

# MINERALOGISCHE MITTHEILUNGEN

GESAMMELT VON

G. TSCHERMAK

DIRECTOR DES K. K. MINERALOGISCHEN HOF-MUSEUMS.

## I. Analyse der Harkányer Therme.

Von Carl Than.<sup>1)</sup>

Im Bányászati Comitate, in der Nähe der Ortschaft Harkány, wurden schon im Jahre 1823 mehrere Thermalquellen entdeckt. Von diesen Quellen ist diejenige, welche südlich von dem obgenannten Orte liegt, als die eigentliche „Harkányer Quelle“ bezeichnet. Diese Quelle war es, welche die im Jahre 1845 von dem Grafen Casimir Batthyány errichtete Badeanstalt mit Wasser versah. In der Nähe dieser Quelle nun gelang es dem Herrn Bergingenieur Wilhelm Zsigmondy, auf Grund einer tief sinnigen Combination im Jahre 1866 eine artesische Quelle zu eröffnen, welche den Erwartungen nicht nur vollkommen entsprach, sondern dieselben in vieler Hinsicht sogar übertraf, so dass das Resultat zu den gelungensten ähnlicher Unternehmungen gerechnet werden kann. Mit der chemischen Untersuchung dieser, sowohl in praktischer als wissenschaftlicher Beziehung interessanten Quelle, wurde ich noch im October des Jahres 1866 betraut, konnte aber dieselbe, meiner anderweitigen zahlreichen Beschäftigungen wegen, erst vor einigen Monaten zum Abschluss bringen. Im Folgenden sind die bei der Untersuchung gewonnenen Resultate zusammengestellt.

Besonders interessant für mich war die Analyse dieser Quelle aus dem Grunde, weil ich darin ein bis dahin unbekanntes, schwefelhaltiges Gas, das Kohlenoxysulfid, entdeckte, welcher Umstand mich später auch zu der Darstellung dieses Gases führte. Zu Beginn des Jahres 1866 machte ich mehrere Versuche dieses Gas darzustellen, wovon einer darin bestand, dass reines Kohlenoxyd mit überschüssigem Schwefeldampf durch eine schwach glühende Röhre geleitet wurde, wobei sich nach der Gleichung



Kohlenoxysulfid bilden konnte. Das Kohlenoxysulfid bildete sich auch wirklich, es gelang aber auf keine Weise dasselbe von dem überschüssigen Kohlenoxyd zu befreien.

Dass sich bei dem eben beschriebenen Versuch unzweifelhaft Kohlenoxysulfid gebildet hatte, ging daraus hervor, dass das mit

<sup>1)</sup> Auszug aus dem der ungarischen Akademie am 13. Juli 1868 vorgelegten Aufsatz.

Schwefeldampf behandelte Kohlenoxyd einen eigenthümlichen aromatischen Geruch besass, welcher, wenn das Gas mit Wasser in Berührung kam, auch ihm mitgetheilt wurde. Bei dem Verbrennen des Gases entstand schwefelige Säure, woraus hervorgeht, dass das Gas schwefelhaltig war. Die wässerige Lösung des Gases gab mit angesäuertem Silberlösung keinen Niederschlag, wohl aber mit ammoniakalischer, welcher aus Schwefelsilber bestand. Kalkwasser wurde getrübt. — Wenn die wässerige Lösung 5—6 Stunden lang gestanden hatte, entstand darin sehr stark der Geruch nach Schwefelwasserstoff. Alle diese Reactionen setzten es ausser Zweifel, dass bei obigem Versuch sich Kohlenoxysulfid bildet, wie dieses durch die später festgestellten Eigenschaften des reinen Kohlenoxysulfids vollkommen bestätigt wurde.

Im October des Jahres 1866 reiste ich nach Harkány, um die Vorarbeiten zur Untersuchung des Wasser's an der Quelle vorzunehmen. Ich war nicht wenig überrascht, als sowohl das abgekühlte Wasser als auch die der Quelle entströmenden Gase mit saueren Lösungen von Cadmium und Silber keinen Niederschlag gaben, trotz des Schwefelgehaltes der Quelle. Der Niederschlag entstand nur bei Anwendung von alkalischen Lösungen der genannten Metalle. Dieses eigenthümliche Verhalten verursachte mir anfangs einige Verlegenheit, da weder das Wasser noch das Gas einen Schwefelwasserstoff-Geruch besass und ich nicht wusste, in welcher Form der Schwefel vorhanden sein könne. Ich vermuthete, dass der Schwefel in der Quelle möglicherweise in der Form von Kohlenoxysulfid enthalten sein könnte, welche Vermuthung auch dadurch unterstützt wurde, dass der Geruch der Quelle an den Geruch des bei dem oben beschriebenen Versuch erhaltenen Gases lebhaft erinnerte.

Diese Erfahrungen veranlassten mich zunächst die Versuche zur Darstellung des reinen Kohlenoxysulfids wieder aufzunehmen. Die Resultate dieser Versuche, welche zur Entdeckung des Kohlenoxysulfids führten, habe ich am 8. Juli des vorigen Jahres der k. ungarischen Akademie vorgelegt.<sup>1)</sup>

Nachdem die Haupteigenschaften des Gases und die Methoden zur quantitativen Bestimmung festgestellt worden, war es leicht das Gas in dem Harkányer Thermal-Wasser und in dem der Quelle entströmenden nachzuweisen; sowie dasselbe nach weiter unten mitgetheilten Methoden zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke reiste ich im April dieses Jahres abermals nach Harkány. Die geologischen Verhältnisse beabsichtigt Herr Wilh. Zsigmondy ausführlich zu beschreiben. Ich beschränke mich daher bei dieser Gelegenheit darauf, nur einzelne Bruchstücke aus einem von Herrn Wilh. Zsigmondy in der Sitzung vom 6. Februar 1867 der ungar. geolog. Gesellschaft gehaltenen Vortrage mitzutheilen.

Die Bohrung geht 120 Fuss tief. Bis zu dieser Tiefe hat man folgende Schichtenreihe: zu oberst liegt 1' Humuserde, darunter 3' dichter grauer Thon, dann eine 29' 1" mächtige Sandschichte, unter welcher eine 17' 1" mächtige Schichte von hellgrauem Thon lagert; weiter folgen 3' grauer, sandiger, mit Glimmer vermischter Thon, dann

<sup>1)</sup> In deutscher Uebersetzung in Liebig's Annal., V. Suppl. Bd., Pag. 236.

6' ähnlicher Thon nur mit feinerem Sand, ferner eine Schicht von 12' 10' grobkörnigem, glimmerhaltigen Sand mit wenig Thon gemischt, dann 16' 6" bräunlicher, sandiger Thon mit Glimmer und zuletzt eine graue thonige Sandlage mit Glimmer, welche bis zu der Sohle des Brunnens anhält. Nur in der Tiefe von 16° tritt eine 2' und in der Tiefe von 17° ein 1' 5" dicke Schicht von Thon auf; die erstere ist bräunlich, die letztere grau gefärbt. Der aus den zwei untersten Klaftern hervorgeholte Sand enthielt nuss- bis faustgrosse scharfkantige Stücke von Lias und Quarzgerölle, unter welchen hie und da braun-gefärbte Bruchstücke von Knochen und ein meerschaunähnliches Steinstück vorkamen.

„Nach dem Schlämmen aller Bohrproben konnte ich nur in denen aus der Tiefe von 11° und 19° hervorgeholten Proben dem Lignit ähnliche Holzstücke entdecken, welche ihrem Aeusseren nach aber zu den Geröllen zu zählen sind. Nach dem Schlämmen des Thones bleibt Sand zurück, welcher mit dem Sande der durchbohrten Sandschichte vollkommen identisch ist, nur dass er kleine Mengen von Eisenkies enthält. Die vorkommenden scharfkantigen Kalksteinstücke weisen darauf hin, dass wir es hier mit einer quaternären Formation zu thun haben.“

„Unter den durchbohrten Schichten kommen drei Sandschichten vor, welche zufolge ihrer Beschaffenheit für das Wasser sehr durchlässig sind und von einander durch wasserdichte Thonschichten getrennt sind. In Folge dessen sind alle diese drei Schichten Wasserreservoirs und zwar enthält das oberste das locale einsickernde Wasser, das zweite liefert Wasser von 44° R. und das dritte solches von 50° R. Es ist aber wahrscheinlich, dass eine neue Bohrung in der Nähe des jetzigen Brunnens nur eine einzige wasserhaltige Schicht treffen würde; vor dem Herstellen des Brunnens nämlich brachte das unter einem enormen Druck sich befindliche Thermal-Wasser die Risse hervor, aus welchen früher das Thermal-Wasser hervorquoll, welches sich auf seinem Wege mit dem Wasser der 2. Schicht gemischt und dessen Temperatur erhöhte. Die Temperatur der Hausbrunnen in Harkány wird durch die Temperatur des Thermal-Wassers beeinflusst, wie aus den folgenden Beobachtungen die an einem Tage an 24 Brunnen gemacht wurden, hervorgeht. Die Temperatur der gewöhnlichen Brunnen beträgt:

von der Quelle	6°	entfernt	23°	R.
" " "	100°	"	16°	"
" " "	200°	"	14°	"
" " "	300°	"	11°	"
" " "	480°	"	10°	"

Gleiche Temperaturen zeigten die Brunnen, welche gegen das Gebirge lagen.

An dem während des Bohrens zu Tage geförderten Schlamme wurden folgende Temperaturen beobachtet:

in der Tiefe von	6°	23·5°	R.
" " " "	8° 3'	38°	"
" " " "	9° 4' 6"	40°	"
" " " "	11° 2' 6"	44·5°	"
" " " "	13° 3'	48°	"
" " " "	17° 0' 3"	48·5°	"
" " " "	18° 5' 9"	50°	"

Die Temperatur des Wassers nahm nicht in demselben Verhältnisse zu; als der Schlamm schon  $33.5^{\circ}$  R. erreicht hatte, zeigte das Wasser nur  $24.5^{\circ}$  R. und neben einem Schlamm von  $48^{\circ}$  R. Wärme hatte das Wasser bloß  $28^{\circ}$  R. Erst in der Tiefe von  $18^{\circ}$ , als das Wasser sich schon zu heben begann, erreichte es die Temperatur von  $38^{\circ}$  und nach einer halben Stunde, nach dem Ausbruch der Quelle, stieg die Temperatur auf  $50^{\circ}$  R. „Von der neunten Klafter angefangen bedeckte die Oberfläche des Wassers während der ganzen Bohrung ein brauner Schaum von 2–3“ Höhe, welcher wenn er entfernt wurde, sich wieder bildete und nach seinem Geruche beurtheilt, aus Petroleum bestand. Von der 18. Klafter angefangen, von wo sich das Wasser bis zu der Erdoberfläche erhob und in einen Graben ausfloss, zeigte die Oberfläche des Wassers ein Irisiren.“

Die Mündung der Quelle ist in eine aus Tannenholz gefertigte Röhre, deren äusserer Durchmesser 22' und ihr innerer 18' beträgt, eingefasst.

Acht Tage nach dem Ausbruche wurde die Menge des ausfließenden Wassers gemessen und gefunden, dass in einer Secunde 1532 Cubikfuss oder in 24 Stunden 73.536 Eimer geliefert wurden. Es wurde jetzt eine  $2.5^{\circ}$  lange Röhre aufgesetzt. In derselben stieg in 6 Secunden das Wasser 10' und in 17 Secunden 15' hoch. Darnach erhielt man in 24 Stunden unten 36.768 Eimer, oben 24.512 Eimer Wasser.

Die Tiefe der Quelle beträgt  $20^{\circ}$ , der Durchmesser an der Mündung 18". Das Wasser quillt aus der Quelle kräftig hervor und befindet sich durch die grosse Menge mitemporsteigender Gase wie in siedender Bewegung. Die ausströmenden Gase können unmittelbar angezündet werden und brennen dann in Gestalt umherhüpfender Flammen auf dem Wasser. Gegenwärtig ist das Wasser, wegen einer Turbine, die es treibt, in einer weiten Röhre auf etwa 10'—12' Höhe über das Erdniveau gehoben. Oberhalb dieser Röhre ist ein blecherner Trichter umgekehrt angebracht, welcher die Gase ansammelt und sie durch 2 engere Röhren entweichen lässt, wo sie angezündet mit Flammen verbrennen, welche mehrere Zoll breit und einige Fuss lang sind. Die Flammen sehen der Flamme des nicht leuchtenden Bunsen'schen Brenners ähnlich mit einem Stich in's gelbliche. —

Die Temperatur der Quelle ist ausserordentlich hoch; an der Oberfläche sowohl, als auch in einer Tiefe von  $20^{\circ}$  beträgt sie  $62.6^{\circ} C$ . Nach anderthalb Jahren hatte sich die Temperatur nicht geändert. — Das Wasser ist vollkommen durchsichtig; es reisst Sandpartikel mit, die sich bei der Ruhe zu Boden setzen.

Das ausströmende Wasser überzieht die Rinnen und andere darin längere Zeit verweilende Gegenstände mit einer Kruste, welche so viel freien Schwefel enthält, dass die Kruste angezündet, mit einer bläulichen Flamme brennt, wobei sich der Geruch nach schwefeliger Säure verbreitet.

Das spec. Gew. des Wassers bei  $20^{\circ} C = 1.00076$ . Das spec. Gewicht des in der Quelle enthaltenen Wassers von  $62.6^{\circ} C$  verglichen mit dem des auf  $20^{\circ}$  abgekühlten Wassers beträgt  $= 0.98561$ .

## Qualitative Untersuchung des Wassers.

Das Wasser hat unmittelbar nach dem Schöpfen einen nicht unangenehmen, harzartigen Geruch, welcher vollkommen verschieden ist von dem Geruche des Schwefelwasserstoff. Auch unmittelbar nach dem Abkühlen kann derselbe noch wahrgenommen werden. Der Geruch gleicht auf das Entschiedenste einer Lösung von Kohlenoxysulfid in Wasser. Die der Quelle entströmenden Gase besitzen denselben Geruch. Empfindliches Lacmuspapier wird von dem Wasser geröthet, welche Färbung aber nach dem Eintrocknen wieder verschwindet; ein Beweis, dass die saure Reaction von der freien Kohlensäure herrührt. Curcumapapier zeigt nur nach dem Eintrocknen eine schwache Bräunung. Die Gegenwart von Kohlenoxysulfid wurde auf folgende Weise nachgewiesen:

1. Das aus der Quelle geschöpfte Wasser entwickelt bei dem Kochen nicht unbeträchtliche Mengen von Gas, deren Geruch dem aus der Quelle entströmenden ähnlich ist. Nach längerem Kochen wird es trübe, verliert den Geruch und zeigt eine entschieden alkalische Reaction.

2. Das abgekühlte frische Wasser gibt mit Silberlösung eine weisse Trübung, ohne dass dadurch die Flüssigkeit ihren charakteristischen Geruch verliert. — Durch einige Tropfen Ammoniak verschwindet die weisse Trübung und es entsteht statt dessen ein schwarzer Niederschlag von Silbersulfid. Aehnliche Reactionen zeigen die Cadmium — und Bleisalze nur dann, wenn die Flüssigkeit alkalisch gemacht wird.

3. Auf Zusatz von Kalihydrat verschwindet der Geruch des Wassers augenblicklich. Wird diese Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Das mit Kalilauge versetzte Wasser zeigt alle Eigenschaften der Schwefelalkalien.

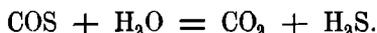
4. Nitroprussidnatrium bewirkt in dem abgekühlten Wasser keine Veränderung. Nach Zusatz eines Tropfens Kalilauge oder Ammon entsteht aber augenblicklich die charakteristisch röthlich-veilchenblaue Färbung.

Aus diesen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass in dem Wasser das Kohlenoxysulfid in Lösung enthalten ist.

Da das Wasser nach dem Ansäuern mit Chlorbaryum keine Trübung gibt und da keine Spuren von schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen nachweisbar sind, — so folgt hieraus, dass die gesammte Menge des Schwefels als Kohlenoxysulfid im Wasser vorhanden ist. Diese Folgerung wird auch noch durch den folgenden Versuch bethätigt. Nachdem durch das abgekühlte Wasser 5 Stunden lang reines Wasserstoffgas geleitet wurde, erzeugte eine ammoniakalische Lösung von Chlorcadmium einen weissen Niederschlag, welcher mit Salpetersäure und chloresauerem Kali oxydirt in der abfiltrirten Lösung mit Chlorbaryum keine Trübung gab, folglich auch keinen Schwefel enthalten konnte.

Wird das Wasser heiss in Flaschen gefüllt und dann abgekühlt, so zeigt es nach 1—2 Stunden noch den charakteristischen Geruch.

Nach längerem Stehen in offenen Flaschen, etwa nach 10—12 Stunden nimmt es den Geruch nach Schwefelwasserstoff an, zu Folge der Zersetzung des Kohlenoxysulfid's durch Wasser:



Aus der grossen Zahl der Flaschen, welche wohl verschlossen nach Pest gesandt wurden, hatten die wenigsten bei dem Aufmachen den charakteristischen Geruch des Kohlenoxysulfid's und nur wenige den des Schwefelwasserstoffes.

Bei dem Kochen trübt sich das Wasser und setzt einen Niederschlag ab, welcher aus kohlensauerem Kalk, kohlensauerer Magnesia und Kieselsäure besteht. Mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wird bei dem Kochen das Wasser nicht getrübt. Es zeigt den Geruch des Kohlenoxysulfid's, welcher aber nach einiger Zeit verschwindet.

Die Aufsuchung der in grösseren Mengen vorkommenden Bestandtheile übergehend, erwähne ich hier nur der Methoden, mittelst welchen die in kleinen Mengen vorkommenden Bestandtheile aufgefunden wurden. Zu diesem Zwecke wurden ungefähr 10 Liter Wasser unter Zusatz von reinem kohlensauern Kali eingedampft. Die zurückbleibende Masse wurde bei dem Glühen bläulich-schwarz und entwickelte einen theerartigen Geruch. Aus diesem Rückstande wurde nach den bekannten Methoden festgestellt, dass von den in geringeren Mengen vorkommenden Bestandtheilen Jod, Brom, Borsäure, Lithium, Strontium und Mangan in wägbaren Mengen vorhanden sind. Eisen, Phosphorsäure und organische Verbindungen konnten ihrer minimalen Menge halber und wegen dem unbestimmten Verhalten der letzteren nur qualitativ nachgewiesen werden.

Unter den Fettsäuern wurde Ameisensäure in grösserer Menge entschieden erkannt, auch ist die Gegenwart geringer Spuren höherer fetten Säuren, wahrscheinlich Buttersäure oder Valeriansäure constatirt worden. Ausserdem scheint eine andere organische Säure vorhanden zu sein, deren Natur nicht festgestellt werden konnte. Fluorverbindungen und salpetersaure Salze konnten auch qualitativ nicht nachgewiesen werden.

Es ist bemerkenswerth, dass der durch Eindampfen mit Salzsäure gewonnene Rückstand Ammonsalze enthält. Das durch Kalk aus diesem Niederschlage entwickelte Ammoniak war aber nicht rein, sondern zeigte auf das entschiedenste einen Geruch, welcher an die Basen der Picolinreihe erinnerte.

Die Resultate der quantitativen Analyse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die einzelnen Bestandtheile sind nach den bekannten Methoden bestimmt worden. Das in Wasser gelöste Kohlenoxysulfid wurde durch ammoniacalische Silberlösung in Schwefelsilber verwandelt; der so erhaltene Niederschlag wurde oxydirt und der Schwefel als schwefelsaurer Baryt gewogen.

**Zusammensetzung der Harkányer Thermal - Schwefelquelle.<sup>1)</sup>**

	In 1000 Thl. Wasser	Aequivalent- Procente
Natrium . . . . .	0·1610	59·35 Na
Calcium . . . . .	0·0552	23·40 Ca <sup>1/2</sup>
Kalium . . . . .	0·0386	8·36 K
Magnesium . . . . .	0·0097	6·85 Mg <sup>1/2</sup>
Strontium . . . . .	0·0052	1·01 Sr <sup>1/2</sup>
Lithium . . . . .	0·0004	0·53 Li
Mangan (Spur von Fe u. Al)	0·0016	0·50 Mn <sup>1/2</sup>
In den kohlen- sauerer Salzen { Kohlenstoff . . . . .	0·0363	51·34 (CO <sub>2</sub> ) <sup>1/2</sup>
{ Sauerstoff . . . . .	0·0968	
{ Chlor . . . . .	0·1199	
In den kiesel- sauerer Salzen { Silicium . . . . .	0·0298	18·03 (SiO <sub>2</sub> ) <sup>1/2</sup>
{ Sauerstoff . . . . .	0·0510	
In den bor- sauerer Salzen { Bor . . . . .	0·0018	1·34 BoO <sub>2</sub>
{ Sauerstoff . . . . .	0·0051	
Jod . . . . .	0·0071	0·47 J
Brom . . . . .	0·0014	0·15 Br
Summe der fixen Bestandtheile . . . . .	0·6693	
Freie und halbgebundene Kohlensäure . . . . .	0·3782	145·75 CO <sub>2</sub>
Gelöstes Kohlenoxysulfid . . . . .	0·0241	6·81 COS

**Controlversuche.**

1) 202·3452 Gr. Wasser wurden mit reinem ausgeglühten kohlen-sauern Natron eingedampft und der Rückstand bei 130° C. getrocknet. Der Rückstand betrug . . . . . 0·1528 Gr. Dieser Rückstand wurde vorsichtig so lange geglüht, bis die verkohlte Masse wieder weiss geworden. Das Gewicht betrug jetzt 0·1370 Gr. Die Differenz ist annähernd die Menge der organischen Substanzen 0·0158 Gr.

Die direct gefundene Menge der fixen Bestandtheile betragen  
in 1000 Thl. 0·6·71 Gr.

Die Summe der einzeln bestimmten Bestandtheile beträgt 0·6693 Gr.

2) 154·114 Gr. Wasser wurden mit Schwefelsäure eingedampft.

Der schwach geglühte Rückstand wog . . . . . 0·1360 Gr.

Die direct gefundene Summe der schwefelsauerer Salze, des Bor und der Kieselsäure ist . . . . . 0·8825 Gr.

Die aus den einzeln Bestandtheilen berechnete Summe ist 0·9039 Gr.

Um die gefundenen Resultate nach dem üblichen Verfahren in der Form von Salzen zusammenstellen zu können, wurden 997·409 Gr. Wasser 1 Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Das in Lösung gebliebene Calcium gab CaO. . . . . 0·022 Gr. Diesem entspricht Ca. . . . . 0·0158 „

<sup>1)</sup> Ueber die Art dieser Zusammenstellung vgl.: C. Than, Ueber die Zusammenstellung der Mineralwasser-Analysen, Sitzungsber. d. Wiener Akad., Bd. LI, 1865.

Aus derselben Flüssigkeit wurde, nachdem der Kalk abgeschieden war, die in Lösung gebliebene Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen; ihr Gewicht war . . . . . 0·053 Gr.  
 Dieser Menge entsprechen . . . . . 0·0093 Gr. Mg.  
 Auf Grund der beiden letzten Angaben können die einzelnen Bestandtheile zu Salzen combinirt werden. Obwohl nun, wie ich a. a. O. schon nachgewiesen habe, eine solche Art der Zusammenstellung vom wissenschaftlichen Standpunkte nicht gerechtfertigt ist aber die wahre chemische Zusammensetzung durch obige Zusammenstellung richtiger wird, so will ich dennoch die Zusammenstellung nach dem gewöhnlich befolgten Verfahren auch mittheilen, da sie besonders dem praktischen Arzte geläufiger ist.

### Zusammensetzung der Harkányer Thermalquelle.

		In 1000 Thl. Wasser	In 1 Pfd. Wasser	
Kohlensaures Natron . . . . .	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0·2061	1·583	Gran
Kieselsaures Natron . . . . .	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0·1297	0·996	"
Borsaures Natron . . . . .	Na <sub>2</sub> Bo <sub>3</sub>	0·0105	0·081	"
Chlornatrium . . . . .	NaCl	0·0483	0·371	"
Chlorkalium . . . . .	ClK	0·0735	0·564	"
Chlorlithium . . . . .	ClLi	0·0027	0·021	"
Chlorcalcium . . . . .	CaCl <sub>2</sub>	0·0437	0·336	"
Chlormagnesium . . . . .	MgCl <sub>2</sub>	0·0341	0·262	"
Jodmagnesium . . . . .	MgJ <sub>2</sub>	0·0077	0·059	"
Brommagnesium . . . . .	MgBr <sub>2</sub>	0·0016	0·012	"
Kohlensaure Magnesia . . . . .	MgCO <sub>3</sub>	0·0007	0·005	"
Kohlensaurer Kalk . . . . .	CaCO <sub>3</sub>	0·0986	0·757	"
Kohlensaures Strontian . . . . .	SrCO <sub>3</sub>	0·0088	0·068	"
Kohlensaures Mangan . . . . .	MnCO <sub>3</sub>	0·0033	0·025	"
Summe der fixen Bestandtheile . . . . .		0·6693	5·140	Gran
Organische Substanz . . . . .		0·0150	0·121	"
Freie und halbgebundene Kohlensäure . . . . .		191·75 cc.	5·88 K.-Zoll	
Gelöstes Kohlenoxysulfid . . . . .		6·81 "	0·27 "	

Die hier angeführten Gase sind im Wasser in gelöstem Zustande enthalten. Wenn man das Wasser nach dem Abkühlen längere Zeit stehen lässt, setzt sich das Kohlenoxysulfid mit dem Wasser in ein gleich grosses Volumen Schwefelwasserstoff um. Die Reaction des Wassers auf Pflanzenfarben ist neutral und nur nach dem Eintrocknen alkalisch.

Die Harkány'er Quelle ist der Analyse zufolge unter die schwefelhaltigen Thermalquellen zu zählen. Besonders charakteristische Bestandtheile sind das Kohlenoxysulfid und die relativ überwiegende Menge von kohlensauerem Natron; ferner ausser dem kieselsauren Natron der Jod- und Bromgehalt, welche beide letztern 1·5 % des gesammten Salzgehaltes ausmachen. — Es ist auffallend, dass keine Spur von Schwefelsäuresalzen in dem sonst schwefelhaltigen Wasser vorkommt.

### Analyse der ausströmenden Gase.

Der Quelle entströmt, wie oben erwähnt, eine grosse Menge Gas, welches angezündet mit gelblich blauer Flamme verbrennt. In diesem Gase sind folgende Bestandtheile enthalten: Kohlenoxysulfid, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff und Sumpfgas.

Das aufgesammelte Gas hat einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen, aromatischen Geruch, welcher dem des Kohlenoxysulfid's vollkommen ähnlich ist, und wahrscheinlich rührt er von diesem allein her. Das Gas strömt an der Peripherie der im Lichten 18" betragenden Oeffnung am stärksten hervor, während in der Mitte bedeutend weniger entweicht. Um die Menge der ausströmenden Gase annähernd zu bestimmen, wurde die Zeit gemessen, welche erforderlich war, um einen  $\frac{1}{2}$  Liter fassenden Kolben mit einer 2 cm. weiten Oeffnung mit dem ausströmenden Gase anzufüllen. Der Kolben füllte sich in der Mitte der Quelle in 3 M. 28 Sec., an der Peripherie in 1 M. 21 Sec.

Die Bestimmung des mit den Gasen entweichenden Kohlenoxysulfid's geschah in folgender Weise:

Es wurde ein grosser Trichter umgekehrt im Wasser befestigt, so dass der konische Theil desselben unter Wasser getaucht war. Die aufsteigenden Gase sammelten sich in dem Trichter und nachdem die Luft verdrängt war, wurde der Trichter mittelst einem Kautschuckrohr mit einem Glasrohr verbunden, welches mit einem Pettenkofer'schen Rohr communicirte. Dieses war mit einem mit Wasser angefüllten Aspirator luftdicht verbunden. In dem Pettenkofer'schen Rohr befand sich Kalilauge, durch welche das Gas streichen musste, sobald der Hahn des Aspirators geöffnet wurde.<sup>1)</sup> Das Kohlenoxysulfid wurde von der Kalilauge absorbirt und nach Beendigung des Versuches die Lösung in eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel übergossen und solange Silberlösung zugesetzt, als noch ein Niederschlag von Schwefelsilber entstand. Die luftdicht verschlossene Flasche hob ich zur weiteren Arbeit auf, nachdem das Volumen des durch die Kalilauge gestrichenen Gases, (welches sich ungefähr auf 20° abgekühlt) mit Wasser auscalibrirt war. Der aus  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  bestehende schwarze Niederschlag wurde mehreremale mit Essigsäure ausgekocht, gut ausgewaschen mit Salpetersäure oxydirt und aus der Lösung nach Entfernung des Silbers durch Salzsäure, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und als schwefelsaurer Baryt gewogen. Nach diesem Verfahren erhielt man aus 2073 cc. Gas, welches sich im Aspirator ansammelte, 0·069 Gr. schwefelsauren Baryt. Diesem entsprechen 0·0178 Gr. Kohlenoxysulfid und dessen Volum 6·625 cc. ist. In 100 Volumen des ausströmenden Gases sind demnach enthalten Kohlenoxysulfid . . . . . 0·46 Vol.

Zur Ermittlung der anderen Bestandtheile des ausströmenden Gasmenges wurden mehrere Glasröhren mit demselben gefüllt, abge-

<sup>1)</sup> Da die Kalilauge das Kohlenoxysulfid nur langsam absorbirt, muss man das Gas in sehr kleinen Blasen durch dasselbe streichen lassen. Wie ich später beobachtete, lässt sich ammoniakalische Silberlösung zur Absorption des neuen Gases viel besser verwenden. Es muss dabei nur Sorge getragen werden, dass das durch den Luftstrom fortgetragene Ammoniak von Zeit zu Zeit ersetzt wird.

schmolzen und im Laboratorium nach den Methoden von Bunsen analysirt. Einige der Röhren waren mit feuchtem, andere mit durch Chlorcalcium getrocknetem Gase gefüllt. Die Röhren mit dem feuchten Gase wurden nach 3—6 Wochen geöffnet, in welchem Zeitraum sich das Kohlenoxysulfid mit dem Wasser in Schwefelwasserstoff zerlegt hatte. Das trocken aufgehobene Gas liess den Schwefelwasserstoffgeruch auch erkennen, aus dem Verhalten des Gases gegen Reagentien liess sich aber mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass auch unzersetztes Kohlenoxysulfid vorhanden war. Die Bildung von Schwefelwasserstoff in diesen Röhren lässt sich dadurch erklären, dass trotz des Trocknens Feuchtigkeit in den Röhren zurückblieb.

Die Analyse des Gasgemenges gab folgende Resultate:

1. Bestimmung der durch Kali absorbirbaren Gase:

	V	P	t	V <sub>0</sub> <sup>1)</sup>
Zur Analyse genommenes Gas, feucht	166·6	0·7006	17·7°	109·60
Nach der Absorption mit Kali . . .	133·7	0·6934	18·2°	89·10.

Es wurden also von dem Kali 20·5 Volum absorbirt. Dieses sind in Procenten ausgedrückt . . . . . 18·70

hievon die Procente des Kohlenoxysulfids abgezogen . . . . . 0·46

bleiben Kohlensäure . . . . . 18·24 Proc.

2. Bestimmung der durch Kalihydrat nicht absorbirbaren Bestandtheile:

	V	P	t	V <sub>0</sub>
Zur Analyse verwendetes Gas . . . . .	102·5	0·1892	18·5°	18·17 = a
Nach Zusatz von Knallgas . . . . .	144·3	0·2405	18·7°	32·48 = b
„ „ „ Sauerstoff . . . . .	211·8	0·2899	19°	57·40 = c
„ „ „ Luft . . . . .	439·5	0·5417	18·8°	222·80 = d
„ der Explosion . . . . .	394·8	0·4949	18·5°	183·00 = e
„ „ Absorption der Kohlen- säure . . . . .	376·4	0·4886	19·6°	171·60 = f
„ Zusatz von Wasserstoff . . . . .	520·2	0·6270	20·7°	307·30 = g
„ der Explosion und dem trocknen . . . . .	405·7	0·5170	21·4°	194·50 = h

Da das mit Kalihydrat behandelte Gas geruchlos war, so lässt sich voraussetzen, dass das Gas keine complicirten Kohlenwasserstoffe enthält. Nach der Behandlung des Gases mit einer mit rauchender Schwefelsäure getränkten Coakskugel und nachher mit einer Kalikugel, änderte sich das Volum des Gases nicht. Demnach konnten keine Kohlenwasserstoffe von der Formel  $C_nH_{2n}$  darin enthalten sein. Da das Kohlenoxysulfid bei höherer Temperatur in Schwefel und Kohlenoxyd

<sup>1)</sup> V = das beobachtete Volum,

P = Tension,

t = Temperatur,

V<sub>0</sub> = das auf 0° und 1 Meter Druck reducirte Volum.

zerfällt, so war bei der hohen Temperatur der Quelle anzunehmen, dass das Gas auch Kohlenoxyd enthalte. Die Richtigkeit dieser Annahme war um so wahrscheinlicher, da die Incrustation der Quelle freien Schwefel enthält. In dem durch Kali nicht absorbirbaren Gase konnten daher vorhanden sein: Sumpfgas, freier Wasserstoff, Kohlenoxyd und von den nicht verbrennlichen Gasen Stickstoff. Die Menge des in dem Gase enthaltenen Stickstoffs =  $n$ , ergibt sich aus den obigen Beobachtungen, wenn man von der Menge des nach der Verbrennung zurückgebliebenen Gases =  $h$ , die Menge des mit der Luft eingeführten Stickstoffes =  $0.7904 (d-c)$  und die nach der Verbrennung zurückgebliebene Menge des Wasserstoffs =  $(g-f) - \frac{2}{3} (g-h)$  abzieht. Man erhält also folgende Menge des Stickstoff nach der Gleichung:

$$n = h - (g-f) - \frac{2}{3} (g-h) - 0.7904 (d-c)$$

$$n = 4.60.$$

Diese Zahlen auf die ursprünglichen Gase bezogen geben Stickstoff in Procenten . . . . .  $N_2 = 20.58.$

Zur Berechnung des Sumpfgases, des freien Wasserstoffes und des Kohlenoxydes bezeichnen wir mit:

- $A =$  die Summe der Volume dieser Gase ( $a - 4.60$ )  $A = 13.57,$
- $B =$  die Contraction  $d-c - (h-a) = d + a - b - c$   $B = 25.49,$
- $C =$  das Volumen der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure ( $e - f$ ) . . . . .  $C = 11.40,$
- $D =$  die Menge des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs ( $c-b$ ) +  $0.2096 (d-e) - \frac{1}{3} (g-h)$  . . . . .  $D = 23.31.$

Es sollen ferner  $x, y, z$  die Mengen von Methylwasserstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd bedeuten. Wir erhalten dann die folgenden vier Gleichungen:

$$\begin{aligned} x + y + z &= A . . . . . 1. \\ 2x + 1.5y + 0.5z &= B . . . . . 2. \\ x + z &= C . . . . . 3. \\ 2x + 0.5y + 0.5z &= D . . . . . 4. \end{aligned}$$

Berechnet man sich aus diesen Gleichungen die 3 Unbekannten und substituirt die Werthe von  $A, B, C, D$  . . so erhält man:

$$\begin{aligned} x &= 11.02 \\ y &= 2.17 \\ z &= 0.38. \end{aligned}$$

In 18.17 Volum Gas sind demnach enthalten:

Methylwasserstoff	=	11.02
Wasserstoff	=	2.17
Kohlenoxyd	=	0.38
Stickstoff	=	4.60
		18.17.

Bezieht man diese Zahlen auf die ursprüngliche Gasmenge, so berechnet sich die

**Procentische Zusammensetzung der aus der Schwefel-Thermal-  
Quelle zu Harkány ausströmenden Gase:**

Kohlenoxysulfid . . . . .	COS = <sup>1)</sup>	0·46	Vol.
Kohlenoxyd . . . . .	CO =	1·70	„
Wasserstoff . . . . .	H <sub>2</sub> =	9·71	„
Kohlensäure . . . . .	CO <sub>2</sub> =	18·24	„
Stickstoff . . . . .	N <sub>2</sub> =	20·58	„
Methylwasserstoff . . . . .	CH <sub>4</sub> =	49·31	„
		<u>100·00</u>	Vol.

---

<sup>1)</sup> Die ausserordentlich energischen physiologischen Wirkungen dieses Gases sind von Prof. C. Balagh im „Orvosi hetilap“ 1868, Nr. 42 beschrieben.

---