

Chemische Untersuchung
der
A d e l h e i d s q u e l l e
zu Heilbrunn in Oberbayern.

Von
Dr. Max Pettenkofer,
ausserordentlichem Mitgliede der k. Akademie der Wissenschaften.

Chemische Untersuchung der
Adelheidsquelle zu Heilbrunn in Oberbayern,

von
Dr. Max Pettenhofer.

Selten ist wohl eine und dieselbe Mineralquelle in kurzer Zeit so oft Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, als die ihres Jodgehaltes wegen so berühmt gewordene Adelheidsquelle zu Heilbrunn im bayerischen Oberlande. Es wurden in einem Zeitraume von 16 Jahren sieben quantitative Analysen veröffentlicht, die im Gehalte des Wassers an Kochsalz und an fixen Bestandtheilen überhaupt ziemlich übereinstimmen, aber in den übrigen Details oft bedeutend von einander abweichen *). Die älteren Un-

*) Untersuchung der Adelheidsquelle :

- 1) A. Vogel sen. zu München. — Dessen Mineralquellen des Königreichs Bayern. München 1829. p. 84. Vogel hat zuerst den Jodgehalt dieser Quelle entdeckt, und hierüber der k. Akademie der Wissenschaften bereits am 18. Nov. 1825 Vortrag erstattet. Seine vollständige Analyse publicirte er erst in seinem angeführten Buche.
- 2) E. Dingler, zu Augsburg. Polytechnisches Journal Jahrgang 1826. Bd. 1. p. 181.
- 3) N. Fuchs zu München 1833, in Wetzler's Adelheidsquelle etc. Augsburg 1839. Dritte Auflage S. 33.
- 4) Barruell zu Paris 1835, in Wetzler's Adelheidsquelle etc. p. 34.

tersuchungen von Karl (1759), von Flurl und Graf haben wohl nur mehr historisches Interesse, indem die Details ihrer Resultate mit denen der neueren Chemie kaum mehr vergleichbar sind. Die Resultate der neueren Analytiker werden am Schlusse der Abhandlung angegeben werden. Der Grund, warum jetzt auch noch eine achte Analyse hinzukommen soll, liegt zunächst darin, dass die Quellen vor anderthalb Jahren ganz neu gefasst worden waren. Theils desswegen, theils aber auch gerade wegen der Abweichungen in den Angaben der einzelnen Analytiker wurde ich vom Besitzer der Quelle, Herrn Moritz Debler in München, beauftragt, die Adelheidsquelle neuerdings zu untersuchen, welchem Auftrage ich bei der Wichtigkeit des Gegenstandes für die praktische Medizin sehr gerne mit möglichster Umsicht und grösster Gewissenhaftigkeit zu entsprechen bemüht war.

Da das Adelheidswasser nur sehr wenig an Ort und Stelle getrunken, sondern als Handelswaare in Flaschen versendet wird, so glaubte ich meiner Analyse den möglichst grossen praktischen Werth zu geben, wenn ich dazu ein Wasser wählte, welches bereits einen Transport auf Wagen bestanden, und sodann noch unter jenen Umständen, welchen versendete Mineralwasser gewöhnlich ausgesetzt werden, gelagert hatte.

Die Untersuchung wurde im Monat November und Dezember 1849 im chemischen Laboratorium der Universität von mir ausge-

5) G. Bauer zu Berlin 1841 in Vettors Annalen der Struve'schen Brunnenanstalt. Jahrg. I. p. 151.

6) L. A. Buchner jun. zu München Juni 1842, in Buchner's Repertorium. Bd. 82. p. 321.

7) L. A. Buchner jun. etc. August 1842 ebendas.

führt, und zwar mit einem Wasser, welches im Frühlinge desselben Jahres zu Heilbrunn in Glasflaschen gefasst, wohl verkorkt und verpicht nach München gesendet, und in einem kühlen Gewölbe aufbewahrt worden war. — Es konnte sich durch die Versendung des Wassers und durch die Aufbewahrung desselben möglicherweise fast nichts geändert haben, als die im Wasser absorbirten Gase, welche an Ort und Stelle der Quelle immer in grösserem Verhältnisse vorhanden seyn werden. Um aber auch über die Luft des frischgeschöpften Wassers ein Urtheil fällen zu können, wurden die an Ort und Stelle entwickelten Gasarten einer besonders sorgfältigen Prüfung unterworfen.

Qualitative Untersuchung.

a) Untersuchung der bei 100° C. flüchtigen Bestandtheile.

1) Wasser,

2) Luft, welche im Wasser absorbirt war. Sie besteht aus Kohlensäure, Kohlenwasserstoff (Grubengas), Stickstoff und Sauerstoff. Der Nachweis über die Gegenwart dieser einzelnen Gase kann bei den Angaben der quantitativen Analyse nachgesehen werden.

b) Untersuchung der bei 100° C. nicht flüchtigen Bestandtheile.

Der abgedampfte Rückstand bildete eine deutlich krystallinische Salzmasse, und war bis auf einen sehr geringen Antheil wieder leicht in Wasser löslich. Die Lösung reagierte sehr stark alkalisch und brauste mit Säuren; sie enthielt an Basen nur Natron mit Spuren von Kali, welches als Kaliumplatinchlorid nachgewiesen wurde. Die alkalische Reaktion rührt desshalb vorzüglich von kohlensaurem Natron her. Das Natron wurde an der gelben Flamme vor dem

Löthrohr und an dem Mangel anderer Reaktionen hinlänglich erkannt.

Durch Zusatz von phosphorsaurem Natron und Ammoniak entstand nach längerer Zeit ein äusserst geringer krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Bittererde, herrührend von jenen Spuren kohlensaurer Bittererde, welche in die Lösungen von kohlensaurem Natron oder Kali übergehen; sie wurden bei der quantitativen Untersuchung nicht berücksichtigt.

Zur Untersuchung auf Ammoniak wurden mehrere Pfunde Wasser mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, und bei einer Temperatur, welche nie den Siedepunkt des Wassers erreichte, abgedampft. Bei dem Wiederlösen in Wasser hatte sich etwas Kieselerde und organische Substanz abgeschieden, welche durch ein Filtrum getrennt wurden. Die Lösung wurde abermals zur Trockne verdampft, zerrieben, mit frisch geglühtem und wieder erkaltetem Natronkalke gemengt, und in einem Verbrennungsrohre so erhitzt, wie es Will und Varrentrapp bei ihren Stickstoffbestimmungen vorgeschrieben haben. Die vorgelegte Salzsäure nahm kein Ammoniak auf, es blieb auf Zusatz von Platinchlorid nach dem Abdampfen und Wiederlösen in Alkohol kein wägbarer Rückstand von Platinsalmiak. Bauer und Buchner geben in ihren Analysen Ammoniak an. Das Ammoniak, was diese Chemiker erhalten haben, scheint mir nicht fertig gebildet im Wasser enthalten, sondern erst durch Zerstörung der stickstoffhaltigen organischen Substanz durch lange fortgesetztes Kochen des stark alkalischen Wassers, um das etwaige Ammoniak sammt Wasserdämpfen in eine Vorlage zu treiben, in welcher sich Salzsäure befand, gebildet worden zu seyn.

Die organische Substanz ist stickstoffhaltig, sie liefert bei der trocknen Destillation ein alkalisches, nach Ammoniak riechendes

Wasser. Sie scheint bloss aus Infusorien zu bestehen, wenigstens nach den Untersuchungen, welche Dr. Horn hierüber angestellt hat *).

Eine grössere Quantität der in Wasser löslichen Salze wurde mit Salzsäure so lange behandelt, als ein Aufbrausen von Kohlensäure erfolgte, sodann mit absolutem Alkohol übergossen, dieser im Wasserbade verdampft, der Rückstand im Wasser gelöst, und unter Zusatz von phosphorsaurem Natron und kohlensaurem Natron aufs neue abgedampft. Es zeigte sich darnach keine in Wasser schwer lösliche Verbindung — wodurch die Abwesenheit des Lithions dargethan wird.

Wurde die wässrige Lösung des fixen Rückstandes mit Stärkemehl und sodann tropfenweise mit rauchender Salpetersäure versetzt, so zeigte sich sehr intensiv eine blaue Färbung durch Jodstärkemehl. Eben solche Lösung, mit Salzsäure neutralisirt und mit Palladiumchlorür versetzt, wurde augenblicklich schwarz, und setzte nach einiger Zeit einen schwarzen Niederschlag von Palladiumjodür ab.

Die hievon abfiltrirte gelbgefärbte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis alles Palladium dadurch gefällt war, sodann nach Zusatz von etwas kaustischem Ammoniak concentrirt, und mit einer Schichte Aether übergossen. Nach Zusatz von Chlorwasser und Schütteln färbte sich die Aetherschichte intensiv braun von aufgelöstem Brom. Die ätherische Bromlösung mit Aetzkali in Berührung gebracht, lieferte bromsaures Kali und Bromkalium. —

Der fixe Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisirt und mit absolutem Alkohol vermischt, gab einen Niederschlag, welcher mit Alkohol ausgewaschen Chlornatrium

*) Vergl. Wetzler's Adelheidsquelle. Vierte Auflage Augsburg 1843 p. 118.

in vorherrschender Menge enthielt, frei von Brom- und Jodverbindungen, welches durch die gewöhnlichen Reaktionen constatirt wurde.

Mit Salzsäure angesäuert gab das concentrirte Wasser mit Chlorbarium einen äusserst geringen pulvrigen Niederschlag, der als schwefelsaurer Baryt angenommen wurde.

Salpetersäure mittelst der Reaction mit Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure aufzufinden, gelang nicht. — Alle jene Säuren, welche mit Baryterde in neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten unlösliche Verbindungen geben, wurden ausser der Kohlensäure und etwas Schwefelsäure nicht anwesend gefunden; denn der Niederschlag, den Chlorbarium hervorbrachte, löste sich unter Aufbrausen in Salzsäure, (mit Hinterlassung von etwas schwefelsaurem Baryt) welche Lösung, einige Zeit erwärmt, sich durch Zusatz von Ammoniak nicht im mindesten trübte. — Ebenso wenig gaben Schwefelammonium in der alkalischen Lösung und Schwefelwasserstoff in der angesäuerten irgend eine Reaction.

Der bei 120° C. getrocknete, in Wasser lösliche Theil des fixen Rückstandes verlor durch Glühen kaum an Gewicht — die weisse Farbe der Salzmasse bekam beim Erhitzen in einem geschlossenen Rohr unter Abgabe von etwas Wasser einen kaum bemerkbaren Stich ins Grauliche. Organische Substanzen oder organische Säuren konnten desshalb nur in geringer Menge vorhanden seyn.

Bauer gibt essigsaures Kali im Adelheidswasser an. — Mir ist es nicht gelungen, diese Angabe bestätigen zu können. Ich kenne überhaupt keine Methode, nach welcher sich in einer Mischung, wie sie das vorliegende Wasser zeigt, blosse Spuren von Essigsäure auffinden und constatiren liessen. Bauer könnte sich

durch Angabe derselben ein grosses Verdienst um die analytische Chemie erwerben.

Der in Wasser lösliche Theil des fixen Rückstandes, mit Salzsäure übersättigt und abgedampft, hinterliess beim Wiederauflösen in Wasser eine Spur Kieselerde, welche Menge übrigens so gering war, dass sie bei der quantitativen Analyse füglich unberücksichtigt bleiben konnte.

Der in Wasser nicht wieder auflösliche Theil des fixen Rückstandes der Adelheidsquelle hat eine graulich gelbe Farbe, braust stark mit Salzsäure, und hinterlässt dabei einen flockigen Rückstand, der aus Kieselerde und einer organischen stickstoffhaltigen Substanz besteht, die beim Verbrennen einen an verbrennende Federn erinnernden Geruch verbreitet. Die salzsaure Lösung gab mit Schwefelcyankalium eine intensiv rothe Flüssigkeit. — Mit Ammoniak entstand ein flockiger Niederschlag, der beim Glühen röthlich wurde, und mit Kobaltsolution befeuchtet und neuerdings geglüht eine bläuliche Farbe annahm, wodurch Eisen und Thonerde angezeigt waren. Das ammoniakalische Filtrat gab mit oxalsaurem Ammoniak eine reichliche Fällung von oxalsaurem Kalk, und die Lösung, aus der der Kalk gefällt war, mit phosphorsaurem Natron eine Fällung von phosphoraurer Ammoniak-Bittererde. —

Aus der salzsauren Lösung fällte Schwefelwasserstoff kein Schwefelmetall; — ebensowenig entstand in der mit Ammoniak übersättigten und vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit eine Fällung durch Schwefelammonium. —

Schmelzen des in Wasser nicht wieder löslichen Theiles der Adelheidsquelle mit Soda und etwas Salpeter auf einem Silberbleche

gab eine zweifelhaft grünlich gefärbte Schlacke, wonach eine äußerst geringe Spur Mangan möglicherweise vorhanden seyn konnte, die übrigens nicht weiter beachtet wurde. Wurde die salzsaure Lösung zur Trockne verdampft, abermals in HCl gelöst, zur Verhinderung der Fällung von Thonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak weinsaures Kali zugesetzt, so zeigten sich in der ammoniakalischen Flüssigkeit nach längerer Zeit an der Wandung des Glases einige Kryställchen, die unter dem Mikroskope ganz das Ansehen der phosphorsauren Ammoniakmagnesia hatten, wodurch Spuren von vorhandenem phosphorsauren Kalke angezeigt wurden.

Bauer gibt auch noch die Gegenwart von Baryt und Strontian in sehr geringen Mengen an. — Mir glückte es nicht, diese beiden Basen nachzuweisen; ich muss die Richtigkeit der Angaben von Bauer entschieden in Zweifel setzen, da nach ihm auf 100 Theile kohlensauren Kalkes 8 Theile kohlensaurer Strontian und fast $\frac{1}{2}$ Theil kohlensaurer Baryt kämen, — Mengen, die sich jedenfalls mit Gypssolution und Kieselfluorwasserstoffsäure hätten müssen finden lassen.

Durch die von mir ausgeführten Reaktionen waren im fixen Rückstande der Adelheidsquelle, welcher bei 120° C. getrocknet war, als zugegen nachgewiesen:

Natron,
Kali,
Kalk,
Bittererde,
Eisenoxyd,
Thonerde,
Kieselerde,

Kohlensäure,
 Chlor,
 Brom,
 Jod,
 Schwefelsäure,
 Phosphorsäure,
 Organische Substanz und etwas Wasser.

Von diesen Bestandtheilen geschieht zwar nicht in allen früheren Analysen eine gleiche Erwähnung, — man darf demohingetachtet nicht im geringsten zweifeln, dass sie von jeher im Wasser vorhanden gewesen seien; sie sind entweder von den Analytikern übersehen oder (vorzüglich so viel den in Wasser nicht wieder löslichen Theil des fixen Rückstandes anlangt) nicht berücksichtigt worden. So haben weder Vogel noch Dingler das für die Quelle so wichtige Brom in dem Adelheidswasser angegeben, welches zuerst Fuchs darin nachwies, der einige Jahr früher auch der erste gewesen war, welcher das Jod als Bestandtheil unsers Steinsalzes entdeckt hatte. —

Bezüglich der Gegenwart der übrigen wichtigern Bestandtheile stimmen die Eingangs aufgeführten Analytiker überein, und weichen nur in den quantitativen Angaben über dieselben mehr oder weniger ab, wie aus den am Schlusse aufzuführenden Resultaten ersehen werden kann.

Barruell gibt zuerst ein schwefelsaures Salz an, was keiner der angeführten Analytiker, Bauer ausgenommen, sonst erhalten hat. Ich habe gleichfalls geringe Mengen Schwefelsäure gefunden.

Q u a n t i t a t i v e U n t e r s u c h u n g .

Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Ein Glas-Fläschchen, welches 17,014 Gramme destillirtes Wasser von 10° C. fasste, enthielt Adelheidswasser von 14° C. 17,084. — Das nämliche Fläschchen mit destillirtem Wasser von 14° C. gefüllt, hatte (die Korrektur für die Ausdehnung des Glases, als eine in diesem Falle sehr unbedeutende Grösse unberücksichtigt gelassen) enthalten 17,0073 Gramme. — Hienach berechnet sich das spezifische Gewicht des von mir untersuchten Wassers auf 1,00468. —

Buchner jun. fand bei fast gleichem Gehalt an fixen Bestandtheilen das spezifische Gewicht 1,0037. — Spezielle Data über die Bestimmung desselben sind in seiner Analyse nicht angegeben.

Vogel fand den Gehalt an fixen Bestandtheilen höher, als ich, ebenso auch, damit übereinstimmend, das spezifische Gewicht zu 1,005 bei 15° R. Vogel gibt nicht an, ob das Gewicht eines Volums Adelheidswasser von 15° R. mit dem Gewichte desselben Volums destillirten Wassers von der nämlichen Temperatur verglichen ist.

Bestimmung des festen Rückstandes.

I. 480 Grammen Adelheidswasser hinterliessen beim Verdampfen zuerst in einer etwas grösseren Porzellanschale, zuletzt in einer Platinschale 2,935 Grammen bei 100° getrocknete Salzmasse.

II. 480 2,924 " " " " "

Von I. blieben nach dem Abdampfen in Wasser unauflöslich
 0,048 Grammen, auflöslich 2,887 Grammen
 von II. blieben nach dem Abdampfen in Wasser unauflöslich
 0,032 Grammen, auflöslich 2,892 Grammen.

Hieraus ergibt sich als Mittel für die in Wasser wieder löslichen Substanzen des fixen Rückstandes (bei 100° getrocknet) 2,8895 Grammen.

Die beiden unter sich ziemlich differirenden Mengen des in Wasser nicht wieder löslichen Theiles können nicht geradezu als richtig angenommen werden, denn da anfänglich in einer Porzellanschale verdampft und zuletzt in einer tarirten Platinschale gewogen wurde, so mussten die kohlen sauren Erden, die beim Abdampfen durch Entweichen der freien Kohlensäure sich niederschlugen, theilweise auch bald mehr, bald minder die Schale inkrustiren. Bei II. wurde diese Kruste in der Schale wieder mit Salzsäure aufgelöst und mit kohlen saurem Ammoniak gefällt. — Es wurden nach dem Glühen des Niederschlags, (welches unter Zusatz von etwas festem kohlen saurem Ammoniak geschah) 0,0235 Grammen erhalten, die möglicherweise aus kohlen saurem Kalke, aus Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde bestanden. Aus dem ammoniakalischen Filtrate fiel phosphorsaures Natron phosphorsaure Ammoniak-Bittererde, welche gegläht 0,020 Grammen $2 \text{ MgO}, \text{PO}_5 = 0,012$ kohlen saure Bittererde lieferte. Der in Wasser unlösliche Theil des Rückstandes von 480 Grammen Adelheidswasser muss mithin angenommen werden

	0,0372	Grammen.
+	0,0235	„
+	0,0120	„
Summe	0,0727	„

Es wurde nun eine grössere Quantität Wasser (etwa 50 Pfd.) vorsichtig verdampft, und das Abgedampfte wieder in Wasser gelöst, von neuem abgedampft, zerrieben, gesiebt, und die beiden Theile, in welche hiedurch der feste Rückstand zerfiel, jeder für sich bei einer Temperatur von 100° getrocknet und untersucht. —

A. Quantitative Untersuchung des in Wasser wieder löslichen Theiles des festen Rückstandes.

Bestimmung des kohlensauren und schwefelsauren Natrons.

I. 2,8895 Grammen des Salzes in Wasser gelöst gaben mit salpetersaurem Baryt im Ueberschuss versetzt, 0,730 Niederschlag, der grösstentheils aus kohlensaurem Baryt bestand, mit sehr geringen Mengen von schwefelsaurem Baryt. In Salzsäure gelöst, blieben 0,005 Grammen schwefelsaurer Baryt ungelöst, mithin verbleiben 0,725 Grammen kohlensaurer Baryt. — Sowohl die erhaltene Kohlensäure als die Schwefelsäure müssen, wie sich aus der qualitativen Analyse, und weiter unten aus der Controlle durch Verwandlung aller Alkalisalze in schwefelsaure Verbindungen ergibt, als kohlensaures Natron und schwefelsaures Natron angenommen werden.

$0,005 \text{ BaO}, \text{SO}_3 = 0,003 \text{ schwefelsaures Natron.}$
 $0,725 \text{ BaO}, \text{CO}_2 = 0,392 \text{ kohlensaures Natron.}$

II. 3,059 Grammen Salz gaben ferner 0,773 Barytniederschlag bestehend aus

$0,006 \text{ BaO}, \text{SO}_3 = 0,0036 \text{ schwefelsaures Natron und}$
 $0,767 \text{ BaO}, \text{CO}_2 = 0,418 \text{ kohlensaures Natron. —}$

Berechnet man dieses Verhältniss auf das vorhergehende, so erhält man schwefelsaures Natron 0,0034

kohlensaures „ 0,3940.

Das Mittel beider Bestimmungen ergibt
 für schwefelsaures Natron 0,0032 Grammen.
 für kohlensaures „ 0,3930 „

Bestimmung des Jodnatriums.

I. 6,826 Grammen Salz wurden mit Alkohol wiederholt ausgekocht, bis er kein Jodnatrium mehr aufnahm, verdampft, in Wasser gelöst und unter Zusatz von etwas Salzsäure mit Palladiumchlorür gefällt. — Der Rückstand, den der Alkohol gelassen, wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisirt, und mit Palladiumchlorür auf einen etwaigen Rückhalt an Jod geprüft. Der Alkohol hatte wirklich nicht alle Jodverbindung aufgenommen. — Die beiden Niederschläge auf einem tarirten Filter gesammelt gaben 0,039 Grammen Palladiumchlorür = 0,02747 Jod = 0,03244 Grammen Jodnatrium.

II. Das Auskochen des Salzes mit Alkohol wurde deshalb vorgenommen, damit der grösste Theil der Natronsalze vom Jodnatrium geschieden blieb, weil die Fällung des Palladiumjodürs bei Gegenwart von sehr viel Natronsalzen immer etwas Missliches hat. — Da aber nicht alles Jodnatrium ausgezogen werden konnte, so wurde bei diesem Versuche, wo 6,880 Grammen Salz verwendet wurden, dasselbe zuerst in der möglichst geringen Menge Wasser gelöst, und dann mit dem 3- bis 4-fachen Volum Alkohol vermischt, wodurch alles kohlensaure Natrum und der grösste Theil des Chlornatriums wieder gefällt wurden. Dieser Niederschlag zeigte sich nach dem Auswaschen mit Alkohol frei von Jod und Brom, — deren Verbindungen mithin bei dieser Behandlung vollständig in der alkoholischen Lösung bleiben. — Die alkoholische Lösung wurde verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, und mit Palladium-

chlorür versetzt. Es wurden erhalten 0,0395 Palladiumjodür = 0,02782 Jod = 0,03285 Jodnatrium.

III. 6,886 Grammen, ebenso wie II. behandelt lieferten 0,040 Palladiumjodür = 0,0281 Jod = 0,0331 Jodnatrium.

Berechnet man diese drei Bestimmungen auf die 480 Grammen Wasser entsprechende Menge Salz, nämlich 2,8895, so ergibt sich

I.	0,0137
II.	0,0138
III.	0,0138
Mittel	$\frac{0,0413}{3} = 0,01376$ Jodnatrium.

Bestimmung des Bromnatriums.

Die Brombestimmung wurde theils nach der vortrefflichen Methode von Fehling (Chemische Untersuchung der Soolen, etc. etc. der k. Württemberg-Salinen von Dr. Hermann Fehling S. 17) durch fraktionirte Fällung mit salpetersaurem Silber, nachdem das Jod zuvor entfernt worden war, und Behandeln des geschmolzenen Niederschlages mit Chlorgas in der Hitze, theils auch durch Schmelzen des gesammten Silberniederschlages, den das Salz lieferte, in Chlorgas, und Berechnung des Gewichtsverlustes hiebei, nach den in H. Rose's Handbuch der analyt. Chemie Bd. II. S. 572 angegebenen Prinzipien ausgeführt. —

I. 3,739 Grammen Salz in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, durch Palladiumchlorür von Jod befreit, — wurde soviel salpersaures Silber zugesetzt, dass 0,169 Grammen Niederschlag erhalten wurden. Davon wurden 0,1245 in Chlor-

gas geschmolzen, wodurch sie an Gewicht 0,010 verloren. Hienach hätten 0,169 verloren 0,0135.

Das vom ersten Silberniederschlage Abfiltrirte wurde abermals mit salpetersaurem Silber versetzt, und zwar mit soviel, dass 0,611 Grammen erhalten wurden, welche durch Schmelzen in Chlorgas 0,002 Grammen verloren.

Es wurde angenommen, dass eine weitere Fällung kein Bromsilber mehr geliefert hätte, mithin auch kein weiterer Gewichtsverlust entstanden wäre.

Der Gesamtverlust des Silberniederschlages, welcher durch den Bromgehalt der 3,739 Grammen Salz veranlasst wurde, beträgt 0,0155, woraus sich 0,0278 Brom berechnen, die 0,0357 Bromnatrium entsprechen.

II. 6,886 Grammen Salz wurden wie I. behandelt. — Nachdem das Jod als Palladiumjodür gefällt war, wurde das überschüssige Palladiumchlorür durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelpalladium abfiltrirte Flüssigkeit so lange an die Luft gestellt, bis der Schwefelwasserstoff sich theils verflüchtigt, theils zersetzt hatte, was nach drei Tagen geschehen war. Zur völligen Sicherheit wurde die Flüssigkeit über einem Wasserbade noch einige Minuten in einer Temperatur von 30° erhalten, sodann wurde mit salpetersaurem Silberoxyd ein Niederschlag von 1,4435 Grammen bewirkt. Von diesem geschmolzenen Niederschlage wurden 1,381 in Chlorgas 45 Minuten lang geschmolzen. Sie verloren 0,020 Grammen, mithin hätten 1,4435 Grammen Silberniederschlag 0,0209 Grammen verloren. Diess entspricht einem Bromgehalt in den verwendeten 6,886 Grammen Salz von $0,0375 \text{ Brom} = 0,0482 \text{ Bromnatrium}$.

III. Aus 480 Grammen Adelheidswasser, welche zuvor gehörig concentrirt, filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure sehr schwach angesäuert worden waren, wurde die ganze enthaltene Menge an Chlor, Brom und Jod durch salpetersaures Silber gefällt. — Wie aus der gleich folgenden Bestimmung des Chlores ersichtlich seyn wird, lieferten 480 Grammen Wasser im Mittel von drei Versuchen 5,8979 Grammen Silberniederschlag. — Von diesem wurden 5,0365 Grammen 30 Minuten lang in einem Strome von Chlorgas geschmolzen. Es zeigte sich hiebei an dem kälteren Theil der Kugelhöhre ein sehr schöner gelber Beschlag von festem Chlorjod, welcher durch vorrückendes Erhitzen, während der Chlorgasstrom noch andauerte, aus der Röhre ausgetrieben werden musste. — Ich glaube, dass sich auf diese Weise bei gehöriger Form der Kugelhöhre die geringsten Beimischungen von Jodsilber in einem Gemenge von Chlorsilber und etwas Bromsilber erkennen lassen. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Schmelzen hatte der Silberniederschlag an Gewicht 0,0145 Grammen verloren. — Nach abermaligem, 30 Minuten anhaltendem Schmelzen in Chlorgas verlor er nur noch 0,0005 Grammen. Gesamtverlust der 5,0365 Grammen = 0,015, welcher ebenso wohl von Brom als Jod herrührte. 5,8979 Grammen hätten 0,0175 Grammen verloren. — Das Mittel der drei Jodbestimmungen gab für 480 Grammen Wasser 0,0116 Grammen Jod, welche für sich einen Gewichtsverlust des Silberniederschlages durch Schmelzen in Chlorgas von 0,0083 Grammen verursachen mussten. Der ganze Gewichtsverlust betrug aber 0,0175; es verbleiben mithin für Gewichtsverlust durch Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber 0,0092 Grammen, welche einem Bromgehalt von 0,01652 Grammen = 0,02127 Bromnatrium entsprechen.

Berechnet man das Bromnatrium der Versuche I. und II. gleichfalls auf die Salzmenge, welche 480 Grammen Wasser liefern (= 2,8895 Grammen), so erhält man

	I.	0,0275	
	II.	0,0202	
	III.	0,0213	
Mittel		$\frac{0,0690}{3}$	= 0,0230 Grammen Bromnatrium.

Bestimmung des Chlornatriums.

480 Grammen Wasser, durch Abdampfen concentrirt, und mit Schwefelsäure schwach angesäuert gaben 5,8532 Grammen Silber-niederschlag, nach dem Schmelzen gewogen.

Andere 480 Grammen Wasser gaben 5,9500 Grammen Silber-niederschlag.

160 Grammen Wasser gaben 1,9635 Grammen Silbernieder-schlag = 5,8905 Grammen auf 480 Grammen Wasser.

	I.	5,8532	
	II.	5,9500	
	III.	5,8905	
Mittel		$\frac{17,6937}{3}$	= 5,8979 Grammen.

Dieser Niederschlag konnte, wie aus der qualitativen Untersuchung hervorgeht, nichts anderes seyn, als ein Gemenge aus Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber. Man muss daher die Menge Chlorsilber (resp. die Chlormenge) genau erhalten, wenn man den für die bereits gefundenen Mengen von Brom und Jod äquivalenten Theil Jodsilber und Bromsilber vom Silberniederschlage abzieht. — 480 Grammen Wasser mussten liefern 0,0400 Bromsilber und 0,0215 Jodsilber

in Summa 0,0615 Grammen, welche 5,8364 Grammen für Chlorsilber übrig lassen. Diese sind äquivalent = 2,3792 Chlornatrium.

Bestimmung des Chlorkaliums.

960 Grammen Wasser wurden concentrirt, filtrirt, mit Salzsäure neutralisirt, mit Palladiumchlorür von Jod befreit, abermals bis auf ein sehr kleines Volum eingeeengt, mit Alkohol übergossen, der dadurch entstandene Niederschlag mit Alkohol gewaschen, das Filtrat mit Platinchlorid versetzt, und im Wasserbade abgedampft. Der Rückstand wurde mit Weingeist aufgenommen, welcher ein gelbliches Pulver zurück liess, welches in Wasser gelöst, abermals mit Platinchlorid versetzt, weil es ein Gemenge aus Kochsalz und Kaliumplatinchlorid zu seyn schien, und wieder abgedampft wurde. Alkohol nahm nun Natriumplatinchlorid nebst überschüssigem Platinchlorid auf, und hinterliess 0,0085 Grammen reines Kaliumplatinchlorid, = 0,0025 Chlorkalium. Auf 480 Grammen Wasser treffen hienach 0,0012 Chlorkalium.

Die Menge Chlor, welche in dieser äusserst geringen Menge Chlorkalium enthalten ist, wurde bei der obigen Berechnung des Chlornatriums aus dem Silberniederschlage unberücksichtigt gelassen, da die Grösse kleiner ist, als die Differenzen vom Mittel der einzelnen Bestimmungen des Chlorgehaltes aus verschiedenen Portionen Wasser.

Controle.

Die bisher quantitativ bestimmten Bestandtheile des Adelheidswassers sind (die geringe Menge Chlorkalium ausgenommen) durchweg als Natronverbindungen angenommen und berechnet worden. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu controliren, wurden die in einer bestimmten Menge Salz enthaltenen Chlor-, Brom-

und Jodverbindungen, nebst den kohlensauren Salzen, durch Ueber-
giessen mit Schwefelsäure in einem Platintiegel, und durch Ein-
trocknen und Glühen der Masse über der Weingeistlampe, bis keine Ge-
wichtsabnahme mehr bemerklich war, sämmtlich in schwefelsaure Salze
verwandelt, und dann das Resultat des Versuches mit der Rech-
nung, welche auf die besagte Annahme von Natrum basirt war, ver-
glichen. —

Der Versuch wurde mit bei 100° C. getrocknetem Salz ausge-
führt. Dieses musste zuvor auf seinen Gehalt an Wasser und or-
ganischen Stoffen geprüft werden. 2,769 verloren durch Glühen,
wo Wasser entwich, und durch Zerstörung äussert geringer Men-
gen einer organischen Substanz 0,056 an Gewicht. — Nach der
Verwandlung in schwefelsaure Salze und Glühen wog dasselbe
3,309 Grammen. 2,8895 Grammen Salz, (entsprechend 480 Gram-
men Wasser) hätten hienach gewogen 3,4530 Grammen.

Berechnet man die in	2,8895 Grammen bestimmten Salze
	0,0032 schwefelsaures Natron
	0,3930 kohlensaures „
	0,0137 Jodnatrium
	0,0230 Bromnatrium
	2,3792 Chlornatrium
	0,0012 Chlorkalium
auf schwefelsaure Salze, so erhält man	
	0,0032 schwefelsaures Natron
	0,5298 „
	0,0065 „
	0,0155 „
	2,8879 „
	0,0014 „ Kali
in Summa	3,4443 Grammen schwefelsaure Salze.

Versuch und Rechnung stimmen möglichst genau zusammen, wesshalb man nicht daran zweifeln kann, dass ausser der angegebenen geringen Menge Kali keine andere Basis als Natron mit den gefundenen negativen Körpern, (Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlor, Brom und Jod), verbunden ist.

B. Quantitative Untersuchung des in Wasser nicht wieder löslichen Theils des festen Rückstandes.

Von dem bei 100° C. getrockneten Salzurückstande, lösten sich auf 16 Unzen Adelheidswasser nach Angabe Seite 101. 0,0727 Grammen in Wasser nicht wieder auf. —

Bestimmung der organischen Substanz.

0,7595 unlöslicher Rückstand wurden geglüht bis zur vollständigen Verbrennung der organischen Substanz, darnach mit kohlen-saurem Ammoniak befeuchtet, und bis nahe zur Rothgluth erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug 0,0595 Grammen. — In 0,0727 Grammen wären mithin enthalten gewesen 0,0057 d. i. in 16 Unzen Wasser 0,0912 Grane. —

Da aber auch der in Wasser lösliche Theil des festen Rückstandes organische Substanzen, obschon verhältnissmässig viel weniger, enthält, so musste auch diese Quantität bestimmt werden. — 1,239 Grammen Salz bei 120° C. völlig getrocknet verloren durch Glühen 0,002 Grammen an Gewicht, welche als organische Substanz betrachtet wurden. 1,820 Grammen Salz bei 100° C. getrocknetes Salz verloren durch Glühen 0,025 Grammen. Aus diesen Daten lässt sich der Gehalt des in Wasser löslichen Theils der festen Bestandtheile auf 0,0736 Grane auf 16 Unzen Adelheidswasser berechnen. — Der Gesamtgehalt an organischen Stoffen in 16 Unzen Wasser ziffert sich hienach auf 0,1648 Grane.

Bestimmung des kohlensauren Kalkes.

0,700 Grammen des in Wasser unlöslichen von der organischen Substanz befreiten Rückstandes, wurden in Salzsäure gelöst, und unter Zusatz von etwas Salmiak abgedampft, erhitzt, und in Wasser gelöst. Es blieben 0,223 Grammen Rückstand (Kieselerde, Eisenoxyd, Thonerde etc. etc.), mithin waren 0,477 Grammen kohlensaurer Kalk und kohlensaure Bittererde enthalten. Das Filtrat wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, der oxalsaurer Kalk in schwefelsauren verwandelt und geglüht. Es wurden 0,520 Grammen schwefelsaurer Kalk erhalten = 0,382 kohlensaurem Kalk.

Bestimmung der kohlensauren Bittererde.

Demnach waren zugleich 0,095 Grammen kohlensaure Bittererde zugegen. —

Bestimmung der Kieselerde.

Von den unlöslichen 0,223 Grammen wurden nach gehöriger Behandlung mit Salzsäure erhalten 0,097 Grammen Kieselerde, welche vollständig in Kali löslich war.

Bestimmung der Thonerde und des Eisenoxydes.

In die salzsaure Lösung waren 0,126 Grammen übergegangen, welche bestanden aus Thonerde und Eisenoxyd nebst Spuren von phosphorsaurem Kalke. (Letzterer konnte bei den Wägungen nicht berücksichtigt werden.)

Diese salzsaure Lösung wurde mit reinem Aetzkali neutralisirt, mit weinsteinsaurem Kali vermischt, und zuletzt mit Kali alkalisch gemacht. Aus der klaren Flüssigkeit wurde mit Schwefelammonium das Eisen als Schwefeleisen gefällt, auf einem Filter gesammelt, und durch Glühen in Eisenoxyd verwandelt. Es wurden auf diese Weise 0,0328 Grammen Eisenoxyd erhalten. Der Rest wurde als Thonerde im Betrage von 0,0932 Grammen angenommen.

Berechnet man die aus 0,7595 Grammen des unlöslichen Rückstandes erhaltenen Grössen, auf die 16 Unzen entsprechende Menge 0,0727 Grammen, so ergeben sich:

Organische Substanz	0,0057	Grammen.
Kohlensaurer Kalk	0,0365	„
Kohlensaure Bittererde	0,0090	„
Eisenoxyd	0,0031	„
Thonerde	0,0039	„
Kieselerde	0,0092	„
Phosphorsaurer Kalk	Spur	
	0,0724 Grammen.	

Das gefundene Eisenoxyd muss im Wasser als kohlensaures Eisenoxydul vorhanden betrachtet werden. Es entsprechen aber 0,0031 Eisenoxyd 0,0045 kohlensaurem Eisenoxydul.

Drückt man diese Verhältnisse in Granen aus, so ergeben sich in 16 Unzen Adelheidswasser als nach dem Abdampfen in Wasser nicht wieder lösliche Bestandtheile:

Organische Stoffe	0,0912	Grane.
Kohlensaurer Kalk	0,5840	„
Kohlensaure Bittererde	0,1440	„
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0720	„
Thonerde	0,1424	„
Kieselerde	0,2472	„
Phosphorsaurer Kalk	Spuren	
	1,1808 Grane.	
	Hiezu die organische Substanz des in Wasser löslichen Theiles gerechnet.	
	0,0736 Grane	
	1,2544 „	

C. Untersuchung der flüchtigen Bestandtheile des Adelheidswassers.

Was beim Abdampfen des Wassers entweicht, sind ausser Wasserdampf noch Stickstoffgas, Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas. Die Gegenwart des Kohlenwasserstoffgases hat sich schon oft in bedeutendem Grade kundgegeben, indem theils im Brunnen selbst, theils im Brunnenhause zu Heilbrunn bedeutende Explosionen durch hineingebrachte Lichter vorgekommen sind. — Es steigen im Brunnen bekanntlich fortwährend Gasblasen auf, die von mehreren in den Brunnen mündenden Gasquellen geliefert werden. Beim Emporsteigen durch das Wasser absorbirt dieses nicht unbedeutende Quantitäten davon. Um genauen Aufschluss über die im versendeten Wasser noch absorbirte Atmosphäre zu erhalten, wurde ein Glas-Kolben, welcher genau 600 Cubikcentimeter Inhalt hatte, mit dem nach München transportirten Adelheidswasser (von 10° C.) gefüllt, und mit einem Korke verschlossen, welcher von einer mit destillirtem Wasser gefüllten, unter eine graduirte, mit Quecksilber gefüllte Glasglocke mündenden Gasleitungsröhre durchbohrt war. — Der Glaskolben wurde nun durch untergelegte glühende Kohlen nach und nach zum Kochen erhitzt, bis die sich entwickelnden Wasserdämpfe alle übrigen Gase möglichst vollständig in die Glocke getrieben hatten. Da durch die Ausdehnung des Wassers bei zunehmender Wärme auch ziemlich viel von dem, kohlensaures Natron haltenden Wasser in die Glocke getrieben wurde, (wodurch die Bestimmung der Kohlensäure aus dem durch Kochen entwickelten Gasgemenge dem Volumen nach sehr unsicher geworden wäre), so wurde das durch Kochen entbundene Gas zuerst mittelst einer Kalihydratkugel von Kohlensäure befreit, und dann das zurückgebliebene Gemenge von Sauerstoff, Stickstoff, und Kohlenwasserstoff gemessen. Alle Gase wurden über destillirtem Wasser und in mit Wasserdampf gesättigtem Zustande gemessen.

Bestimmung des Sauerstoffes, Stickstoffes und Kohlenwasserstoffes.

Der Sauerstoffgehalt wurde durch Absorption mit Phosphor bestimmt. Hierauf wurde reines Sauerstoffgas (nahe das dreifache Volum) zugebracht und im Eudiometer verpufft, wodurch das Kohlenwasserstoffgas in Kohlensäure und Wasser umgewandelt wurde. Die gebildete Kohlensäure wurde durch eine Kalikugel, der überschüssige Sauerstoff durch eine Phosphorkugel entfernt.

Der hienach bleibende Rückstand wurde als Stickstoffgas erkannt. Das Kohlenwasserstoffgas wurde als Einfach-Kohlenwasserstoffgas angenommen und aus dem Verluste bestimmt. Die Annahme als (CH_2) werde ich weiter unten noch näher rechtfertigen. —

Auf diese Art wurden folgende Resultate erhalten:

600 Cub. Cent. Adelheidswasser von 10°C . gaben 22 Cubik-Centimeter kohlensäure-freies Gas von 12°C . und bei 717 Millimeter Barometerstand.

600 Cub. Cent. Wasser von 10°C . gaben 22,5 Cub. Cent. Gas bei $12,5^\circ\text{C}$. und 718 Millimeter Barometerstand.

In diesen 22,5 Cub. Centimetern absorbierte Phosphor 2 Cubik Centimeter Sauerstoff. Nach der Verpuffung des Kohlenwasserstoffes im Eudiometer u. s. w. blieben 9,25 Cubik-Centimeter Stickstoff. Es waren mithin zusammengemengt

2 Cub. Cent.	Sauerstoff	bei $12,5^\circ\text{C}$.	718 Millimeter	Barometer.
9,25 „ „	Stickstoff	„ „	„	„
11,25 „ „	Kohlenwasserstoff (CH_2)			„

Reduzirt auf die Normaltemperatur und den Normaldruck ergeben sich

1,78	Cub. Cent.	Sauerstoff
8,23	„ „	Stickstoff
10,02	„ „	Kohlenwasserstoff.

Bestimmung der Kohlensäure.

267,5 Grammen gaben mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt einen Niederschlag (0,988 Grammen), welcher in dem von Will und Fresenius angegebenen Kohlensäure-Apparate 0,220 Grammen Kohlensäure entwickelte. In 16 Unzen (= 480 Grammen) sind hiernach 0,3948 Grammen Kohlensäure enthalten.

Die in 16 Unzen gefundenen einfach-kohlensauren Salze enthalten

an Natron gebunden 0,1613 Grammen

„ Kalk	„	0,0160	„
„ Bittererde	„	0,0047	„
„ Eisenoxydul		0,0023	„

0,1843 Grammen Kohlensäure.

Diese Salze müssen aber als doppelt-kohlensaure angenommen werden; es müssen daher als gebundene Kohlensäure 0,3686 Grammen von der Gesamtmenge Kohlensäure abgezogen werden, wonach 0,0262 Grammen für absorbirte freie Kohlensäure verbleiben. Diese entsprechen 13,18 Cub. Cent. bei Normaltemperatur und Normaldruck.

Berechnet man die von obigen 600 Cub. Cent. Wasser gelieferte Gasmenge auf 16 Unzen Wasser, so erhält man (da 16 Unzen Wasser von 10° C. gleich 477,6 Cub. Cent. sind)

1,38	Cub. Cent.	Sauerstoff
6,54	„ „	Stickstoff
8,02	„ „	Kohlenwasserstoff und dazu
13,18	„ „	freie Kohlensäure.
In Summa	29,12	„ „ absorbirte Gasarten.

Diese gefundenen Mengen auf Volumtheile des Wassers berechnet, sind in 100 Raumtheilen Adelheidswasser :

	0,29	„	Sauerstoff
	1,37	„	Stickstoff
	1,68	„	Kohlenwasserstoff
	2,76	„	freie Kohlensäure.
In Summa	6,10	„	Gas absorbirt.

D. Untersuchung des aus der Quelle in Heilbrunn in Blasen aufsteigenden Gases.

Dass in dem aus der Quelle aufsteigenden Gase der Hauptmenge nach ein Kohlenwasserstoff enthalten ist, der auf 1 Aequivalent Kohlenstoff 2 Aequivalente Wasserstoff enthält, mithin die gleiche procentische Zusammensetzung mit dem als Sumpfgas bekannten Einfach-Kohlenwasserstoffe besitzt, hat bereits Fuchs nachgewiesen. Ob aber jenes Gas wirklich mit dem Sumpfgase identisch sei, darüber liessen die bisherigen analytischen Angaben kein Urtheil zu, ja manche (besonders über die Leuchtkraft des verbrennenden Gases) schienen sogar eine wesentliche Verschiedenheit von letzterem anzudeuten. Um hierüber entscheiden zu können, wurde eine abermalige genaue Analyse dieses Gases vorgenommen, und zu diesem Behufe 10 Massflaschen davon an Ort und Stelle auf geeignete Weise aufgefangen, mit etwas Wasser im Halse der Flasche abgesperrt, und sodann mit Kork und Blase wohl verschlossen nach München zur Analyse befördert. Das so erhaltene Gas war vollkommen farb- und geruchlos. — Die analytischen Erhebungen erstreckten sich auf Bestimmung a) des enthaltenen Sauerstoffes

- b) der „ Kohlensäure
c) des „ Stickstoffes.

Der Rest des Gases wurde wie bei dem aus dem Adelheidswasser entbundenen Gasgemenge als Kohlenwasserstoff (CH_2) aus dem Verluste bestimmt. — d) Um diese Annahme rechtfertigen zu können, wurde das relative Verhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, e) ferner das spezifische Gewicht des Gasgemenges, und f) die Leuchtkraft, welche dasselbe beim Verbrennen entwickelte.

- a) 179 Cub. Cent. dieses Gases bei 9°C . und 718 Millim. Barometerdruck = 161,2 Cub. Cent. normal gaben nach der Behandlung mit Phosphor 177 Cub. Cent. bei 12°C . und 719 Millim. Barom. = 157,5 Cub. Cent. normal. Mithin waren 3,7 Cub. Cent. Sauerstoff vorhanden = 2,2 Volumprocenten.
- b) 158 Cub. Cent. bei 9°C . und 718 Millim. Barom. = 142,3 normal gaben nach der Behandlung mit Kalihydrat 153 Cub. Cent. bei 12°C . und 710 Millim. Barom. = 136,2 Cub. Cent. normal. Mithin waren 6,1 Cub. Cent. Kohlensäure verschwunden = 4,3 Volumprocenten.
- c) 1) 22. Cub. Cent. bei 10°C . und 713 Millim. Barom. gaben mit 63 Cub. Cent. Sauerstoff verpufft nach Entfernung des überschüssigen Sauerstoffes und der Kohlensäure 4 Cub. Cent. Stickstoff bei 10°C . und 713 Millim. = 19,5 Cub. Cent. Gas und 3,5 Cub. Cent. Stickstoff normal = 17,8 Volumprocenten.
- 2) Unter denselben Temperatur- und Luftdruck-Verhältnissen gaben 27 Cub. Cent. Quellen-Gas (= 24,0 Cub. Cent. normal) 5 Cub. Cent. Stickstoff (= 4,4 Cub. Cent. normal) mithin 18,3 Volumprocente. — Mittel aus beiden Bestimmungen 18,0 Volumprocente.

Nach diesen Bestimmungen waren in 100 Raumtheilen Quellengas

2,2 Sauerstoff
4,3 Kohlensäure
18,0 Stickstoff
75,5 Kohlenwasserstoff.

Da mir kein genaues Quecksilber-Eudiometer mit Wanne und dem nöthigen Quecksilbervorrathe zu Gebote stand, so musste ich zur Ermittlung des relativen und absoluten Gehaltes des brennbaren Gases an Kohlenstoff und Wasserstoff einen umständlicheren, obwohl nicht minder sicheren Weg einschlagen.

- d) Eine 2 Liter fassende und oben mit Tubulus und Hahn versehene Glasglocke wurde mit Quellengas gefüllt, und in einen mit Wasser gefüllten Glascylinder gestürzt. — Die Glocke wurde mittelst eines starken Halters niedergedrückt. — An den Tubulus der Glocke wurde eine U-förmig gebogene mit in concentrirte Schwefelsäure getauchten Bimssteinstücken gefüllte Röhre Nr. 1 gebunden. Auf diese folgte eine mit Phosphorstückchen, die durch Asbest getrennt waren, gefüllte Austrocknungsröhre Nr. 2, welche in ein Wasserbad eingesenkt war, welches immer auf etwa 30° C. erwärmt erhalten wurde. — Hierauf folgte ein Liebig'scher Kugelapparat Nr. 3 mit Kalilauge gefüllt, sodann eine U-förmig gebogene Röhre Nr. 4, die mit in neutrale salpetersaure Silberlösung getauchten Bimssteinstücken gefüllt war. Hierauf folgte abermals ein mit Kalilauge gefüllter Kugelapparat Nr. 5, sodann eine 1 Fuss lange mit Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre N. 6. — Dieser schloss sich eine Verbrennungsröhre Nr. 7 an, die mit frischgeglühtem Kupferoxyd gefüllt und gewogen war. Sie wurde mit Asbest umhüllt und mit einem dünnen weichen Messingblech-

streifen umwickelt, dieser mit **Eisendraht** befestigt, und dann in einen **Liebig'schen Verbrennungssofen** gelegt. — Darauf folgte ein gewogenes **Chlorcalciumrohr** Nr. 8, ein gewogener **Kaliapparat** Nr. 9 (genau wie bei einer **Elementaranalyse**), ferner noch ein **Chlorcalciumrohr** Nr. 10, welches endlich mit einem **Gasometer**, der als **Aspirator** dienen konnte, verbunden war. Der **Zweck** dieser **Zusammenstellung** ist klar: In Nr. 1 wurde das Gas entwässert, in Nr. 2 verlor es seinen **Sauerstoff** durch den erwärmten **Phosphor**, in Nr. 3 wurde die **Kohlensäure** des Gases, die etwa aus Nr. 2 entweichenden **Dämpfe** von phosphoriger **Säure** und **Phosphor** absorbirt, in Nr. 4 das durch die **Einwirkung** von **Phosphordämpfen** auf **Kalilauge** möglicher Weise gebildete **Phosphorwasserstoffgas** zersetzt, in Nr. 5 zur **Sicherheit** der **Entfernung** aller sauren Körper nochmals mit **Kalilauge** gewaschen und in Nr. 6 vollständig getrocknet.

In die **Verbrennungsröhre** Nr. 7 konnte mithin nur **Stickstoffgas** und **Kohlenwasserstoffgas** gelangen, welches letzteres durch das vorher zum **Glühen** zu erhitzen **Kupferoxyd** zu **Kohlensäure** und **Wasser** verbrennen musste. Die **Umhüllung** mit **Asbest** wurde deshalb vorgenommen, um das stellenweise **Ankleben** des Gases an die **Oberfläche** des **Blechstreifens**, und das **Losreißen** kleiner **Glassplitter** von der gewogenen **Röhre** beim **Erkalten** zu verhindern. Die **Gewichtsabnahme**, welche die **Verbrennungsröhre** nach dem **Versuche** zeigte, sollte angeben, wie viel **Sauerstoff** verwendet werden musste, um die **Verbrennung** eines ungemessenen **Volumen** **Kohlenwasserstoff** zu bewirken. Die **Produkte** dieser **Verbrennung** wurden in den **Apparaten** Nr. 8 und 9 aufgefangen. Der **Sauerstoffgehalt** derselben musste, wenn nicht etwa zugleich **Kohlenoxyd-**

gas im Quellengase vorhanden war, der Gewichtsabnahme der Röhre Nr. 7 entsprechen. Aus dem Aequivalenten-Verhältniss zwischen Kohlensäure und Wasser musste sich das Aequivalentenverhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ergeben. — Die Röhre Nr. 10 diente, um das Zurücktreten von Wassergas in den Kali-Apparat Nr. 9 zu verhindern. Der Aspirator musste den Druck der Kalilauge in den drei Kugelapparaten und die Reibung des Gases überwinden helfen, welche der Druck der Wassersäule im Glaszylinder auf das Gas in der Glocke wohl anfangs, aber nicht nachdem eine grössere Quantität Gas bereits daraus verdrängt war, hätte überwinden können.

Als man sich von dem luftdichten Schlusse des ganzen Apparates überzeugt hatte, wurde die Operation damit begonnen, dass man aus dem Aspirator langsam Wasser ausfliessen liess, und den Hahn an dem Tubulus der Gasglocke öffnete. Nachdem aus dieser mehr als $\frac{1}{4}$ des Inhaltes durch den Apparat getrieben war, wurde angenommen, dass aus demselben die atmosphärische Luft ausgetrieben sei, und das Verbrennungsrohr wurde rasch seiner ganzen Länge nach mit glühenden Kohlen umgeben. Nachdem etwa $\frac{1}{4}$ Liter Quellengas auf diese Weise verbrannt worden war, wurden die Kohlen wieder entfernt, und man liess während des Erkaltens Gas noch lange aus der Glocke ausströmen, nachdem im Apparate Nr. 9 jede Absorption von gebildeter Kohlensäure längst aufgehört hatte. Bei dem grossen Ueberschusse an Kupferoxyd und dem langsamen Gasstrome befürchtete ich durchaus nicht, während des Abkühlens eine nur theilweise oder unvollständige Verbrennung des Kohlenwasserstoffes, etwa zu Wasser und Kohlenoxydgas, — um so weniger, da Kohlenoxydgas ebenso leicht verbrennlich ist, als Sumpfgas.

Ich nahm an, dass, so lange die Temperatur des Kupferoxydes die Verbrennung des Kohlenwasserstoffes überhaupt einleitete, die Verbrennung unter den obwaltenden Umständen auch eine vollständige sei. Nach dem vollständigen Erkalten des Apparates wurde derselbe zwischen Nr. 4 und 5 getrennt, und von Nr. 5 an atmosphärische Luft durch denselben gesaugt, um die Wägung der Röhren vornehmen zu können.

Die Verbrennungsröhre Nr. 7 hatte um 0,781 Grammen an Gewicht verloren. — Der Gewichtsverlust wurde als Sauerstoff angenommen. Die darauf folgende Chlorcalciumröhre Nr. 8 hatte 0,440 Grammen Wasser aufgenommen, in welchen enthalten ist 0,0488 Wasserstoff und 0,3912 Sauerstoff.

Der Kali-Apparat Nr. 9 hatte 0,534 Grammen Kohlensäure aufgenommen, in welchen enthalten ist 0,1456 Kohlenstoff und 0,3884 Sauerstoff.

Aus diesen Daten ersieht man:

- 1) dass der im gebildeten Wasser und Kohlensäure enthaltene Sauerstoff $0,3912 + 0,3884 = 0,7796$ Grammen ganz nahezu dem Gewichtsverluste des Kupferoxydes 0,781 Grammen entspricht, mithin kein anderes brennbares Gas, als Kohlenwasserstoff (z. B. kein Kohlenoxydgas) in dem Quellengase vorhanden ist;
- 2) dass das Verhältniss des Kohlenstoffes zum Wasserstoffe in Aequivalenten ausgedrückt das nämliche ist, wie es im Sumpf- oder Grubengase ist, wie 1: 2, sowie es Fuchs bereits vor vielen Jahren angegeben hat: denn $1456:488 = 6:2,01$.

- e) Um zu entscheiden, ob dieses Kohlenwasserstoffgas auch die Elemente in dem nämlichen Dichtigkeitszustande wie das Grubengas enthält, wurde das spezifische Gewicht des aus der Quelle aufsteigenden Gases bestimmt, wodurch zugleich eine Controle der Analyse aller Bestandtheile desselben erzielt werden konnte, und zwar dadurch, dass das gefundene spezifische Gewicht mit dem aus den analytischen Angaben berechneten verglichen wurde.

Ein genau verschliessbarer Glasballon, welcher 329 Cub. Centimeter Inhalt hatte, wog mit atmosphärischer Luft von 11°C . und bei 711,3 Millim. Barom. gefüllt 125,252 Grammen.

Mit getrocknetem Quellengas gefüllt wog er unter den nämlichen unveränderten Temperatur- und Luftdruck-Verhältnissen 125,130 Grammen. 329 Cub. Cent. atmosphärische Luft von der angegebenen Beschaffenheit wiegen 0,3836 Grammen, und das gleiche Volum getrockneten Quellengases bei der nämlichen Temperatur und gleichem Barometerstande wog hienach 0,2616 Grammen. Das spezifische Gewicht der atmosphärischen Luft als Einheit gesetzt, ist das des getrockneten Quellengases 0,6819. ($3836 : 2616 = 1 : x$.)

Nach den obigen analytischen Daten sind in 100 Raumtheilen Quellengas

2,2 Sauerstoff	— welche wägen	2,4323	(das spez. Gewicht der atmosphärischen Luft = 1)
4,3 Kohlensäure	„ „	6,7247	
18,0 Stickstoff	„ „	17,4834	
75,5 Kohlenwasserstoff	„	41,7288	(als Grubengas angenommen)
100, —		68,3692	

Mithin wiegen 100 Theile 68,3692 Gewichtstheile, so-
nach ein Volum dieses Quellengases 0,6837.

Dieses berechnete spezifische Gewicht (0,6837) stimmt
so genau mit dem durch direkte Wägung gefundenen (0,6819),
dass kein Zweifel über die Richtigkeit der Analyse, und über
die Natur des brennbaren Kohlenwasserstoffes mehr bestehen
kann: — es ist in Wirklichkeit der als Einfach-Kohlenwas-
serstoff, Gruben- oder Sumpfgas bekannte Körper, der im
vorliegenden Falle seine Entstehung ohne Zweifel nahelie-
genden Braunkohlenflötzen verdankt.

- f) Da frühere Beobachtungen öfter von der hellleuchtenden Flamme
sprechen, womit dieses Quellengas verbrennt, so schien es
mir auch noch wichtig, die Leuchtfähigkeit desselben näher
zu prüfen. Das Grubengas brennt, je nachdem es aus wei-
teren oder engeren Oeffnungen ausströmt, bald mit gelber, bald
mit blauer Flamme.

Ein gerader einfacher Flammenkegel (Bougie-Brenner
mit $\frac{1}{10}$ Linie weiter Bohrung) verzehrte in 103 Sekunden 2 Liter
Gas. Das Gas war mit Feuchtigkeit gesättigt, und hatte eine
Temperatur von 10° C. Der Barometerstand war zur Zeit des
Versuches 717 Millim. — Das Gas strömte überdiess unter einem
Druck von 4,3 Millimetern Quecksilbersäule über dem angege-
benen Druck der Atmosphäre aus. Reduzirt man diese 2 Li-
ter auf 0° C. und 760 Millim. Barom., so ergeben sich 1810
Cubik Centimeter = 0,0728 bayr. Cubikfussen. — Der Ver-
brauch in einer Stunde wäre hiemit gewesen 2,5444 Cubikfuss.

Als Anhaltspunkt zur Bestimmung der relativen Helligkeit
diente eine Talgkerze von besster Qualität, wovon 6 Stück

1 bayr. Pfund wägen, und ein Photometer, welches aus zwei im rechten Winkel geneigten weissen Flächen (jede vom Umfange eines Quartblattes) besteht, und so lange zwischen den beiden in gleicher Höhe brennenden Lichtquellen auf einer horizontalen Ebene hin- und hergerückt wird, bis beide Flächen gleichheitlich erhellt erscheinen. Man misst sodann den Abstand der Lichtquellen vom Mittelpunkt der Kante aus, und lässt das Quadrat der Entfernungen als Ausdruck für die relative Helligkeit gelten. Hienach ergab sich:

Entfernung des Photometers vom Gaslichte	14,6 Zoll.
--	------------

„	„	„	„	Kerzenlichte	25,4	„
---	---	---	---	--------------	------	---

Hieraus berechnet sich das Verhältniss der Helligkeit der Quellengasflamme zu der des Kerzenlichtes wie 1: 3,2.

Aus dem Versuche hat sich ferner ergeben, dass 2,5444 bayer. Cubikfuss Quellengas eine Stunde lang bei der beschriebenen Brennvorrichtung die Helligkeit von 0,33 Kerzen verbreitet haben würden. Vergleicht man diese Helligkeit mit der, welche ein gleiches Volum gutes aus Steinkohlen bereitetes Leuchtgas geliefert hätte, indem man auf einen Brenner, der stündlich 2,5444 bayr. Cubikfuss davon verzehrt, die Helligkeit von 4,5 Talgkerzen rechnet, so ergibt sich die Leuchtkraft dieses Quellengases dreizehnmal geringer, als die des Leuchtgases, welches durch Destillation geeigneter Steinkohlen erhalten wird.

Was daher frühere Beobachter von dem intensiven Lichte dieses Gases angaben, mag theils davon herrühren, dass sie durch den blossen, keiner genauen Messung unterworfenen Augenschein getäuscht wurden, theils davon, dass sie dasselbe in grossen Massen, nicht aber in einer geeigneten Brennvorrichtung verbrennen sahen.

Somit ist auch dieser Widerspruch gegen die Annahme, dass das brennbare Gas der Adelheidsquelle Einfach-Kohlenwasserstoff oder Grubengas sei, vollständig gehoben.

Berechnet man die aus dem Adelheidswasser durch Kochen entbindbaren Gase d. i. die im Wasser absorbirte Atmosphäre auf 100 Volumtheile, um sie mit 100 Volumtheilen des aus der Quelle aufsteigenden Gases vergleichen zu können, so beobachtet man eine merkliche Differenz in dem Procentgehalte an den einzelnen Bestandtheilen. — Die Differenz entspricht genau dem Verhältnisse, in welchem die Gasarten vom Wasser mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit absorbirt werden.

Die durch Kochen aus dem Adelheidswasser entbindbare Luft enthält nach der Analyse in 100 Raumtheilen

4,8	„	Sauerstoff
45,2	„	Kohlensäure
22,5	„	Stickstoff
27,5	„	Kohlenwasserstoff,
während in 100 Raumtheilen des aus der Quelle aufsteigenden Gases		
2,2		Sauerstoff
4,3		Kohlensäure
18,0		Stickstoff
75,5		Kohlenwasserstoff enthalten sind.

Das Wasser absorbirt daher augenscheinlich aus dem Gase der Gasquellen sehr vorwaltend Kohlensäure, sodann Sauerstoff, weniger Stickstoff und am wenigsten Kohlenwasserstoff.

Genaue Analysen der in unsern Quell- und Flusswässern absorbirten Atmosphären scheinen mir sehr wichtige Resultate sowohl für die

Medizin als auch für die Physiologie zu versprechen. Dass in dieser sonderbaren Atmosphäre, welche im Adelheidswasser absorbirt ist, keine Fische leben können, wird von jedem Physiologen und Zoologen zugestanden werden. Es ist eine unbestrittene Thatsache, dass gewisse Süsswasser-Fische oft nur in gewissen Seen oder Flüssen, ja oft gerade nur an gewissen Stellen derselben gedeihen, obschon weder der Gehalt an mineralischen Bestandtheilen, noch die Temperatur-Verhältnisse merkliche Differenzen zeigen. So lebt zum Beispiel die Forelle (*Salmo Fario*) nur nahe dem Ursprunge der Wässer. Wir können sie selbst in sehr kalten klaren Flusswässern mit schattigen Ufern u. s. w. nicht mehr erhalten, wenn sich der Lauf einmal über gewisse Dimensionen vom Ursprunge entfernt hat. Durch längere Berührung des fliessenden Wassers mit der freien Atmosphäre ändert sich natürlich die im Quellwasser enthaltene Atmosphäre nach dem Gesetze der Diffusion der Gase rasch. Jeder Gärtner weiss, dass Quell- oder Brunnenwasser zum Begiessen der Pflanzen um so tauglicher wird, je länger es an der Luft gestanden hat. — Ebenso sicher merkt der Geschmacksinn des Menschen einen Unterschied zwischen frisch vom Brunnen kommenden Wasser, und zwischen dem nämlichen, nachdem es im offenen Glase einige Stunden an der Luft gestanden hat. Man hat den sogenannten Brunnengeist der Alten ganz in die Kohlensäure zu bannen gesucht, aber gewiss dadurch das Recht der übrigen in unsern Wässern absorbirten Gase zu sehr beeinträchtigt. Die in unsern verschiedenen Quellen absorbirten verschiedenen Atmosphären möchten vielleicht die Erfahrung der praktischen Aerzte erklären, dass die sogenannten künstlichen Mineralwasser, deren Herstellung sich lediglich auf die Kenntniss des Wasser- und Kohlensäuregehaltes, und der mineralischen Bestandtheile der natürlichen Gesundbrunnen basirt, nur bis zu einem gewissen Grade den Gebrauch der natürlichen zu ersetzen vermögen. Die Behandlung von Krankheiten mit natür-

lichen Mineralwassern war noch nie so bedeutend und ausgedehnt, als gerade in gegenwärtiger Zeit; desshalb dürfte jeder neue wissenschaftliche Beitrag zur Kenntniss derselben dem Arzte um so willkommener seyn.

E. Zusammenstellung aller bisherigen Analysen des Adelheidswassers in Heilbrunn.

Anmerkung. Alle Angaben beziehen sich auf 16 Unzen = 480 Grammen Wasser; der Gehalt an fixen Bestandtheilen ist durchgehends in Granen des bayr. Apothekergewichtes (16 = 1 Gramm) angegeben; der Gehalt an gasförmigen Bestandtheilen in Cubikcentimetern bei 0° C. und 760 Millim. Barometerstand.

Wo sich in den verschiedenen Rubriken ein Strich — befindet, wird angezeigt, dass dieser Bestandtheil von dem Analytiker nicht gefunden worden ist; wo sich hingegen in den Rubriken weder eine Zahl, noch ein Strich —, sondern nur ein Punkt • befindet, soll angezeigt werden, dass der Bestandtheil wohl qualitativ nachgewiesen, aber nicht näher quantitativ bestimmt worden ist. —

Namen der Analytiker	Dingler.	Vogel.	Fuchs.	Barruell.	Bauer.	Buchner jun. I.	Buchner jun. II.	Petten- kofer.
Bestandtheile.								
Jodnatrium	0,596	0,75	0,912	0,7408	0,200000	0,220	0,197	0,2199
Bromnatrium	—	—	0,300	0,2432	0,409000	0,150	0,116	0,3678
Chlornatrium	39,671	45,50	36,899	29,9552	37,947702	39,097	28,248	38,0684
Chlorkalium	—	—	—	—	0,246000	0,022	—	0,0200
Kalisulphat	—	—	—	—	0,008773	—	—	—
Schwefelsaures Natron	—	—	—	0,3840	—	—	—	0,0480
Kaliacetat	—	—	—	—	—	—	—	—
Kohlensaures Natron	5,305	4,50	4,257	3,8560	6,992450	6,518	5,679	6,2168
„ Ammoniak	—	—	—	—	0,120313	0,082	—	—
Kohlensaure Baryterde	—	—	—	—	0,003233	—	—	—
„ Strontianerde	—	—	—	—	0,051713	—	—	—
„ Kalkerde	—	0,60	0,504	0,3984	0,627046	0,436	0,476	0,5840
„ Bittererde	—	0,20	0,230	0,1872	0,397386	0,107	0,256	0,1440
Kohlensaures Eisenoxydul	—	0,10	—	0,0448	0,016200	0,080	0,114	0,0720
„ Manganoxydul	—	—	—	—	0,001612	—	—	—
Thonerde	—	—	—	—	0,022146	0,027	0,018	0,1424
Kieselerde	—	0,20	0,122	0,1040	0,256214	0,107	0,186	0,1472
Phosphorsaurer Kalk	—	—	—	—	—	—	—	—
Organische Stoffe	—	0,25	—	—	—	0,055	0,020	0,1648
Gesamtmenge der fixen Bestandtheile .	45,572	52,10	43,224	36,9136	47,299788	46,901	35,310	46,19,53
Freie Kohlensäure	—	—	—	2,39	—	—	—	13,18
Kohlenwasserstoff	—	—	19,10	10,95	—	—	—	8,02
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	—	6,54
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	1,38
Gesamtmenge der gasförmigen Bestandtheile	—	—	—	—	—	—	—	29,12

Die Differenzen in den Resultaten der qualitativen Analyse der einzelnen Chemiker wurden im Wesentlichsten bereits oben S. 91 besprochen, und ich habe hier nur noch einige Bemerkungen über die Unterschiede in den einzelnen Quantitäts-Verhältnissen beizufügen.

Die Summe der fixen Bestandtheile schwankt nach der vorhergehenden Tabelle zwischen 52,1 (Vogel) und 35,3 (Buchner) Granen auf 16 Unzen Wasser. Die Differenz beträgt nahezu 17 Grane. — Die Methode, den festen Rückstand eines Mineralwassers zu bestimmen, ist sich im Wesentlichen seit langer Zeit gleich geblieben, und sie ist so einfach auszuführen, und dabei so sicher, dass man unmöglich Versuchsfehler, die ausserhalb der Gränze eines Granes liegen, annehmen kann. Der verschiedene Gehalt zeigt nun deutlich, dass die Adelheidsquelle bald mehr, bald weniger mit mineralischen Bestandtheilen beladen ausfliesst, mithin zu verschiedenen Jahreszeiten, bei verschiedenen meteorologischen Verhältnissen den nämlichen Fluctuationen im Gehalte unterliegt, wie jede andere Quelle. Besonders die beiden Analysen von Buchner zeigen dieses zur Evidenz, wovon die eine mit Wasser vom Juni 1842 — die andere mit Wasser vom August desselben Jahres ausgeführt war, und welche im Gesamtgehalte eine Differenz von 11,6 Granen unter sich zeigen. — Das wirklich vorkommende Maximum *) und Minimum im Gehalte wird durch das Resultat der vorstehenden 8 Analysen allerdings nicht mit Gewissheit ausgedrückt werden können; aber für die Praxis gibt es jedenfalls ein genügendes Resultat, wenn man für den durchschnittlichen Gehalt des Adelheidswassers das arithmetische Mittel aus den 8 Bestimmungen zieht, welches

*) Ich erhielt einmal bei einer Bestimmung 58 Grane festen Rückstand für ein zu anderer Zeit geschöpftes Adelheidswasser.

sich für 16 Unzen Wasser auf 44,2 Grane fester Bestandtheile entziffert.

Die relativen Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile unter sich scheinen sich bei diesen Fluctuationen im Gesamtgehalte immer nahe gleich zu bleiben, so dass, wenn man den festen Rückstand jeder Analyse als Einheit annimmt, die Zusammensetzung desselben ziemlich gleich ausfallen würde.

So enthält der feste Rückstand

nach Dingler	0,870	Theile	Kochsalz
„ Vogel	0,873	„	„
„ Fuchs	0,853	„	„
„ Barruell	0,811	„	„
„ Bauer	0,802	„	„
„ Buchner I.	0,833	„	„
„ Buchner II.	0,800	„	„
„ Pettenkofer	0,824	„	„

Die Differenzen beschränken sich durchgehends auf die zweite Dezimalstelle.

Nicht so übereinstimmend sind die Angaben über andere Bestandtheile der Adelheidsquelle. Berechnet man z. B. das Jodnatrium, dessen Entdeckung in der Quelle ein Verdienst Vogel's ist, auf 100 Theile des festen Rückstandes, so erhält man nach

Dingler (1826)	1,30	Theile	Jodnatrium
Vogel (1829)	1,43	„	„
Fuchs (1833)	2,10	„	„
Barruell (1835)	2,00	„	„
Bauer (1841)	0,42	„	„
Buchner I. (1842)	0,46	„	„
Buchner II.	0,55	„	„
Pettenkofer (1849)	0,47	„	„

Man sieht hier deutlich Uebereinstimmung und Differenz sich nach dem Alter der Analysen gruppieren. Sehr genau stimmen unter sich zusammen die Analysen a) aus den Jahren 1826 und 1829, ebenso b) aus den Jahren 1833 und 1835, und endlich c) aus den Jahren 1841, 1842 und 1849. Wollte man das Ergebniss der Analysen als absolut richtig betrachten, so bliebe nichts übrig, als die Annahme, dass die Adelheidsquelle an relativem Gehalt an Jodnatrium zu- und abnehme.

Die mittleren Zahlen aus den 3 Zeiträumen sind, a) 1,36, b) 2,05, c) 0,45, welche Zahlen sich nahezu verhalten wie 6: 9: 2.

Leider finden sich von keinem Analytiker als von Buchner jun. die genauen Details der Analyse angegeben. — Es kann überhaupt nicht genug bedauert werden, dass bei den früheren Mineralwasseranalysen so selten die Einzelheiten der Methode, woraus das Resultat abgeleitet wird, angegeben sind, — wesshalb dasselbe für eine spätere Zeit oft ganz nutzlos bleibt, indem es ohne Kenntniss der Einzelheiten nicht möglich ist, Resultate von Methoden, die mit constanten Fehlern behaftet sind, welche man erst später entdeckt, durch Rechnung zu corrigiren, und sodann mit den Resultaten späterer Zeiten zu vergleichen.

Bei Betrachtung der Schwankungen im Jodgehalte der Adelheidsquelle wird es jedem mit der Geschichte der analytischen Chemie Vertrauten auffallen, dass die Analysen aus jenen Jahrgängen alle unter sich zusammenstimmen, in welchen sich die Methoden, das Jod quantitativ zu bestimmen, gleich geblieben waren, und dass der Jodgehalt der Adelheidsquelle steigt und fällt mit der Aenderung der Maassstäbe, mit welchen er bemessen wird. Vogel und Dingler haben das Jod höchst wahrscheinlich nach gleicher Methode als

Jodsilber bestimmt. Die Resultate beider stimmen sehr gut überein. — Fuchs wandte 1833 eine neue Methode an, die sich seiner Zeit des ungetheilten Beifalles der gelehrten Welt zu erfreuen hatte. — Fuchs und Barruell (1835) fanden hienach den Jodgehalt höher, als ihre Vorgänger. So lange die Fuchs'sche Methode geübt wurde, hat sich der Jodgehalt der Quelle auf gleicher Höhe erhalten. — Im Jahre 1838 machte Lassaigne eine neue Methode, das Jod quantitativ als Palladiumjodür zu bestimmen, bekannt, welche gegenwärtig als die beste betrachtet werden muss, weil sie die sicherste ist; und seit dieser Zeit geben die Analysen von Bauer (1841), Buchner I. u. II. (1842) und Pettenkofer (1849) den Jodgehalt der Adelheidsquelle wieder anders als früher an, und zwar finden sie ihn, unter sich sämmtlich übereinstimmend, um mehr als die Hälfte niedriger als früher. — Die Ursache hievon liegt bloss in der Methode, indem nach der Methode von Fuchs leicht die Jodmenge zu gross erhalten wird, was man früher unmöglich entdecken konnte, ehe man eine zweite Methode besass, mit deren Resultaten man die erstere vergleichen konnte. — Buchner jun. hat sich hievon durch das Experiment direkt überzeugt, und in Folge dessen die Fuchs'sche Methode so geregelt, dass nun auch sie ebenso scharfe Resultate gibt, wie die von Lassaigne. Buchner jun. sagt bei Beschreibung seiner trefflich gearbeiteten Analyse: „Ich habe zuerst eine Reihe von Versuchen unternommen, um die Methode von Fuchs mit der von Lassaigne in ihrem Ergebnisse zu vergleichen und die Ursache auszumitteln, warum bei Anwendung der ersteren die Jodmenge so leicht grösser erscheint, als sie wirklich ist, und ich bin durch die Beobachtung einiger Cautelen dahin gelangt, das Jod in Flüssigkeiten nach Fuchs' Methode mit derselben Sicherheit zu bestimmen, als es nach dem Verfahren von Lassaigne geschehen kann. Es kommt hier Alles darauf an, dass man das Niederfallen des Chlor- und Bromsilbers neben dem des Jodsilbers gleich von vorne

herein zu vermeiden suche, indem dieselben, namentlich das letztere, einmal entstanden, nur sehr schwierig mehr auflöslich gemacht werden können; dieses verhindert man aber nur, wenn man zuvor der Flüssigkeit eine viel grössere Menge Ammoniak, als man früher zu nehmen gewagt hätte, beimischt u. s. w.“ —

Aehnliche Schwankungen, und sicherlich aus gleichen Ursachen, bemerken wir bei dem Bromgehalte. — Dingler führt das Brom noch nicht als Bestandtheil der Quelle auf: es war zur Zeit, als Dingler seine Analyse anstellte, das Brom höchst wahrscheinlich noch gar nicht entdeckt; denn er publicirte seine Analyse zu Anfang des Jahres 1826 — und in diesem Jahre wurde das Brom erst von Balard als Bestandtheil des Meerwassers entdeckt. Vogel, dessen vollständige Analyse 1829 publicirt wurde, hat kein Brom gefunden *), und erst Fuchs gebührt die Ehre der Entdeckung dieses so höchst wichtigen Bestandtheiles in der Adelheidsquelle. Buchner hat um mehr als die Hälfte weniger Bromnatrium erhalten, als ich. Diese Differenz ist in den von uns befolgten Methoden begründet. Buchner hat das von Jod befreite Wasser mit Chlorwasser vermischt, in einer Retorte gekocht, und vorausgesetzt, dass in dem Destillate alles Brom mit etwas Chlor enthalten seyn müsse. Die Buchner'sche Methode ist durch das Abdampfen der vorgelegten Kalilauge und Glühen derselben sicher einem Verluste an Bromnatrium unterworfen, — abgesehen davon, dass man durch Chlorwasser auf keinen Fall alles Brom aus seinen Verbindungen freimachen und überdestilliren kann, was sich evident durch die Er-

*) Vogel's Mineralquellen des Königreiches Bayern. p. 87. „Hinsichtlich dieses Küstengeruches vermuthete ich, dass in dem Wasser etwas Brom enthalten seyn möchte, war aber nicht im Stande, diesen neuen Stoff in dem bis auf $\frac{1}{16}$ abgerauchten Wasser wahrzunehmen.“ Das Nähere der Untersuchungsmethode ist nicht angegeben.

fahrungen, welche Fehling über die Fällung von Chlor und Brom durch Silbersalze gemacht hat, begründet. Die Methode von Fehling, welche ich bei Untersuchung der Adelheidsquelle befolgt habe, verdient bei weitem den Vorzug vor allen bisherigen. Da ich drei Brombestimmungen gemacht, da ferner meine übrigen Resultate (z. B. Jodnatrium, kohlensaures Natron etc.), wo ich mit Buchner gleiche Methoden befolgte, so sehr mit dem Resultate von Buchner's Analyse I. harmoniren, so ist kein Grund vorhanden, an diesem Betrage des Bromnatriumgehaltes der Quelle zu zweifeln, wie ich ihn angegeben.

Hieraus geht nun aber hervor, dass die Adelheidsquelle mehr eine *jodhaltige Bromquelle*, als eine bromhaltige Jodquelle genannt werden muss, — was vielleicht viele Erfahrungen der Aerzte hierüber erklären dürfte. In 16 Unzen Wasser sind nach meiner Analyse nur 0,186 Grane Jod enthalten, während sie zugleich 0,285 Grane Brom enthält. —

Ein wichtiger fixer Bestandtheil der Quelle ist ferner das kohlensaure Natron. Die vier neueren Analysen geben den Gehalt hieran sämmtlich übereinstimmend etwas höher, als die 4 älteren an. Hierüber Gründe vorzubringen, ist unmöglich, da ich von keinem Analytiker (Buchner jun. ausgenommen) genau weiss, nach welchen Methoden er diesen Bestandtheil bestimmt hat.
