Ostrau und Orlau liegt dieser Thon (Schlier) allenthalben auf der Steinkohlenformation, und muß in den meisten Bohrlöchern durchsunken werden. Nach Hohenegger („Geognostische Verhältnisse der Nord-Karpathen“) wurden in einem Schachte bei Orlau, am sogenannten „Lichtschok“, in einer Teufe von 33 Klaftern Conchylien gefunden, welche näherungsweise der Fauna des Badner Tegels entsprechen. In Galizien liegen in diesem Thon die Steinsalzlager von Bochnia und Wieliczka, sowie zahlreiche Gypslager. In der Nähe von Troppau werden neuerer Zeit Gypsbrüche eröffnet, in welchen genau dieselben Conchylien gefunden wurden, welche das Steinsalzlager von Wieliczka charakterisiren.

Prof. Suess machte bereits darauf aufmerksam, daß die zahlreichen Bitterquellen Nieder-Österreichs und Mährens sämtlich im Gebiete dieses Schliers auftreten, und es ist gewiß von Interesse, in der Nähe von Orlau und Salza ebenfalls im Gebiete dieser Thonablagerung Salzquellen auftreten zu sehen, und man kann Hohenegger nur beistimmen, wenn er l. c. sagt: „daß diese Salzquellen aus dem neogenen Tegel zu kommen scheinen, und als schwache Repräsentanten der kolossalen Salzablagerungen von Wieliczka gedeutet werden müssen.“

Das zur Analyse verwendete Wasser dieser Soole wurde an der Quelle in Flaschen gefüllt, diese luftdicht verschlossen, so daß directe Bestimmungen an der Quelle selbst, zumal bei dem geringen Gehalte an Kohlensäure, überflüssig erschienen.

Frisch geschöpft ist das Wasser klar, von schwach saurer Reaction und intensiv salzigem Geschmacke; bei längerem Stehen an der Luft trübt es sich, und allmählig scheiden sich bräunliche Flocken von Eisenoxydhydrat aus.

Der durch Abdampfen erhaltene Rückstand ist nahezu farblos, beim Glühen wird er vorübergehend geschwärzt, in Folge seines Gehaltes an organischer Substanz.

Das spezifische Gewicht wurde mittelst des Piktometers ermittelt, und im Mittel von drei Versuchen = 1.01824 gefunden.

Die qualitative Untersuchung des Wassers ergab als gelöste Bestandtheile: Kieselerde, Kohlensäure, Chlor, Brom, Jod, Eisen, Kalk, Magnesia, Kali, Natron.

Zur quantitativen Bestimmung der Kieselsäure, Kohlensäure, des Eisens, Kalkes, der Magnesia, des Kali und Natrons wurden die all-

gemein gebräuchlichen analytischen Methoden angewendet. Die Trennung der Magnesia von den Alkalien wurde einmal mit Quecksilberoxyd, das andere Mal mit Baryhydrat ausgeführt. Chlor, Brom, Jod wurden zuerst gemeinschaftlich aus dem mit Salpetersäure schwach angesäuertem Wasser durch Silberlösung gefällt, der Niederschlag nach dem Trocknen und Schmelzen gewogen; nachdem durch separate Operationen Jod und Brom bestimmt waren, wurden die entsprechenden Mengen ihrer Silberverbindung gerechnet, und dadurch indirecte das Chlor gefunden.

Zur Ermittlung von Brom und Jod wurde folgender Weg eingeschlagen: Eine größere Wassermenge wurde mit reinem kohlen-sauren Natron bis zur alkalischen Reaction versetzt, im Wasserbade nahezu zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Wasser zu einem feinen gleichförmigen Brei abgerieben, dieser auf ein Filter gebracht, und durch Auswaschen unter Anwendung der von Bunsen angegebenen Filtrirpumpe ¹⁾ Brom und Jod vollständig ausgezogen. Aus der so erhaltenen Lösung wurde nach Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure durch reines Palladiumchlorür das Jod als Jodpalladium gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, bis zum constanten Gewichte wiederholt geglüht und gewogen, aus der Menge des erhaltenen Palladiums die entsprechende Quantität Jod berechnet.

Die vom Jodpalladium abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmen gesättigt, um das überschüssig zugesetzte Chlorpalladium zu entfernen. Die nach dem Abfiltriren des Schwefelpalladiums resultirende farblose Flüssigkeit, aus der durch fortgesetztes Erwärmen aller Schwefelwasserstoff entfernt war, wurde mit kohlen-saurem Natron genau neutralisirt und durch Abdampfen concentrirt. In dieser Flüssigkeit wurde das Brom bestimmt unter Anwendung von verdünntem Chlorwasser, dessen Titre vor und nach jeder Bestimmung mit großer Sorgfalt festgestellt wurde. Dieser Titrebestimmung wurde ein aus reinem über trockenen Ätzbaryt sublimirtes Jod bereitete Jodlösung zu Grunde gelegt, indem man durch sie den Gehalt einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ermittelte, und mit dieser Lösung jene Jodquantität bestimmte, welche eine abgemessene Menge des zur Analyse zu verwendenden Chlorwassers aus reinem Jodkalium abschied.

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie. Band CXLVIII, pag. 269.

Nachdem der Titre des Chlorwassers bestimmt war, wurde zu der in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzten farblosen Lösung der Bromsalze in kleinen Portionen Chlorwasser aus der Burette zufließen gelassen, vor jedem neuen Zusatze durch anhaltendes Kochen das freigewordene Brom entfernt und die Flüssigkeit farblos hergestellt. Damit wurde so lange fortgefahren, bis ein neuerdings zugesetzter Tropfen des Chlorwassers keine Farbenveränderung mehr hervorbrachte. Nach Beendigung dieser Operation, welche so schnell als möglich ausgeführt wurde, ging man abermals an die Titrestellung des Chlorwassers.

Unter Zugrundelegung der Atomgewichte des Chlor und Broms wurde dann aus der Quantität des verbrauchten Chlorwassers die diesem entsprechenden Brommenge berechnet.

Die im Wasser gelöste organische Substanz wurde derart bestimmt, daß eine gewogene Menge Wasser mit reinem kohlen-sauren Natron eingedampft, in wenig Wasser gelöst, im Platintiegel vorsichtig zur Trockene gebracht, bei 140° C. getrocknet, gewogen, hierauf geglüht und wieder gewogen wurde; die Differenz ergab die Menge der organischen Substanz.

Zur Controle der Analysen wurden gewogene Wassermengen eingedampft, der zuvor eine genau gewogene Menge reines kohlen-saures Natron hinzugefügt war; nach dem Wägen wurde die Menge des fixen Rückstandes ermittelt, der Rückstand hierauf durch Zusatz von 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 einzelnen Bestimmungen berechneten Summe der festen Bestandtheile, und der bei Überführung in schwefelsaure Salze erforderlichen Schwefelsäure ist für die Richtigkeit der Analysen die beste Controle gegeben.

Die in dem Wasser gelösten Gase wurden durch Kochen ausgetrieben und nach den gasometrischen Methoden von Bunsen untersucht, dabei wurden als Bestandtheile dieser Gase gefunden: Kohlensäure, Grubengas und Stickstoff. Die quantitativen Daten sind am Schlusse dieser Abhandlung zusammengestellt.

In nächststehenden Tabellen sind die Resultate der einzelnen Bestimmungen angeführt:

Kohlensäure.

Wassermenge in Grammen	Durch Salzsäure ent- wickelte Kohlens.	Für 10,000 Theile	Mittel
330·6	0·055	1·669	} 1·745
312·8	0·057	1·820	

Kieselsäure.

Wassermenge in Grammen	Enthält Kieselsäure	Für 10,000 Theile	Mittel
315·6	0·018	0·570	} 0·554
631·3	0·034	0·539	

Chlor, Brom und Jod.

Wassermenge in Grammen	Geben AgCl + AgBr + AgJ	Für 10,000 Theile	Mittel
100	6·244	624·4	} 624·5
100	6·246	624·6	

Jod.

Wassermenge in Grammen	Palladium	Entspricht Jod	Für 10,000 Theile	Mittel
3054·7	0·0376	0·08969	0·2936	} 0·2913
3054·7	0·038	0·09064	0·2967	
6109·4	0·0726	0·17325	0·2836	

Brom.

Wassermenge in Grammen	Verbrauchtes Chlorwasser in CC.	1 CC. Chlor- wasser ent- spricht Brom	Gefundene Menge Brom	Für 10,000 Theile	Mittel
3054·7	128·3	0·0021407	0·2746	0·8990	} 0·8831
1832·4	131·2	0·001211	0·1589	0·8672	

Chlor.

AgCl + AgBr + AgJ in 10,000 Theilen	AgBr + AgJ in 10,000 Theilen	somit AgCl in 10,000 Theilen	Entsprechend Cl. in 10,000 Theilen
624·5	2·6139	621·886	153·755

Eisen.

Wassermenge in Grammen	Enthält Eisen	In 10,000 Theilen	Mittel
315·6	0·0077	0·2439	} 0·244
157·8	0·0042	0·244	

Calcium.

Wassermenge in Grammen	Enthält Kalk	Entspricht Calcium	In 10,000 Theilen	Mittel
157·8	0·170	0·1214	7·696	} 7·706
315·6	0·341	0·2435	7·716	

Magnium.

Wassermenge in Grammen	Pyrophos- phorsaures Magnesia	Enspricht Magnesia	Entspricht Magnium	In 10,000 Theil.	Mittel
315·6	0·386	0·139	0·0834	2·643	} 2·639
631·3	0·769	0·277	0·1662	2·635	

Kalium.

Wassermenge in Grammen	KCl + NaCl	Kaliumplatin- chlorid	Entspricht Kalium	In 10,000 Theil.	Mittel
141·5	3·1256	0·0951	0·0151	1·073	} 1·079
58·3	1·295	0·0394	0·0076	1·086	

Natrium.

Wassermenge in Grammen	Chlornatrium	Entspricht Natrium	In 10,000 Theilen	Mittel
141·5	3·0966	1·218	86·077	} 86·372
58·3	1·1283	0·440	86·667	

Organische Substanz.

Wassermenge in Grammen	Verlust des getrockneten Rückstandes beim Glühen	In 10,000 Theilen
509·1	0·022	0·432

Summe der fixen Bestandtheile.

Wassermenge in Grammen	Rückstand bei 140° C.	In 10,000 Theilen	Mittel
25·0	0·628	251·2	} 251·6
50·0	1·259	252·0	

Summe der fixen Bestandtheile als Sulfate

Wassermenge in Grammen	Summe der Sulfate	In 10,000 Theilen	Mittel
25·0	0·7605	304·2	} 304·1
50·0	1·520	304·0	

Specificsches Gewicht.

Gewicht des Pikrometers	Pikrometer + dest. Wasser	Pikrometer + Mineralwasser	Specificsches Gewicht	Mittel
6·7385	31·2075	31·6475	1·0179	} 1·01824
6·7385	31·2100	31·6650	1·0185	
6·7384	31·2100	31·6540	1·0181	

Es ergaben demnach die Mittelwerthe der einzelnen Bestimmungen folgende Zusammensetzung für 10.000 Theile des Wassers:

Kieselsäure	0·554
Chlor	153·755
Brom	0·8831
Jod	0·2913
Kohlensäure	1·745
Eisen	0·244
Calcium	7·706
Magnium	2·639
Kalium	1·079
Natrium	86·372
Organische Substanz	0·432
Summe der fixen Bestandtheile berechnet	253·712
Summe der fixen Bestandtheile gefunden	251·600
Summe der fixen Bestandtheile als Sulfate, berechnet	304·940
Summe der fixen Bestandtheile als Sulfate, gefunden	304·100

Werden die einzelnen Bestandtheile nach ihren näheren Beziehungen zu Salzen gruppirt, so erhält man folgendes Schema:

<u>Bestandtheile.</u>	In 10.000 Theilen.	In einem W. Pfd. (= 7680 Gran).
Chlornatrium	219·680	168·714
Chlorkalium	2·062	1·583
Chlorcalcium	21·384	16·423
Chlormagnesium	7·740	5·944
Brommagnesium	1·016	0·780
Jodmagnesium	0·319	0·245
Kohlensaures Magnesium	1·832	1·407
Kohlensaures Eisen	0·505	0·388
Freie Kohlensäure	0·594	0·456
Kieselsäure	0·554	0·425
Organische Substanz	0·432	0·331
Summe der fixen Bestandtheile	251·6	193·229

Analyse der im Wasser gelösten Gase.

Absorptions-Analyse

Ursprüngliches Gas	28·00 CC. 1)
Nach Absorption mit Kali	16·41 „
Nach Absorption mit pyrogallussaurem Kali	unverändert.

Verbrennungs-Analyse.

Gas, von Kohlensäure befreit	18·47 CC.
Nach Zugabe von Sauerstoff	57·95 „
Nach der Verpuffung mit Knallgas	28·89 „
Nach Absorption der Kohlensäure	14·13 „

Aus diesen Daten ergibt sich die Zusammensetzung des in diesem Wasser gelösten Gasgemenges folgendermaßen:

Kohlensäure	41·39
Grubengas	45·34
Stickstoff	13·27
	<hr/>
	100·00

Um den Werth des vorliegenden Wassers beurtheilen zu können, folgt hier die Zusammenstellung der Bestandtheile der Jodquelle in Hall und jener der Royer Jodquelle, woraus ersichtlich, daß die Royer Quelle der zu Hall in Oberösterreich ähnlich ist.

In 10,000 Theilen enthält die

Jodquelle zu Roy		Jodquelle in Hall	
Chlornatrium	219·680	Chlornatrium	121·700
Chlorkalium	2·062	Chlorkalium	0·397
Chlorealcium	21·384	Chlorealcium	4·009
Chlormagnesium	7·740	Chlormagnesium	2·426
Brommagnesium	1·016	Chlorammonium	0·733
Jodmagnesium	0·319	Brommagnesium	0·584
Kohlens. Magnesium..	1·832	Jodmagnesium	0·426
Kohlensaures Eisen ..	0·505	Kohlensaures Eisen... ..	0·044
Freie Kohlensäure ...	0·594	Thonerde	0·147
Kieselsäure	0·554	Kieselerde	0·249
Organische Substanz..	0·432	Freie Kohlensäure ...	4·366
Summe der fixen Bestandtheile	<hr/> 251·6	Fixe Bestandtheile ...	<hr/> 130·715

1) Alle angeführten Volumina sind auf 0° und 1 Meter Quecksilberdruck berechnet.

Vergleichung mit den übrigen wichtigeren Jodquellen.

	<u>Jod</u>	<u>Brom</u>	
Roy	0·2913	0·8831.....	Barber
Hall	0·390	0·508	Kauer
Iwonicz	0·186	0·293	Tonosiewitz
Adelheitsquelle	0·242	0·372	Pettenkofer
Luhatschowitz	0·202	0·091	Ferstl
Luisenquelle			

Roy in
Schlesien