

Analyse der Constantinsquelle zu Gleichenberg in Steiermark.

Von **Dr. J. Gottlieb**,

wirklichem Mitgliede der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. März 1864.)

Die genannte Quelle entspringt einer Trachytspalte am Fusse des Sulzkogels im Curorte Gleichenberg selbst und hat eine aus Basalttuffstein hergestellte brunnenartige Fassung von 3 Fuss Durchmesser und 24 Fuss Höhe. Unten, über der Quelle liegt eine durchlöchernte Steinplatte, auf welcher ein, aus reinem Zinn angefertigter, Trichter ruht, dessen nach aufwärts gerichtetes Rohr 19 Fuss lang und $1\frac{1}{2}$ Zoll weit ist. An seinem Ende ist dieses Rohr mit einer, nach abwärts gebogenen, gläsernen Ausflussröhre verbunden. Der Trichter liegt auf der erwähnten Steinplatte einfach auf, ohne festgekittet zu sein; ein Theil des Wassers steigt daher neben dem Trichter in den Brunnen, ein anderer erhebt sich aber in dem Trichterrohr und fliesst oben aus, begleitet von zahlreichen, grossen Gasblasen. Auch in dem im Schachte der Fassung sich ansammelnden Wasser steigt beständig reichlich Gas empor, welches das Wasser in steter Bewegung erhält.

Zum Curgebrauche an der Quelle selbst dient das aus dem Zinnrohr strömende Wasser und die unten anzuführenden analytischen Daten beziehen sich ausschliesslich auf solches Wasser, wie es unmittelbar von den Curgästen genommen zu werden pflegt.

Professor Schrötter, welcher die Quelle im Jahre 1834 analysirte, wo sie noch nicht gefasst war, ermittelte die binnen 24 Stunden von der Constantinsquelle gelieferte Wassermenge zu 1800 österreichische Eimer. Nach Beobachtungen des gegenwärtigen ersten Brunnenarztes des Curortes, Dr. Prášil, beträgt die Quantität des unter den gegenwärtigen Umständen aus dem Trichterrohre fliessenden Wassers täglich 806 österr. Eimer.

Die Temperatur der Quelle liegt, sehr unabhängig von der Lufttemperatur, nach Schrötter bei $16\cdot4^{\circ}$ C. Das specifische Gewicht bestimmte Schrötter auf $1\cdot00563$.

Das Mittel von drei sehr nahe mit einander übereinstimmenden Bestimmungen, welche ich ausführte, führt zu der Ziffer 1·00572.

Das Wasser perlt sehr lebhaft und besitzt den angenehm-salzigen Geschmack eines starken Natronsäuerlings.

Qualitative Analyse.

Die qualitative Analyse der Constantinsquelle wurde nach bekannten Methoden durchgeführt und dabei auf etwa vorhandene seltenere Bestandtheile Rücksicht genommen.

In wägbarer Menge liessen sich nachweisen: Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Barium, Magnesium, Aluminium, Eisen, Mangan, Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure und Kohlensäure.

Jod und Brom konnte ich nicht auffinden, obwohl ich grosse Mengen der, durch Kochen des Wassers und Abfiltriren der kohlen-sauren Erden von diesen befreien, Alkalisalze nach dem Eintrocknen im Wasserbade mit 90 Pct. Weingeist extrahirte und den Abdampfungsrückstand mit Palladiumlösung, Stärkemehl etc. auf Jod, behufs der Nachweisung des Broms aber mit Chlor und Schwefelkohlenstoff sorgfältig prüfte.

Auch Fluor konnte ich nicht auffinden, ebenso wenig Titansäure, welche ich bei der Kieselsäure und Thonerde aufsuchte.

Durch Schwefelwasserstoff fällbare Substanzen, so wie Ammoniak und Salpetersäure sind gleichfalls nicht vorhanden.

Da der Verdampfungsrückstand bei beginnendem Glühen völlig weiss bleibt, so ist auch keine organische Substanz gegenwärtig. Das bei der quantitativen Bestimmung des Kalis erhaltene Platindoppelchlorid verwendete ich um Cäsium und Rubidium aufzusuchen. Vor dem Spectralapparate zeigte sich aber keine Spur der betreffenden Linien. Dagegen konnte mittelst des Spectralapparates neben dem in wägbarer Menge vorhandenen Baryt, als Begleiter des Kalkes, Strontium wahrgenommen werden.

Quantitative Analyse.

Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.

In 10,000 Theilen

371·7855 Grm. Wasser hinterliessen im Platinschälchen abgedampft	
einen Rückstand, der bei 200° C. getrocknet 2·0177 Grm. wog,	
entsprechend	54·2710
306·4 Grm. gaben 1·664 Grm. Rückstand entsprechend	54·3080
im Mittel also	54·2870

Bestimmung der Schwefelsäure.

		In 10.000 Theilen
1527·9 Grm. Wasser gaben 0·1985 Grm. schwefelsauren Baryt, ent- sprechend	Schwefelsäure	0 4461
695·4 Grm. gaben 0·0905 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend	„	0·4468
909·747 Grm. gaben 0·1195 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend	„	0·4510
im Mittel	„	0·4479

Bestimmung des Chlors.

148·381 Grm. Wasser gaben 0·6641 Grm. Chlorsilber und 0·0067 Grm. Silber, entsprechend	Chlor	11·2481
62·3875 Grm. Wasser gaben 0·2726 Chlorsilber und 0·0078 Grm. Silber, entsprechend	„	11·2210
im Mittel	„	11·2345

Bestimmung der Kieselsäure.

Diese wurde in gewöhnlicher Weise ausgeführt:

7012 Grm. Wasser gaben 0·1940 Grm. Kieselsäure, somit	0·6441
3055·1 „ „ „ 0·1915 „ „ „	0·6260
2996·1 „ „ „ 0·1917 „ „ „	0·6398
im Mittel	0·6369

Da aber die Kieselsäure kleine Mengen schwefelsauren Baryts enthielt, so wurde dieser in der unten angegebenen Weise in einer gewogenen Quantität der Kieselsäure bestimmt. Nach Abzug des gefundenen Barytgehaltes beziffert sich die Menge der Kieselsäure im Mittel auf 0·6349.

Bestimmung des Eisens, Mangans, der Thonerde und der Phosphorsäure.

Die quantitative Ausmittlung der oben genannten Bestandtheile erfolgte in der Weise, dass nachdem die Kieselsäure abgeschieden war, die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und mit Schwefelammonium gefällt wurde. Die Lösung des Niederschlages in Salzsäure, mit chloresurem Kali erwärmt und hierauf mit Weinsäure versetzt, gab mit Schwefelammonium einen Niederschlag von Schwefeleisen und Schwefelmangan. Die beiden Metalle wurden in bekannter Weise mittelst kohlsauren Baryts getrennt. Die Fällung des Mangans geschah durch kohlsaures Natron.

Die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit, nach Zusatz von salpetersaurem Natron in einer grossen Platinschale zur Trockne gebracht und geglüht, gab, nachdem der Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst, filtrirt und mit Ammoniak versetzt worden war, einen Niederschlag von phosphorsaurem Thonerde, welcher in soferne als neutrales Salz angenommen werden muss, als in der, davon abfiltrirten Flüssigkeit auf Zusatz von Bittersalz noch eine krystallinische Fällung von phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak erfolgte. Zu diesen Bestimmungen wurden 12038·1 Grm. Wasser verwendet. Diese gaben

	<u>In 10.000 Theilen</u>
0·0285 Grm. Eisenoxyd entsprechend Eisenoxydul	0·0246
0·005 „ Manganoxyduloxyd, entsprechend Manganoxydul . . .	0·0035
0·0095 „ phosphorsaure Thonerde, entsprechend	0·0079
0·016 „ pyrophosphorsaure Bittererde, somit Phosphorsäure .	0·0085

Bestimmung des Kalkes.

Nachdem durch Eindampfen mit Salzsäure und Fällung des Filtrates mit Schwefelammonium Kieselsäure, Eisen, Mangan, Thonerde und Phosphorsäure entfernt waren, wurde der Kalk als oxalsaures Salz gefällt, dieses in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak und etwas oxalsaurem Ammoniak neuerdings niedergeschlagen und nach dem Trocknen geglüht. Den so gewonnenen Kalk löste ich in Salzsäure, versetzte die Flüssigkeit mit Weingeist und verdünnter Schwefelsäure und wusch den Niederschlag mit Weingeist. Der Kalk wurde dann als wasserfreies schwefelsaures Salz gewogen.

	<u>In 10.000 Theilen</u>
3012 Grm. Wasser gaben 1·451 Grm. schwefelsauren Kalk, entsprechend	Kalk 1·9835
3055·1 Grm. Wasser gaben 1·473 Grm. schwefelsauren Kalk, entsprechend	„ 1·9853
	im Mittel . . „ 1·9844

Bestimmung des Baryts.

Obwohl der aus dem Wasser abgeschiedene Kalk mittelst des Spectralapparates die Anwesenheit von Baryt und Strontian deutlich erkennen liess, so war es doch nicht möglich durch die bekannten Trennungsmethoden aus dem durch Kochen des Wassers gewonnenen Gemenge der kohlen-sauren alkalischen Erden und kohlen-sauren

Bittererde Strontian und Baryt abzuscheiden. Ein Theil des vorhandenen Baryts fand sich aber als schwefelsaures Salz der durch Eindampfen mit Salzsäure gewonnenen Kieselsäure beigemischt und wurde daraus durch Kochen mit kohlensaurem Natron, Schmelzen des Rückstandes mit demselben Salze, Behandlung mit Wasser, wobei kohlenaurer Baryt zurückblieb und Überführung des letzteren in schwefelsaures Salz bestimmt.

	In 10.000 Theilen	
0·72 Grm. Kieselsäure gaben 0·003 Grm. schwefelsauren Baryt,		
was auf das Wasser reducirt gibt	"	0·0017

Bestimmung der Bittererde.

909·747 Grm. Wasser gaben 0·5667 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde, entsprechend	Bittererde	2·2447
1507·1 Grm. Wasser gaben 0·95 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde, entsprechend	"	2·2715
	im Mittel	2·2581

Bestimmung der Gesammtmenge der Alkalien als schwefelsaure Salze.

Das Wasser wurde mit der nöthigen Vorsicht durch eine Stunde zum Kochen erhitzt, von dem Niederschlage der kohlen-sauren Erden abfiltrirt, mit Salzsäure zur Trockne eingedampft, von der abgeschiedenen Kieselsäure getrennt, hierauf wieder zur Trockne gebracht, gelöst und mit etwas Kalkmilch gekocht. Die von dem Kalke und der Bittererde abfiltrirte Flüssigkeit wurde hierauf mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, vom oxalsauren Kalk getrennt und eingedampft. Nach dem Glühen des Rückstandes wurde dieser endlich mit Schwefelsäure versetzt, im Platinschälchen zur Trockne gebracht und allmählich zu heftigem Glühen unter schliesslicher Anwendung von kohlensaurem Ammoniak erhitzt.

243·4 Grm. Wasser gaben dabei 1·4038 Grm. schwefelsaure Salze, entsprechend	57·6741	auf 10.000 Theile.	
142·6 Grm. Wasser gaben 0·823 Grm. schwefelsaure Salze, entsprechend	57·7141	"	"
	im Mittel	57·6941	"

Bestimmung des Kalis.

Nach Beseitigung des grössten Theiles der Erden durch Kochen, nachherige Behandlung mit Salzsäure u. s. w., wie oben, wurde der durch Eindampfen der vom oxalsauren Kalk abfiltrirten

Flüssigkeit gewonnene Rückstand geglüht, so ein Gemenge von schwefelsauren und kohlelsauren Alkalien und alkalischen Chlormetallen erhalten, aus welchem nach Behandlung mit Salzsäure, Lösen in Weingeist, Zusatz von Chlorstrontium, Abfiltriren des schwefelsauren Strontians und Eindampfen zur Trockne unter Zusatz von Platinchlorid, die Abscheidung des Kaliums als Platindoppelchlorid erfolgte.

In 10.000 Theilen

7358·8 Grm. Wasser gaben 1·458 Grm. Kalium-Platinchlorid,
entsprechend Kali 0·3819

Bestimmung des Lithions.

Durch Kochen von den Erden befreites Wasser wurde mit Salzsäure zur Trockne gebracht, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt und die Flüssigkeit, von der Kieselsäure abfiltrirt, neuerdings eingedampft. Die zurückbleibende Salzmasse wurde wiederholt mit absolutem Weingeist ausgezogen, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit etwas Kalkmilch gekocht, das Filtrat mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, die Flüssigkeit dann zur Trockne gebracht, geglüht, in verdünnter Salzsäure gelöst, neuerdings eingedampft und dann mit einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natron behandelt. Die Abscheidung des Lithions erfolgte sodann als phosphorsaures Salz nach der von W. Mayer vorgeschlagenen, neuerdings von Fresenius ¹⁾ als sehr zuverlässig empfohlenen Methode.

In 10.000 Theilen

20717·1 Grm. Wasser gaben 0·1065 phosphorsaures Lithion, entsprechend (Li = 6·5) Lithion 0·0195

Bestimmung der Gesammtmenge der Kohlensäure.

Zu diesem Behufe wurden je 200 CC. Wasser = 201·126 Grm. mit einem Gemenge von kohlelsäurefreiem Ammoniak und Chlorbarium vermischt. Die in wohlverschlossenen Flaschen befindlichen Niederschläge wurden vor dem Abfiltriren in der Flasche sammt der Flüssigkeit durch etwa eine Stunde auf 100° C. erwärmt, der rasch abfiltrirte, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschene Niederschlag geglüht und gewogen.

Die Menge desselben betrug bei der ersten Flasche 4·7505 Grm.

bei der zweiten Flasche 4·7410 „

im Mittel also . . 4·7457 „

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie. I. Bd., S. 42.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah durch vorsichtiges Schmelzen mit Boraxglas.

0·9088 Grm. des Niederschlages verloren	0·2003 = 22·04 Pct.
0·672 " " " "	0·1485 = 22·09 "
	im Mittel also . . 22·06 "

In 10.000 Theilen

Daraus berechnet sich die gesammte Kohlensäure auf . . . 52·0521

Analyse des im Brunnen frei aufsteigenden Gases.

Dieses besteht grösstentheils aus Kohlensäure. Der Rest ist Stickstoff und Sauerstoff. Die Absorption des Sauerstoffes geschah mit pyrogallussaurem Kali. Das Gas enthielt

	in 100 Raumtheilen
Kohlensäure	98·63
Stickstoff	0·98
Sauerstoff	0·39
	100·00.

Zusammenstellung der Resultate.

Bei der Gruppierung der in der Constantinsquelle gefundenen Bestandtheile ging ich von der Annahme aus, dass Eisen, Mangan, Baryt, Kalk, Bittererde, Lithion und Kali als kohlen-saure Salze, die Kieselsäure frei, als Hydrat, das Chlor an Natrium gebunden; die Schwefelsäure und die nicht mit Thonerde vereinigte Phosphorsäure mit Natron verbunden und der Rest des gefundenen Natrons als kohlen-saures Salz gegenwärtig sind.

In 10.000 Theilen

0·0236 Theile Eisenoxyd geben: kohlen-saures Eisenoxydul	0·0343
0·0035 " Manganoxydul geben: kohlen-saures Manganoxydul	0·0063
0·0085 " Phosphorsäure geben: phosphors- saures Natron	0·0170
2·2581 " Bittererde geben: kohlen-saure Bittererde	4·7420
1·9844 " Kalk entsprechen: kohlen-saurem Kalk	3·5436
0·0017 " Baryt entsprechen: kohlen-saurem Baryt	0·0021
0·4479 " Schwefelsäure geben: schwefel-saures Natron	0·7950
11·2345 " Chlor geben: Chlornatrium	18·5131

Auf 10000 Theile Wasser wurden gefunden 57·8941 Theile schwefel-saure Alkalien;

der gefundenen Menge Kali entsprechen 0·7062 Theile schwefel-saures Kali;

dem gefundenen Lithion entsprechen 0·0772 Theile schwefel-saures Lithion.

In 10.000 Theilen

18·5131 Theilen Chlornatrium entsprechen 22·4590 Theile schwefel-saures Natron ;	
der gefundenen Phosphorsäure entsprechen 0·0170 Theile schwefel-saures Natron ;	
0·4479 Theilen Schwefelsäure entsprechen 0·7950 Th. schwefelsaures Natron. In Summe also sind 24·0544 Theile von der obigen Gesamtmenge per 57·6941 abzuziehen, wornach 33·6397 Theile schwefel-saures Natron bleiben, welche entsprechen kohlen-saurem Natron .	25·1216
Zur Bildung der in der Quelle vorhandenen zweifach-kohlen-sauren Salze sind erforderlich: Kohlensäure	29·3921
Somit ist freie, absorbirte Kohlensäure vorhanden	22·6610

Die Constantinsquelle enthält demnach

Einfach-kohlen-saures Kali	0·5603
„ „ Natron	25·1216
„ „ Lithion	0·0491
Schwefelsaures Natron	0·7950
Phosphorsaures Natron ($2\text{NaO}, \text{HO}, \text{cPO}_5$)	0·0170
Chlornatrium	18·5131
Einfach-kohlen-sauren Baryt	0·0021
„ „ Kalk	3·5436
„ kohlensaure Bittererde	4·7420
„ kohlensaures Eisenoxydul	0·0343
„ „ Manganoxydul	0·0063
Neutrale phosphorsaure Thonerde	0·0079
Kieselsäure	0·6343
Summe der fixen Bestandtheile . .	54·0266

Die zur Bildung der doppeltkohlensauren Salze erforderliche Menge

Kohlensäure beträgt	14·6961
Die freie, absorbirte Kohlensäure beträgt	22·6610
Summe aller wägbaren Bestandtheile . .	91·3837

Nebst Spuren von Strontian.

Dem Volumen nach beträgt die freie, bloß absorbirte, Kohlen-säure in 10.000 Raumtheilen bei der Quellentemperatur von $16\cdot4^\circ \text{C}$. 12·097 Raumtheile.

Die durch Abdampfen erhaltene Gesamtmenge der festen Bestandtheile ergab (siehe oben) für 10.000 Theile Wasser 54·2890 Theile, welche Zahl mit der sich aus den Einzelbestimmungen ergebenden 54·0266 nahe übereinstimmt.

Zur weiteren Controle wurden 273·2 Grm. Wasser mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand heftig geblüht. Er wog dann 1·9225 Grm. Dies entspricht auf 10.000 Theile

Wasser 70·3691 Theilen. Werden die kohlen-sauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden, der Magnesia und des Manganoxyduls, dann das Chlornatrium zu schwefelsauren Salzen umgerechnet, das Eisen als Oxyd, das phosphorsaure Natron wasserfrei berechnet, so ergibt sich die Ziffer 69·9728 für 10.000 Theile.

Ein Civilpfund (7680 Grane) Constantinsquelle enthält:

	Grane
Einfach-kohlensaures Kali	0·4302
„ „ Natron	19·2911
„ „ Lithion	0·0377
Schwefelsaures Natron	0·6106
Phosphorsaures „	0·0130
Chlornatrium	14·2161
Einfach-kohlensauren Baryt	0·0010
„ „ Kalk	2·7211
„ kohlensaure Bittererde	3·6414
Einfach-kohlensaures Eisenoxydul	0·0263
„ „ Manganoxydul	0·0048
Neutrale phosphorsaure Thonerde	0·0060
Kieselsäure	0·4870
Summe der fixen Bestandtheile . .	41·4862
Die zur Bildung der doppelt-kohlensauren Salze nöthige Kohlen-säure beträgt	11·2850
Die freie, absorbirte Kohlen-säure beträgt	17·4050
Summe aller wägbaren Bestandtheile . .	70·1762

Die von Professor Schrötter im Jahre 1834 ausgeführte Analyse der damals noch nicht gefassten Constantinsquelle zeigt bezüglich der von ihm überhaupt bestimmten Bestandtheile eine grosse Übereinstimmung mit den von mir erhaltenen Resultaten.

Schrötter fand in einem Civilpfund:

	Grane
Kohlensaures Natron	19·2983
Kohlensauren Kalk	2·7287
Kohlensaure Bittererde	3·2056
Schwefelsaures Natron	0·6858
Chlornatrium	14·2418
Kieselsäure	0·4070
Summe der fixen Bestandtheile . .	40·5672