

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1868. Band I.

1868, 1

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1868.

In Commission bei G. Franz.

1566

144 D

Dass A. W. kein Schwefelarsenik, sondern arsenige Säure bekommen und dass sich jenes aus dieser erst in den Eingeweiden während der Fäulniss gebildet habe, ergibt sich, abgesehen davon, dass nicht nur im Magen und Darmkanal, sondern auch in der Leber und Milz verhältnissmässig viel arsenige Säure vorhanden war, schon aus der zarten Beschaffenheit des im Magen aufgefundenen Schwefelarseniks und der Art seiner Ablagerung auf der Schleimhaut. Die Bildung des Schwefelarseniks ging da offenbar von den Stellen aus, an welchen Körnchen der arsenigen Säure so fest adhärirten, dass sie trotz des wiederholten heftigen Erbrechens nicht mehr entfernt werden konnten. Indem sie durch das bei der Fäulniss gebildete Schwefelwasserstoff-Ammoniak zersetzt und zugleich aufgelöst wurden, konnte das so gebildete Schwefelarsenik durch Infiltration der Auflösung zum Theil auch in und durch das Gewebe des Magens dringen, auf welchem es dann bei der darauf folgenden Zersetzung und Oxydation des Auflösungsmittels als gelbes zartes Pulver niedergeschlagen wurde.

Herr Buchner theilt ferner mit:

2) „Chemische Untersuchung des Wassers der Schwefelquelle zu Oberdorf im Algäu.“

Unweit dem Orte Oberdorf bei Hindelang, in einem der schönsten Theile des Algäu's, entspringt auf einer das weite Gebirgsthal beherrschenden Anhöhe, über welche die Strasse nach Tyrol führt, eine Schwefelquelle, welche der thätige praktische Arzt Herr Dr. Leonhard Stich von Sonthofen seit ein Paar Jahren zu Heilzwecken benützt, wozu er in

der Nähe der Quelle eine gern besuchte Badanstalt errichtet hat. Einer an mich ergangenen Einladung zufolge habe ich das Wasser dieser Quelle einer chemischen Untersuchung unterworfen, deren Ergebnisse ich im Folgenden mittheile.

Bei der von mir vorgenommenen Besichtigung der Quelle konnte schon in einiger Entfernung von der mit einer Thüre verschlossenen Brunnstube, in welcher sich das Wasser der Quelle ansammelt, ein Geruch nach Schwefelwasserstoff ganz gut wahrgenommen werden. Beim Oeffnen der gemauerten Stube trat dieser Geruch noch stärker hervor und das darin befindliche Wasser erschien weisslich getrübt, gerade so wie eine an der Luft stehende Auflösung von Schwefelwasserstoff in Wasser, deren Schwefelwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt wurde.

Nachdem das Wasser aus der Brunnstube abgelassen worden war, bemerkte man, dass auf dem mergeligen Grunde das Quellwasser theils seitwärts, theils von unten hervor sickert und dann die Brunnstube bis zur Höhe von einigen Fuss füllt.

Der Mergel dieses Grundes sieht im feuchten Zustande schwarzgrau und getrocknet hellgrau aus. Er enthält, wie die damit vorgenommene chemische Untersuchung bewies, Gyps, etwas organische Substanz und ein wenig freien Schwefel beigemengt, welcher letztere offenbar von der in der Brunnstube beständig vor sich gehenden Zersetzung des im Wasser aufgelösten Schwefelwasserstoffes herrührt.

Die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffes in diesem Wasser wurde an einem Herbstmorgen vorgenommen, nachdem sich die am Abend zuvor entleerte Brunnstube frisch mit Wasser gefüllt hatte.

Auch diessmal roch das klare Wasser sehr stark nach Schwefelwasserstoff; der Geschmack desselben war hepatisch und bald darauf schwach bitterlich-salzig, ähnlich dem einer Auflösung von schwefelsaurem Kalke.

Man bestimmte die Menge des Schwefelwasserstoffes mittelst einer stark verdünnten wässerigen Jodauflösung, welche in einem Liter 1,27 Grm., d. h. 0,01 Mischungsgewicht freien Jodes enthielt.

Von dieser Jodlösung wurden 0,2 C. C. gebraucht, um 100 C. C. eines schwefelwasserstofffreien Wassers, dem man ein wenig dünnen Stärkekleister beigemischt hatte, deutlich blau zu färben. Hingegen waren, um die nämliche Erscheinung in 100 C. C. des fraglichen Mineralwassers hervorzubringen, im Mittel von mehreren sehr gut übereinstimmenden Versuchen 15,05 C. C. Jodlösung erforderlich.

Da nun 1 Mischungsgewicht Jod (= 127,00) einem Mischungsgewichte Schwefelwasserstoff (= 17,00) äquivalent ist und beide Stoffe in diesen Mengenverhältnissen sich umsetzen in Jodwasserstoff und freien Schwefel, so ergibt sich, dass das Oberdorfer Schwefelwasser in einem Liter 0,02525 Grm. Schwefelwasserstoff enthält, was bei der gefundenen Temperatur des Wassers, in Volumen ausgedrückt, 17,22 C. C. beträgt.

Daraus geht hervor, dass die Schwefelquelle zu Oberdorf verhältnissmässig sehr reich an Schwefelwasserstoff ist und desshalb zu den stärkeren Hydrothionquellen Bayerns gezählt werden muss.

Indessen zeigte sich dieser hohe Gehalt in constanter Weise erst, als man das Wasser aus grösserer Tiefe der Brunnstube schöpfte. Die oberen, zunächst mit der Luft in Berührung kommenden Schichten des Wassers zeigten aus leicht erklärbarer Ursache einen etwas geringeren und mehr schwankenden Gehalt an Schwefelwasserstoff.

Das Wasser hat eine Temperatur von $+ 8,5^{\circ}$ R. oder $10,6^{\circ}$ C.

Das specifische Gewicht desselben wurde bei $+ 15^{\circ}$ R. = 1,0014 gefunden.

[1868. I. 3.]

Das nach München in wohlverschlossenen Flaschen gebrachte Wasser, welches nach sechsmonatlicher Aufbewahrung noch stark nach Schwefelwasserstoff roch und sich an der Luft wegen Ausscheidung von Schwefel trübte, verhielt sich gegen Reagentien wie folgt:

Geröthete Lackmustinctur wurde davon blau gefärbt, mithin ist das Wasser alkalisch.

Salpetersaures Silberoxyd bildete in dem Wasser sogleich eine braune Färbung, dann Trübung und endlich einen schwarzbraunen in Salpetersäure unlöslichen und auch in Ammoniak bis auf eine sehr geringe Menge Chlorsilber unlöslichen Niederschlag von Schwefelsilber. In dem vom Schwefelwasserstoff befreiten Wasser erzeugte Silberlösung eine weisse Opalisirung und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Schütteln einen sehr geringen Niederschlag von Chlorsilber.

Chlorbaryum bewirkte sogleich starke, in Salzsäure unlösliche Trübung nebst Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Kalkwasser bildete beim Vermischen mit dem Wasser eine weisse, auf Zusatz von Salmiak wieder verschwindende Trübung. Nach und nach setzte sich dann an der Wand des verschlossenen Glases ein krystallinisches Pulver von kohlensaurem Kalke ab.

Ammoniak bewirkte eine weisse Trübung und hierauf einen flockigen Niederschlag, der sich nach Zusatz von Salmiak wieder auflöste (Magnesia).

Oxalsaures Ammoniak gab eine starke weisse Trübung und Niederschlag von oxalsaurem Kalke. In dem mit Salmiak vermischten und von diesem Niederschlag abfiltrirten Wasser wurde dann auf Zusatz von phosphorsaurem Natron und Ammoniak noch eine weisse Trübung und später ein

krystallinischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia hervorgebracht.

Beim Verdampfen des Wassers schied sich zuerst kohlen-saurer Kalk und etwas kohlensaure Magnesia aus. Der nach vollkommenem Verdampfen zurückgebliebene Rückstand war fast ganz weiss und schwärzte sich auch bei stärkerem Erhitzen kaum, woraus hervorgeht, dass das Wasser beinahe frei von organischen Stoffen ist.

100 C. C. Wasser hinterliessen im Mittel von zwei sehr genau übereinstimmenden Versuchen 0,1845 Grm. bei 180° C. scharf ausgetrockneten Rückstandes. In einem Liter Wasser sind demnach 1,845 Grm. fixer Stoffe nach directer Bestimmung enthalten. Also sind in einem Pfunde zu 16 Unzen (= 7680 Gran) 14,15 Grane fixer Bestandtheile, direct bestimmt, aufgelöst.

Nach schwachem Glühen betrug der Verdampfungsrückstand von 100 C. C. Wasser 0,1725 Grm.

Aus obigen Versuchen und aus der näheren qualitativen Analyse des Verdampfungsrückstandes geht hervor, dass in diesem Wasser folgende Stoffe enthalten sind:

1) Von gasförmigen Stoffen:

Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

2) Von fixen Stoffen:

Kali, Natron, Ammoniak, Kalk und Magnesia, gebunden an Chlor (sehr wenig), Schwefelsäure und Kohlensäure; ferner Kieselsäure und Spuren von Lithion, Thonerde, Eisenoxyd, Salpetersäure und organischer Substanz.

Um zu entscheiden, ob das Wasser den Schwefelwasserstoff ganz im freien Zustande oder theilweise auch chemisch gebunden (als Sulphhydrat) enthalte, wurde durch eine gewisse Menge des Wassers bei Abschluss von Luft so lange gereinigtes Wasserstoffgas geleitet, bis kein Schwefelwasser-

stoffgas mehr entwich. Das so behandelte Wasser zeigte sich vollkommen frei von gebundenem Schwefelwasserstoff und ebenfalls frei von einem unterschwefligsauren Salze, denn die hierauf durch salpetersaures Silberoxyd erzeugte schwache Trübung war weiss und in Ammoniak vollkommen löslich. Uebrigens wurde die Abwesenheit eines Sulphhydrates in diesem Wasser auch dadurch bewiesen, dass eine Auflösung von Nitroprussidnatrium weder sogleich, noch nach einiger Zeit eine blaue oder purpurrothe Färbung hervorbrachte.

Es musste also das im Wasser zuerst gebildete Schwefelcalcium durch die vorhandene freie Kohlensäure vollkommen umgewandelt worden sein in freien Schwefelwasserstoff und in kohlensauren Kalk. Das Schwefelcalcium seinerseits entsteht hier offenbar durch die reducirende Wirkung in Verwesung begriffener organischer Stoffe auf den Gyps (schwefelsauren Kalk), von welchem oberhalb der Schwefelquelle ein Lager vorkommt.

Die Menge der im Wasser aufgelösten freien und sogenannten halbgebundenen Kohlensäure wurde nach v. Pettenkofer's genauer Methode bestimmt. In 100 C. C. Wasser fand man 0,01850 Grm. und bei einem zweiten Versuche 0,1855 Grm. solcher Kohlensäure. Mithin enthält ein Liter 0,18525 Grm. freier und halbgebundener Kohlensäure, was nach dem Volumen, auf die Temperatur der Quelle berechnet, 97,62 C. C. beträgt.

Die quantitative Bestimmung der übrigen in wägbarer Menge vorhandenen Bestandtheile des Wassers wurde ebenfalls mittelst als genau bewährter Methoden vorgenommen.

Die folgende Zusammenstellung enthält die in diesem Wasser vorhandenen Bestandtheile und deren Menge einmal in Grammen auf ein Liter (= 1000 C. C.) und dann in Granen auf ein Pfund zu 16 Unzen (= 7680 Gran) berechnet.

Es sind enthalten :

In 1 Liter ¹⁾: In 1 Pfd. = 7680 Grn.

A. Gasförmige Bestandtheile:

Schwefelwasserstoff	.	.	0,02525 Grm.	0,19365 Gran
			= 17,22 C. C.	= 0,551 C. Z.

Freie u. halbgebundene Kohlen- säure	.	.	.	.
---	---	---	---	---

	0,18525 Grm.	1,42073 Gran
	= 97,62 C. C.	= 3,12 C. Z. ²⁾

B. Fixe Bestandtheile:

a. In wägbarer Menge:

Chlornatrium	.	.	0,00132 Grm.	0,01012 Gran
Schwefelsaures Natron	.	.	0,02240 „	0,17179 „
„ Kali	.	.	0,01076 „	0,08252 „
„ Ammoniak	.	.	0,00371 „	0,02845 „
Schwefelsaure Magnesia	.	.	0,22698 „	1,74077 „
Schwefelsaurer Kalk	.	.	1,28216 „	9,83322 „
Kohlensaurer Kalk	.	.	0,22675 „	1,73901 „
Kohlensaure Magnesia	.	.	0,01195 „	0,09165 „
Kieselsäure	.	.	0,00344 „	0,02638 „

Summe der Menge der wäg-

baren fixen Bestandtheile	1,78947 Grm.	13,72391 Gran.
---------------------------	--------------	----------------

1) Bei der geringen Differenz zwischen dem spec. Gewichte des reinen Wassers und demjenigen des untersuchten Mineralwassers kann man, ohne einen erheblichen Fehler zu begehen, die in 1 Liter (= 1000 C. C.) enthaltene Menge der einzelnen Bestandtheile auch für 1000 Gramme Wassers gelten lassen.

2) Die oben angegebene Zahlen für das Volumen des Schwefelwasserstoff- und kohlensauren Gases sind berechnet für die Quellentemperatur (= 10,6° C.) und für 760 M. M. Barometerstand.

b. In unwägbarer oder nicht genau wägbarer Menge:

Lithion,

Thonerde,

Eisenoxyd,

Salpetersäure,

Organische Substanz.

Dieser Zusammensetzung nach muss das Mineralwasser zu Oberdorf zu den stärkeren erdig-salinischen Schwefelwassern mit vorherrschendem Gehalt an Kalk- und Magnesia-Salzen gezählt werden.

Historische Classe.

Sitzung vom 7. März 1868.

Herr Cornelius hielt einen Vortrag:

„Ueber die wiedertäuferische Bewegung im nordwestlichen Deutschland während der Belagerung Münsters 1534—35, aus bisher nicht benützten Quellen“.
