III. Monatsbericht.

Chemische Untersuchung der Mineralwässer von Vichy, Cusset, Vaise, Hauterive und St. Yorre, von Médague, Châteldon, Brugheas und Seuillet.

(Fortsetzung von Bd. CXXXII. Heft 3. pag. 323.)

Dritter Theil.

Analyse der Concretionen und Absätze der untersuchten Mineralwässer. Veränderungen der Mineralwässer von Vichy.

1. Kalkreiche Absätze und Concretionen.

1) Kalkconcretion der Grande Grille. — Zuckerartiger kohls. Kalk; porös; Höhlungen mit Ocher erfüllt, an einzelnen Stellen Krystalle von kohls. Kalk enthaltend. Einzelne schwarze, wahrscheinlich manganhaltige Stellen.

2) Kalkconcretion des viereckigen Brunnens. — Von October 1847 bis November 1853 hatte sich eine 10 Centimeter dicke Schicht derselben an den Wänden des Brunnens abgesetzt. Ein Arragonit mit ebenen und parallel unter einander verkitteten Schichten. Faseriger Bruch; Fasern senkrecht auf die Vereinigungsebene. Trennungsfläche glatt, Farbe grau.

3) Kalkconcretion der Lucasquelle. — Dicht; muscheliger Bruch. Mit unregelmässigen Spalten durchsetzt; die Spalten erfüllt von weissen faserigen Krystallen. Natürliche Oberfläche warzig, wie gefirnisst. Farbe grau.

4) Kalkconcretion der Quelle des Célestins. — Zur Untersuchung dient ein Handstück von der enormen arragonitischen Concretion, welche zu Vichy unter dem Namen „Cölestinerfels“ (*Rocher des Célestins*) bekannt ist. Faseriger Arragonit, in die stabförmige Varietät übergehend; schalige Structur, mit warzigen und knotigen Verbindungsflächen. Glasglanz parallel den Fasern, und Fettglanz senkrecht auf die Fasern.

5) Sehr alter Absatz des viereckigen Brunnens. — Grau, mit braunen, eisenschüssigen Streifen, letztere viel

härter als die übrige Masse. Das Ganze krystallinisch und aus concentrisch strahligen Fasern gebildet.

6) Neue Incrustation des Puits Chomel. — Gebildet 1851 und 1852. Sie umgab einen Strohalm, der ihr als Kern diente, vollständig. Concentrische Schichten, strahlig krystallinisch. Das Ganze besass die Form eines verlängerten Kegels. Weiss an der breiteren Seite, stark ocherig auf der schmälern Seite.

7) Absatz der Hospitalquelle. — Glatt an der Oberfläche; runzelig krystallinisch im Innern. Aus concentrisch strahligen Zonen gebildet, die durch braune eisenschüssige Streifen unregelmässig getrennt waren. Ziemlich dicht.

8) Schlamm aus dem Wasser des viereckigen Brunnens, in den Badereservoirs zu Vichy abgesetzt. Besteht grösstentheils aus krystallinischen Schuppen, gemengt mit einer pulverigen Substanz und mit Quarzsand. Durch organische Substanz grau gefärbt; sich weiss brennend.

9) Absatz aus der Lucasquelle. — Das Wasser der Fontaine Lucas, einige Zeit in den Reservoirs, in denen man es zur Benutzung für die Bäder aufbewahrt, sich selbst überlassen, bedeckt sich bald mit einer Haut von kalkigen Substanzen. Diese Krusten werden dichter, zusammenhängender, zerreißen und fallen zu Boden, wo man sie als Schlamm wiederfindet. Derselbe besteht aus völlig weissen, krystallinischen, ziemlich grossen, glänzenden Blättchen.

10) Kalkabsatz des St. Marien-Brunnens. — Gleichförmig röthlich gefärbt, zusammengebacken, krystallinisch, leicht zerreiblich.

Mit Ausnahme der letzten Substanz stammen alle übrigen Absätze aus den alten Quellen von Vichy. Sie sind wesentlich kalkiger Natur, wenig arsenikalisch und im Allgemeinen ziemlich dicht.

Die chemische Constitution derselben ist sehr complicirt. Ausser dem die Hauptmasse ausmachenden kohlensauren Kalk enthalten sie Arsensäure, Phosphorsäure, Eisenoxyde, Manganoxydul, Strontian, Talkerde, organische Substanzen u. s. w. Einige enthalten ausserdem noch Glimmerblättchen, Quarzsand, Thon und lösliche Kiesel-erde. Fluor konnte nicht darin gefunden werden.

Berzelius fand bekanntlich in den Absätzen der Carlsbader Quellen Fluorverbindungen. Bouguet suchte das Fluor anfangs in einer grossen Anzahl der Kalkabsätze der Quellen von Vichy, indem er dieselben mit concentrirter Schwefelsäure im Platintiegel behandelte, den er

durch eine mit Wachs überzogene und beschriebene Glasplatte verdeckte. Die Glasplatte wurde bei keinem dieser Versuche angeätzt gefunden. Da jedoch diese Concretionen Kieselerde enthalten, so konnte die Flusssäure durch ihre Ueberführung in Kieselflusssäure ihr Vermögen, das Glas zu ätzen, eingebüsst haben. Deshalb behandelte Bouguet wenigstens 100 Grm. dieser Concretion im gepulverten Zustande mit kalter verdünnter Essigsäure; das ungelöst Bleibende mengte er mit dem gleichen Gewichte reiner Kieselerde und erhitzte das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure in einer kleinen Glasretorte mit angefügter angefeuchteter Glasvorlage. Bei keinem einzigen derartigen Versuche sah er auch nur die geringste Menge von Kieselerde sich an den Innenwänden des Ballons absetzen und stellt deshalb die Gegenwart des Fluors in den Concretionen der Thermen von Vichy in Abrede.

Bouguet stellte ferner mehrere Versuche an zur Ermittlung der Natur der organischen Substanzen in den Concretionen der in Rede stehenden Wässer.

Die drei Concretionen der Grande-Grille, des Puits Carré und der Lucasquelle lassen bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure Rückstände, die aus Thon und Sand bestehen und ausserdem jene organische Substanz enthalten, welche bei allen dreien schwer verbrennlich ist. 500 Grm. der arragonitischen Concretion des viereckigen Brunnens wurden zerrieben, mit kalter sehr verdünnter Salzsäure behandelt, der ungelöst gebliebene Thon auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und an freier Luft getrocknet. Nacheinander mit rectificirtem Aether und Alkohol behandelt, gab der Thon an beide Lösungsmittel einen und denselben Körper ab. Die ätherische, wie die alkoholische Lösung zur Trockne verdunsten gelassen, liessen braune klebrige Rückstände, die selbst nach längerem Trocknen bei 100° C. nicht fest werden wollten. Der Geruch hatte die grösste Aehnlichkeit mit dem des Bitumens.

Der mit Alkohol und Aether erschöpfte Thon wurde mit Aetzkalklauge ausgekocht; dadurch wurde eine braune Lösung erhalten, in welcher vergebens nach des Berzelius Quellsäure und Quellsatzsäure gesucht wurde.

Die eben beschriebene bituminöse Substanz der Concretionen der Mineralwässer von Vichy ist also wohl auch als ein Bestandtheil dieser Mineralwässer selbst anzusehen.

Tabelle
über die Zusammensetzung der kalkreichen Absätze der Mineralquelle von Vichy.

	Grande-Grille.	Puits Carré.	Lucas-Quelle.	Rocher des Célestins.	Alter Absatz der Puits Carré.	Jüngster Absatz der Puits Chomel.	Absatz des Hospital-Quelle.	Schlamm des Puits Carré.	Absatz der Lucas-Quelle.	Absatz des Puits de St. Marie.
Kohlens. Kalk	80,17	89,46	80,88	91,03	87,04	86,84	85,78	83,18	87,37	86,07
„ Talkerde	6,85	5,90	6,02	6,30	6,03	7,34	7,64	8,26	7,43	5,95
„ Strontian	0,40	0,36	0,28	0,22	1,02	1,08	0,88	1,24	1,10	nicht best.
„ Manganoxydul	0,29	0,16	0,38	0,44	0,35	0,32	0,19	0,39%	0,16	Sp.
Schwefels. Kalk	0	0	0	0	0,61	0,47	0,84	0,20	0,17	0
Kupferoxyd	0	0	0	0	0	0	0	Sp.	Sp.	0
Phosphorsäure	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Arsensäure	1,10	Sp.	0,02	Sp.	1,16	0,24	0,34	Sp.	Sp.	0,32
Eisenoxyd	1,84	1,28	1,30	0,98	1,50	0,80	0,70	0,84	0,20	2,90
Thonerde	0,30	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Thon	3,72	1,00	8,50	0,60	0	0	0	1,44	0	0
Lösliche Kieselerde . .	1,10	0	1,36	0	1,00	0,26	0,30	0,26	0,70	1,00
Wasser u. organische Substanz	3,03	1,44	0,46	0,01	0,97	1,69	2,35	3,49	2,55	3,46
Summa	98,80	99,60	99,20	99,58	99,68	99,04	99,02	99,30	99,68	99,70

Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Talkerde wurden aus 5 Grm. Substanz ermittelt; die Kohlensäure aus dem Glühverluste. Arsensäure, Phosphorsäure, Eisenoxyd, Manganoxydul wurden aus 50 Grm. Substanz bestimmt. Arsen wurde aus dem erhaltenen Dreifach-Schwefelarsen berechnet und in den Absätzen und Concretionen als Arsensäure angenommen.

II. Eisenreiche Absätze.

Die folgenden Producte sind feinnadlige Niederschläge eisenhaltiger Quellen, die durch artesische Bohrungen zu Tage gefördert wurden. Diese Absätze enthalten nur wenig Kalk und sind immer pulverförmig. Sie bestehen hauptsächlich aus überbasisch arsensaurem Eisenoxydhydrat.

1) Eisenreicher Absatz der Wässer des Enclos des Célestins. — Amorph, pulverig, von der Farbe des Eisenoxydhydrats.

2) Eisenreicher Absatz des Puits de Mesdames. — Bouguet sammelte diesen Schlamm selbst, wusch ihn mit kaltem Wasser, trocknete ihn bei 15—20° C. und schlug das trockne Pulver durch ein feines Sieb. Dessen ungeachtet enthielt dasselbe noch viel Thon und Sand aus der Ackererde, in welcher der Ableitungscanal gegraben ist.

3) Eisenreicher Absatz des Puits de St. Marie. — Rothes amorphes Pulver, wie die vorige gesammelt.

4) Eisenreicher Absatz der Wässer von Châteldon. — Pulverig, von der Farbe des Eisenoxydhydrats.

Tabelle

über die Zusammensetzung eisenreicher Absätze aus einigen Quellen von Vichy.

	Enclos des Célestins	Puits de Mesdames	Puits de St. Marie	Source de Châteldon
Eisenoxyd.....	47,40	37,20	42,80	34,40
Arsensäure.....	6,96	5,10	8,40	0,28
Phosphorsäure.....	Sp.	Sp.	Sp.	1,90
Lösliche Kieselerde.....	1,04	1,70	3,90	16,20
Kohlens. Kalk.....	10,85	13,20	13,21	11,78
„ Talkerde.....	6,03	5,65	5,78	4,13
„ Manganoxydul....	Sp.	0	0	0
Sand und Thon.....	0	24,30	0	0
Quarz und Glimmer.....	2,06	0	4,20	0
Wasser u. organ. Substanz..	25,27	13,01	21,21	31,09
Summa	99,61	100,16	99,50	99,78

Bouguet stellte einige Versuche an, um die Natur der in diesen Absätzen vorkommenden Arsenverbindung zu ermitteln. Er benutzte die schon von Ebelmen angegebene Zersetzung des überbasischen arsensauren Eisenoxydhydrats durch siedende Ammoniakflüssigkeit in Eisenoxydhydrat und in mit dem Ammoniak in Verbindung tretende Arsensäure zur Aufsuchung der Arsensäure in dem eisenreichen Absätze der Quelle des Enclos des Célestins. 10 Grm. dieses Absatzes, in der Kälte mit verdünnter Essigsäure behandelt, gaben an dieselbe nur Kalk, Eisenoxyd u. s. w. ab; ein grosser Theil der Substanz blieb ungelöst. In der essigsäuren Lösung konnte kein Arsen nachgewiesen werden, es musste sich dasselbe also in dem Rückstande concentrirt haben. Dieser, mit kalter verdünnter Salzsäure übergossen, löste sich schnell und vollständig auf. Die Lösung, mit überschüssigem Ammoniak vermischt, gab einen gelben Niederschlag, welcher beim Sieden die rothbraune Farbe des Eisenoxydhydrats annahm (das arsensaure Eisenoxyd verhält sich unter denselben Umständen genau ebenso).

Nach halbstündigem Sieden wurde die stark ammoniakalische Flüssigkeit filtrirt, darauf in zwei Theile getheilt. Die eine Hälfte wurde mit reiner Salpetersäure neutralisirt und durch Zusatz von überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd alle Salzsäure aus derselben gefällt. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit vorsichtig mit verdünntem Aetzammoniak gesättigt, gab beim Neutralisationspunkte den bezeichnenden ziegelrothen Niederschlag des arsensauren Silberoxyds. Die andere Hälfte der ammoniakalischen Flüssigkeit, mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, blieb anfangs einige Zeit klar und ungefärbt, darauf fiel Schwefel nieder und zuletzt gelbes Schwefelarsen. Dieser Niederschlag, gesammelt und getrocknet, wog 0,124 Grm. Die Bestimmung des Schwefels in demselben lieferte 0,495 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,068 Grm. Schwefel. Das erhaltene Schwefelarsen sammt Schwefel bestand sonach aus:

Schwefel. 0,068 = 54,9 Proc.

Arsen 0,056 = 45,1 „

0,124 100,0 Proc.

Das Fünffach-Schwefelarsen AsS_5 verlangt:

S = 51,7 Proc.

As = 48,3 „

100,0 Proc.

Aus diesem Versuche geht augenscheinlich hervor, dass das Arsen in diesen Absätzen als arsensaures Salz vorhanden ist. Die gelbe Färbung des durch Ammoniak gefällten eisenoxydhaltigen Niederschlages, der ziegelrothe Niederschlag durch Silbersalpeter, die Umstände, welche die Fällung des Schwefelarsens begleiten, (die schwierige Reducirbarkeit durch HS und die anfängliche Fällung von Schwefel) und die procentische Zusammensetzung des erhaltenen Schwefelarsens (nahezu so viel Schwefel als der Formel AsS^5 entspricht) können nur durch die Annahme von Arsensäure in der zur Prüfung benutzten Lösung ihre Erklärung finden. Fügt man noch hinzu, dass durch die angewandte Untersuchungsmethode eine etwaige Oxydation von arseniger Säure zu Arsensäure ausgeschlossen blieb, denn die Fällungen geschahen, mit einziger Ausnahme der durch Ammoniak, in der Kälte, so muss man annehmen, dass das Arsen auch in den ocherigen Absätzen der Quellen von Vichy als Arsensäure vorhanden sei. Bouguet nimmt auch an, gestützt auf diese Untersuchung, dass in den Wässern von Vichy selbst das Arsen als arsensaures Salz vorhanden sei (als arsensaures Natron).

Zur Bestätigung der schon früher von Bouguet und Cloëz beobachteten Thatsache, dass das aus eisenoxydhaltigen Lösungen durch HS gefällte Schwefelarsen $= \text{AsS}^3$ sei, stellte Bouguet folgenden Versuch an.

10 Grm. des Absatzes der Quelle des Enclos des Célestins wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit schwefliger Säure behandelt, der Ueberschuss der letzteren durch längeres Kochen entfernt und nun ein Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit geleitet. Es bildete sich sogleich ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, in einem kleinen Tiegel getrocknet und gewogen, darauf in reiner Kalilauge aufgelöst, durch Einwirkung von Chlor oxydirt und aus der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Das Arsen wurde aus der Differenz bestimmt. Die angewandten 10 Grm. Eisenoche lieferten 0,740 Grm. Schwefelarsen; dieses gab 2,075 Grm. schwefelsauren Baryt $= 0,286$ Grm. Schwefel. Das Schwefelarsen bestand sonach aus:

Schwefel..	0,286	=	38,7	Proc.
Arsen . . .	0,454	=	61,3	"
			0,740	= 100,0 Proc.

Die Formel AsS^3 verlangt:

Schwefel . . . 37,8 Proc.

Arsen 62,2 „

100,0 Proc.

Veränderung der Mineralwässer von Vichy durch die Versendung.

Die Mineralwässer von Vichy erleiden eine Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung:

1) Durch eine längere Berührung mit der atmosphärischen Luft. Dabei oxydirt sich das in ihnen gelöste Eisenoxydul zu Eisenoxyd, welches niederfallend die Arsensäure mit sich niederreißt und damit ein sehr basisches arsensaures Eisenoxydhydrat bildet.

2) Durch einen Verlust von Kohlensäuregas, in Folge dessen sich kohlen. Kalk, kohlen. Strontian, kohlen. Talkerde, FeO , CO^2 und MnO , CO^2 niederschlagen und veränderliche Mengen von Kieselerde, phosphorsauren und schwefelsauren Salzen mit sich niederreißen.

Diese chemischen Veränderungen werden eingeleitet, sobald durch unvollkommenen Verschluss der Bouteillen, in denen man diese Mineralwässer versendet, ein Wechsel der Luft in den Bouteillen statt finden kann. Bei längerer Aufbewahrung in den Niederlagen der Mineralwässer werden dieselben immer schwächer in ihrem Gehalt an aufgelösten Salzen.

Tabelle

über die Gewichtsmengen der Kohlensäure in den frischen und in den versandten Mineralwässern von Vichy.

1 Liter Wasser enthält Kohlensäure in Grammen und Theilen derselben:

	Kohlensäure an der Quelle selbst bestimmt	Kohlensäure in dem versandten Wasser	Verlust an Kohlen- säure durch den Transport
Grande-Grille.....	4,418	3,925	0,493
Puits Chomel.....	4,429	4,188	0,241
Puits Carré.....	4,418	3,925	0,493
Source Lucas.....	5,348	4,361	0,987
Enclos des Célestins.....	5,499	5,354	0,145
Hôpital.....	4,719	3,797	0,922
Célestins.....	4,705	4,654	0,051
Puits Brosson.....	5,071	4,602	0,469
Puits de Vaisse.....	4,831	4,173	0,658
Puits de Hauterive.....	5,640	5,113	0,527
Source de St. Yorre.....	4,957	4,904	0,053
Puits de Mesdames.....	5,029	4,324	0,705
Puits de l'Abattoir.....	5,376	5,280	0,096
Puits de St. Marie.....	5,329	5,004	0,325
Puits de Elisabeth.....	5,480	5,053	0,426
Eau de Châteldon (Puits Carré)	3,327	2,349	0,978
Eau de Châteldon (Puits Rond)	3,863	3,021	0,842.

Tabelle
über die Mengen des Eisenoxyduls in 1 Liter Mineralwasser vor
und nach dem Transport.

	Eisenoxydul an der Quelle bestimmt	Eisenoxydul in dem versandten Wasser	Verlust beim Transport
Enclos des Célestins...	0,013 Grm.	0,010 Grm.	0,003 Grm.
Hauterive.....	0,008 "	0,007 "	0,001 "
St. Yorre.....	0,005 "	0,003 "	0,002 "
Mesdames.....	0,012 "	0,011 "	0,001 "
Abattoir.....	0,018 "	0,011 "	0,007 "
St. Marie.....	0,024 "	0,020 "	0,004 "
Elisabeth.....	0,010 "	0,010 "	0,000 "

Vergleichende Bestimmung der bei 14tägigem Aussetzen des Wassers der Grande-Grille an die Luft unlöslich abgeschiedenen und der gelöst bleibenden Bestandtheile.

10 Liter Wasser der Grande-Grille, von einem *Dépôttaire d'eaux minerales* zu Paris bezogen, wurden in grossen Porcellanschalen in einem unbewohnten Zimmer bei 50—150 C. 14 Tage lang sich selbst überlassen. Das Wasser veränderte sich langsam und es bildete sich nach und nach bei theilweiser Verdunstung ein ziemlich starker krystallinischer Bodensatz. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, die Schalen wurden mit destillirtem Wasser ausgespült, die Waschwässer mit der Salzlösung vermischt und das ursprüngliche Volumen des Wassers wiederhergestellt. Die Bouteillen, welche das Mineralwasser enthalten hatten, wurden mit verdünnter Salzsäure ausgespült, die an den Porcellanschalen hängenden erdigen Salze mit demselben sauren Wasser aufgelöst, desgleichen die auf dem Filter befindlichen Salze. Das Filter wurde getrocknet, dann eingeäschert und die Asche ebenfalls in der salzsauren Flüssigkeit gelöst. Die beiden Lösungen, die salzsaure und die wässerige, wurden jede für sich analysirt. Das Resultat der Analysen ist in der folgenden Tabelle verzeichnet, und es ist zur Vergleichung noch die ursprüngliche Zusammensetzung des Mineralwassers vorangestellt. Die Resultate sind auf 1 Liter Wasser bezogen und die Bestandtheile in Grammen und Theilen derselben angegeben.

Tabelle
über die Zersetzung des Wassers der Grande-Grille durch Aussetzen an die Luft.

	Mineralbestandtheile des unveränderten Mineralwassers	Aufgelöst bleibende Bestandtheile des zer- setzten Mineralwassers	Ungelöst abgeschiedene Bestandtheile des zer- setzten Mineralwassers
Kohlensäure....	4,418	2,083	0,199 Grm.
Schwefelsäure..	0,164	0,160	0,004 „
Phosphorsäure..	0,070	nicht bestimmt	nicht bestimmt
Arsensäure.....	0,001	0,001	Sp.
Salzsäure.....	0,334	0,334	0
Kieselerde.....	0,070	0,044	0,022 Grm.
Eisenoxydul....	0,002	0,001	0,001 „
Kalk.....	0,171	0,011	0,157 „
Talkerde.....	0,097	0,024	0,070 „
Kali.....	0,182	0,182	0
Natron.....	2,488	2,488	0

Man sieht, dass die Luft hier wenig oxydirend einwirken konnte, dem Verlust an Kohlensäure ist vielmehr die vor sich gegangene Zersetzung hauptsächlich zuzuschreiben.

Das Wasser der Grande-Grille hat unter den angegebenen Umständen 53 Proc. seiner Kohlensäure verloren. In Folge dieses Verlustes hat sich beinahe die ganze Menge des Kalks und $\frac{3}{4}$ der Talkerde als einfach kohlen-saure Salze abgeschieden und $\frac{1}{3}$ der Kieselerde mit sich niedergezogen. In Auflösung blieben: eine sehr kleine Menge von Kalk, sämtliche Alkalien, die ganze Menge der Salzsäure (die Chlormetalle) und beinahe alle Schwefelsäure. Die von 4,418 auf 2,083 Grm. gesunkene Kohlen-säuremenge reicht nicht mehr hin, mit den in Lösung gebliebenen Alkalien und Erdalkalien zweifach kohlen-saure Salze zu bilden; diese Basen sind als einfach kohlen-saure Salze aufgelöst geblieben. Ausser kohlen-sauren Erdalkalien und Kieselerde enthielt der Salzabsatz auch Eisen and Phosphorsäure, so wie unbestimmbare Mengen von Arsensäure und Schwefelsäure. Es ist interessant zu sehen, dass die Menge von Arsen in diesem Absatze so gering ist, während gleichzeitig auch nur Spuren von Eisen niedergefallen waren. Diese Thatsache findet ihre Analoga unter den Analysen der kalkreichen Absätze der Mineralwässer von Vichy; jene Absätze sind ebenfalls arm an Arsen und Eisen. Es ist in ihnen das Eisen wohl im Zustande des Oxyduls vorhanden, während es in den arsenreichen Ochern als Eisenoxyd zugegen ist.

Durch Einwirkung der Luft auf die eben aus der Erde hervorbrechenden arsen- und eisenreichen Quellen des Enclos des Célestins, der Puits de Mesdames und St. Marie setzt sich sehr rasch der grösste Theil des Arsens und Eisens als Eisenoxyd ab; die Wirkung des Sauerstoffs der Luft auf dieselben ist gewissermaassen eine augenblickliche.

Die ocherigen Absätze der drei genannten Quellen zeigen eine grosse Aehnlichkeit, denn es verhalten sich Eisenoxyd und Arsensäure in ihnen wie folgt:

	Puits de Mesdames	Enclos des Célestins	St. Marie
Eisenoxyd	87,9	87,2	83,6
Arsensäure	12,1	12,8	16,4
	100,0	100,0	100,0.

Alle diese arsenreichen ocherigen Absätze enthalten grosse Mengen chemisch gebundenen Wassers; die Menge des letzteren beträgt meistens mehr als 20 Proc. Deshalb kann man in den besprochenen Ochern die Gegenwart eines gewässerten überbasischen arsensauren Eisenoxyds annehmen.

Vierter Theil.

Allgemeine Betrachtungen über die Mineralwässer des Basins von Vichy. Classification, Temperatur (thermalité), Anwendung und Ursprung derselben.

Bouguet leitet den Arsengehalt der Wässer von Vichy von einer Zersetzung des Misspickels = FeAs , FeS^2 durch das gleichzeitig kohlenensäurereiche und alkalisch heisse Wasser jener Quellen her. Mit dieser Hypothese stimmt das Vorkommen des Misspickels in den Porphyren der Umgegend von Vichy überein. Ferner das gleichzeitige Auftreten schwefelsaurer Salze, des Eisenoxyduls und der wenngleich sehr geringen Mengen von Schwefelwasserstoff in diesen Wässern.

Während die übrigen Bestandtheile der Wässer von Vichy eine grosse Gleichmässigkeit zeigen, ist ihr Gehalt an Kalk, Talkerde, Kali, Eisenoxydul und Arsensäure grösseren Schwankungen unterworfen und es nimmt Bouguet deshalb an, dass namentlich der Kalk, die Talkerde und das Kali auf eine mehr zufällige Art in diese Wässer gelangen, nämlich so, dass dieselben bei ihrem Emporsteigen durch mehr oder minder mächtige Mergelschichten dringen, entstanden durch Verwitterung von Feldspathporphyren. Bouguet analysirte drei solcher Mergel:

1) Mergel, bei Erbohrung der Elisabethquelle aus einer Tiefe von $31\frac{1}{2}$ Metern gefunden.

2) Weisser Mergel von derselben Bohrung, aber aus einer Tiefe von 50 Metern.

3) Mergel von demselben Bohrversuche, aber aus einer Tiefe von $84\frac{1}{4}$ Meter.

Zusammensetzung von

	1.	2.	3.
Kohlensaurer Kalk.....	62,07	66,78	27,19
„ Talkerde.....	1,69	1,65	1,89
Schwefelsaurer Kalk.....	0,92	Sp.	2,89
Kali.....	0,38	0,24	0,56
Natron.....	0,48	0,46	0,66
Eisenoxyd.....	1,30	Sp.	2,40
Thon und Sand.....	23,54	26,40	54,00
Wasser und organ. Substanzen...	9,22	4,15	9,95
Summa	99,60	99,68	99,54

Classification der Wässer des Beckens von Vichy.

Alle diese Wässer zeigen in ihrer Zusammensetzung die grösste Analogie: sie enthalten dieselben Substanzen, und wenn auch die Verhältnisse einiger derselben zuweilen schwanken, so sind doch die Unterschiede nicht von solcher Bedeutung, dass dadurch die zwischen ihnen in hohem Grade stattfindende Aehnlichkeit aufgehoben würde. Alle diese nahe bei einander aus einem und demselben Erdreich entspringenden Quellen haben sicherlich einen und denselben Ursprung, und die wenig beträchtlichen Unterschiede, welche ihre chemische Constitution zeigt, müssen einer Vermischung einiger derselben mit geringeren oder grösseren Mengen von süssem Wasser zugeschrieben werden. Die am meisten mit Mineralbestandtheilen beladenen Wässer sind unstreitig die alten natürlichen Quellen, denen Vichy seinen Ruf verdankt. Bei ihnen hat man also den Grundcharakter aufzusuchen, mit welchem die Zusammensetzung der übrigen behufs einer Classification verglichen werden muss.

Wir können die Mineralquellen des Bassins von Vichy nach ihrem Reichthum an Mineralbestandtheilen in drei Gruppen theilen:

Die erste und zahlreich besetzte Gruppe umfasst die an mineralisirenden Bestandtheilen reichsten Wässer, nämlich: Grande-Grille, Puits Chomel, Puits Carré, Lucas, Hôpital, Célestins, Puits Brosson, Puits de l'Enclos des

Célestins, Puits de l'Abattoir à Cusset. Abdampfrückstand eines Liters Wasser $5\frac{1}{4}$ — $5\frac{1}{2}$ Grm.

Die zweite Gruppe, weniger reich mit Mineralbestandtheilen beladene Wässer: St. Yorre, Hauterive, St. Marie, Puits Elisabeth und die neue Quelle der Célestiner, obgleich letztere weniger Mineralbestandtheile enthält als die vier anderen. Abdampfrückstand eines Liters Wassers nahezu 5 Grm.

Die dritte Gruppe, die an Mineralbestandtheilen ärmsten Wässer enthaltend: Puits de Mesdames und Puits de Vaisse. Abdampfrückstand eines Liters Wasser nahezu $4\frac{1}{2}$ Grm.

In ihrer Gesamtheit aufgefasst, ist die chemische Zusammensetzung der beiden ersten Gruppen wenig von einander verschieden; doch bemerkt man bei den Wässern der zweiten Gruppe einen sinkenden Gehalt an Natron (1. Gruppe 2,5 Grm. Natron im Liter, 2. Gruppe nur 2,4 Grm. NaO im Liter).

Die beiden Wässer von Mesdames und Vaisse sind ärmer an Kohlensäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Natron als die der 1. und 2. Gruppe (Vaisse 1,9 Grm. und Mesdames 1,95 Grm. NaO im Liter).

Die übrigen Brunnen (sämmtlich erbohrte) sind weniger reich an Mineralbestandtheilen als die älteren Quellen von Vichy.

Temperatur der Quellen von Vichy.

Bis auf den heutigen Tag waren nur die natürlichen alten Thermen von Vichy, welche Eigenthum des Staates sind, der Gegenstand länger fortgesetzter thermometrischer Beobachtungen, und diese stimmen unter einander nur wenig überein. Unter den Ursachen, welche verändernd auf die Temperatur der Quellen von Vichy einwirken, muss in erster Reihe die Reichlichkeit ihres Zuflusses (*l'abondance de leur rendement*) aufgeführt werden. Diejenigen Quellen also, welche in einer gegebenen Zeit das meiste Wasser liefern, sind im Allgemeinen die heissesten. Die Temperatur einer und derselben Quelle steigt, sobald man ihnen eine weitere Ausflussöffnung verschafft; diejenigen Quellen, im Gegentheil, welche in der gegebenen Zeit nur wenig Wasser liefern, haben gewissermaassen keine eigene Temperatur. Ausserdem haben die zahlreichen Arbeiten im letzten Jahrhundert, um die Quellen von Vichy zu fassen, bedeutende Aenderungen in dem Ausfluss dieser Quellen hervorgerufen, wodurch die Temperaturen der Quellen Aen-

derungen erlitten haben müssen. Endlich muss auch auf Rechnung der Verschiedenartigkeit der benutzten Thermometer ein Theil der beobachteten Temperaturdifferenzen gesetzt werden.

Bei den erbohrten Quellen des Bassins von Vichy sucht man vergebens nach den eben angegebenen Beziehungen zwischen vermehrter Ergiebigkeit und hoher Temperatur. Die reichlichsten unter ihnen sind nicht die wärmsten. Ihre Temperatur ist aber beständig niedriger, als die der alten natürlichen Quellen. Die erbohrten Quellen einer und derselben Oertlichkeit haben gleiche oder wenig verschiedene Temperaturen.

Die folgende Tabelle enthält eine vergleichende Zusammenstellung der Temperaturen der Quellen Vichy's und ihrer Ergiebigkeit innerhalb 24 Stunden. Die ersten acht Quellen sind die natürlichen alten, die darauf folgenden neun sind erbohrte (artesische) Quellen.

Benennung der Quelle	Temperatur in Celsius'schen Graden	Ergiebigkeit derselben innerhalb 24 Stunden, in Liter
Puits Carré.....	44,7	200,000 Liter
Puits Chomel.....	44,0	? "
Grande-Grille.....	41,8	96,200 "
Hôpital.....	30,8	52,400 "
Lucas.....	29,2	86,400 "
Célestins.....	14,3	500 "
St. Yorre.....	12,3	? "
Nouvelle Source des Célestins...	12,0	5400 "
Puits foré de Vaisse.....	27,8	? "
„ de l'Enclos des Célestins	23,6	7000 "
„ Brosson.....	22,5	44,480 "
„ de Mesdames.....	16,8	14,460 "
„ de St. Marie.....	16,8	27,000 "
„ Elisabeth.....	16,8	23,000 "
„ d'Hauterive (Galerie)...	15,0	24,336 "
„ „ (grande source)	14,6	29,660 "
„ de l'Abattoir.....	12,2	? "

Gesammtergiebigkeit innerhalb 24 Stunden 610,776 Liter

Aus der Vergleichung dieser Temperaturen mit dem Gehalte der entsprechenden Quellen an Mineralbestandtheilen ergibt sich, dass die Erhöhung der Temperatur in diesen Wässern ihrem Reichthum an salinischen Bestandtheilen proportional ist.

Tabelle der Gewichtsmenge von Mineralbestandtheilen, welche durch die Gesammtheit der Mineralquellen des Beckens von Vichy täglich sowohl, als jährlich aus dem Erdinnern an die Erdoberfläche geführt werden.

Bouguet (indem er die tägliche Ergiebigkeit des Brunnens von Vaisse, des Puits Chomel, des Schlachthausbrunnens, der beiden Quellen von St. Yorre und der anderen unbenannten und unbenutzten Quellen auf 19,224 Liter anschlägt und der eben angegebenen täglichen Ergiebigkeit aller übrigen Quellen nämlich 610,776 Liter zuzählt) rechnet die tägliche Ergiebigkeit aller Quellen des Beckens von Vichy auf 630,000 Liter und nimmt für die folgenden Berechnungen diese Zahl als Basis. Die Berechnungen sind zugleich auf die Zusammensetzung des Mineralwassers von St. Yorre gegründet, dessen Zusammensetzung die mittlere der übrigen analysirten Quellen zu sein scheint. Die Mengen der Mineralbestandtheile sind in Kilogrammen ausgedrückt.

Aus dem Erdinnern durch die Wässer von Vichy emporgeführte Mineralbestandtheile:

	innerhalb 24 Stunden	innerhalb 1 Jahres.
	714 Kilogr.	260,610 Kilogr.
Freie Kohlensäure	3075	1,122,375
Zweifach-kohlens. Natron	147	53,655
„ „ Kali	302	109,230
„ „ Talkerde	3	1095
„ „ Strontian	324	118,260
„ „ Kalk	6	2190
„ „ Eisenoxydul	171	62,415
Schwefelsaures Natron	1	365
Arsensaures Natron	326	118,990
Chlornatrium	33	12,045
Kieselerde		
In Summa	5102 Kilogr. täglich	1,861,230 Kilogr. jährlich.

Die Gesammtmenge der mit den Wässern von Vichy emporgetriebenen Kohlensäure beträgt täglich 3123 Kilogramm und jährlich 1,139,895 Kilogr. Kohlensäure, entsprechend 310,880 Kilogr. Kohlenstoff. Dabei ist die aus den Wässern gasförmig entweichende Kohlensäure nicht mitgerechnet.

Einige Worte über die Menge von Salzen, welche die Badegäste von Vichy täglich mit dem Wasser zu sich nehmen.

Vernachlässigen wir die auf anderen Wegen in den Körper eingeführten Mengen des Wassers und schätzen allein das getrunkene Wasser, so ist es nicht selten, in

Vichy Trinker zu finden, welche täglich bis 10 Liter Mineralwasser zu sich nehmen. Setzen wir also, ein Kranker trinke täglich 10 Liter Wasser der Quelle des Célestiner oder des Enclos des Célestins, so nimmt er im ersten Falle täglich 51 Grm., im zweiten Falle täglich 49 Grm. doppelt-kohlensaures Natron zu sich und ausserdem noch

	Célestins	Enclos des Célestins
Doppelt-kohlens. Kali . . .	3,15 Grm.	5,27 Grm.
" " Talkerde . .	3,28 "	2,38 "
" " Kalk . . .	4,62 "	7,10 "
" " Eisenoxydul	0,04 "	0,28 "
Schwefelsaures Natron . . .	2,91 "	3,14 "
Phosphorsaures Natron . . .	0,91 "	0,81 "
Chlornatrium	5,34 "	5,34 "

Ausser diesen Salzen nimmt er gewisse, wenngleich kleine, doch sicher nicht ganz unwirksame Mengen von Manganoxydul, Strontian und Kieselerde zu sich. Besonders beachtenswerth ist aber die Menge der in den Körper gelangenden Arsensäure. Mit 10 Liter Wasser der Célestiner-Quelle führt ein Kranker täglich 1 Centigram. Arsensäure oder $1\frac{1}{2}$ Centigram. arsenisaures Natron in seinen Körper ein; mit 10 Liter Wasser des Enclos des Célestins 2 Centigram. Arsensäure oder 3 Centigram. arsenisaures Natron täglich. Diese Mengen von Arsensäure üben sicher eine nicht zu vernachlässigende Wirkung auf den menschlichen Körper aus; obgleich dieselbe in dieser Verdünnung angewendet, wohl nicht nachtheilig auf denselben wirken kann.

Ursprung der Thermen von Vichy.

Man betrachtet gegenwärtig die Mineralquellen als geologische Gebilde, als Kundgebungen der unaufhörlich im Erdinnern vor sich gehenden chemischen Reactionen, als Producte des ungeheuren Heerdes, in welchem sich die eruptiven Bildungen der gegenwärtigen Epoche erzeugen.

Die heissen Wässer, von denen wir gesprochen, würden sonach aus den Porphyren oder nur vulkanischen und basaltischen Gesteinen hervorbrechen, sich dann in den tertiären Schichten ausbreiten und durch vielfache innere Canäle mit einander verbunden das hydrologische Becken von Vichy bilden.

Die directesten Canäle würden die alten Thermen von Vichy speisen; die in den geschichteten Formationen

ausgebreiteten Wassermassen würden theils durch natürliche, theils durch künstlich gebohrte Mündungen zu Tage treten. Die Elasticität des Kohlensäuregases und die Unregelmässigkeit der unterirdischen Canäle würden beständige Störungen in dem Regime dieser Quellen verursachen.

Die directesten Abflüsse der unterirdischen heissen Wasser müssen deshalb auch mit höheren Temperaturen hervorbrechen, als die auf ihrem längeren Wege durch kältere Schichten und durch Zuflüsse von süssem Wasser abgekühlten Quellen.

In der That, bei keiner Bohrung auf die angegebenen Mineralwässer ist man genöthigt gewesen, bis auf die krystallinischen Gesteine niederzugehen; immer stiess der Bohrer, nachdem er mehr oder minder dicke Schichten von Mergeln und Thonen durchsenkt hatte, in verschiedenen Tiefen in den Erdschichten des süssen Wassers auf eine Schicht groben Sandes, aus dessen Mitte die Mineralwässer hervorsprudelten.

Der Puits Brosson, der des Enclos des Célestins und des Schlachthauses weichen von der allgemeinen Regel ab. Sie sind reicher an Mineralbestandtheilen und die beiden ersteren auch heisser, als die übrigen erbohrten Quellen. Allein der Puits Brosson und der des Enclos des Célestins sind in der Nähe der alten heissen Quellen von Vichy erbohrt und communiciren mit ihnen, wie Versuche gelehrt haben. Sie erborgen deshalb einen Theil ihrer Temperatur und ihres Mineralreichthums diesen benachbarten Thermen.

Das Wasser der beiden Quellen von St. Yorre ist kalt. Diese Quellen liegen in der Nähe des Flusses Allier und besitzen gleiches Niveau mit demselben. Sie können deshalb Infiltrationen durch das Wasser dieses Flusses erhalten und dadurch schwächer im Gehalte werden.

Die Wässer von Mesdames und Vaisse sind ärmer an Mineralbestandtheilen, als die übrigen, wohl in Folge ihrer Vermischung mit süssen Tagewässern. Diese beiden Brunnen liegen, der eine in der Nähe des Flussbettes des Sichon, der zweite in der Nähe des Flussbettes des Allier.

Dieser Verschiedenheiten ungeachtet besitzen alle besprochenen Mineralwässer eine grosse Aehnlichkeit; die oben mitgetheilten Zahlen zeigen beinahe gleich grosse Mengen von Natron, Schwefelsäure und Salzsäure. Es scheint sonach erlaubt zu sein, anzunehmen, dass die Mineralwässer von Vichy etc. ursprünglich die Gesamt-

menge der schwefelsauren Salze der Chlormetalle und der Natronsalze enthielten, welche sie bei ihrem Hervortreten aus der Erde besitzen; dass ihr Kalkgehalt, der Gehalt an Talkerde und Kali hingegen erst aus den auf ihrem späteren Wege durchbrochenen Schichten stammen. Durch fortgesetzten Verlust an Kohlensäure mussten sie bedeutende Concretionen in ihren unterirdischen Canälen absetzen, endlich durch Vermischung mit süßen Wässern sich verdünnen.

Der geologische Ursprung dieser Wässer erklärt hinreichend die Permanenz ihrer chemischen Zusammensetzung. Doch wird diese Permanenz keine ewige sein können, so wenig wie die geologischen Processe, denen sie ihren Ursprung verdanken. Allein man kann kühn behaupten, dass Millionen von Jahren vergehen können, ehe tief eingreifende Veränderungen in der chemischen Constitution der Mineralwässer eintreten werden, deren Geschichte in diesen Zeilen gezeichnet wurde. (*Etude chimique des eaux minérales et thermales de Vichy, Cusset, Vaisse, Hauterive et Saint Yorre; analyses des eaux minérales de Medague, Châteldon, Brougheas et Seuillet, par M. Bouguet. — Annal. de chim. et de phys. 3. Sér. Nov. 1854. T. 42. p. 278 — 363.*)

Dr. H. Ludwig.

Nachträgliche Bemerkungen zu dieser Arbeit Bouguet's.

Es ist Schade, dass Bouguet für seine so zahlreichen Analysen hier und da Methoden gewählt hat, welche keine hinreichende Sicherheit gewähren. So nimmt er 1) den Niederschlag, den das ammoniakalische Chlorbaryum in den Mineralwässern hervorbringt, einfach für ein Gemenge von schwefelsaurem und kohlensaurem Baryt. Allein die gleichfalls vorhandenen, durchaus nicht zu vernachlässigenden Mengen von Phosphorsäure, Kieselerde und Arsensäure mussten nothwendig als Barytsalze in den Niederschlag mit übergehen, beim Wiederauflösen des kohlensauren Baryts in Salzsäure sich ebenfalls mit auflösen und nun nach Bestimmung des Baryts die Menge der Kohlensäure um eben so viel Aequivalente vermehren, als Aequivalente Baryt durch die Phosphorsäure, Kieselerde und Arsensäure niedergeschlagen worden waren.

Die Kohlensäuremenge in sämmtlichen Analysen Bouguet's ist also zu hoch ausgefallen.

2) Die Phosphorsäure trennte Bouguet vom Kalk durch Kochen des phosphorsauren Kalkes mit kohlensaurem Natron. Allein es ist nach Wackenroder's Erfah-

rungen auf diese Weise nicht möglich, alle Phosphorsäure vom Kalk zu trennen. Die von Bouguet gefundenen Mengen der Phosphorsäure müssen also sämmtlich zu niedrig ausgefallen sein.

3) Den aus salzsaurer Auflösung durch Ammoniak gefällten Niederschlag von phosphorsaurem Kalk nimmt Bouguet für $2 \text{ CaO}, \text{PO}^5$; er ist aber nach meiner, vor einigen Jahren im Archiv der Pharmacie veröffentlichten Analysen $3 \text{ CaO}, \text{PO}^5 + x\text{HO}$.

Die Menge des von Bouguet in allen Analysen gefundenen Kalkes ist also etwas zu niedrig angegeben.

4) Bouguet hat anzugeben vergessen, ob die Mineralwässer von Vichy wirklich Salpetersäure enthalten, wie O. Henry behauptet, oder ob sie frei davon sind.

Diese Ausstellungen sind nicht deshalb gemacht, um der schönen Arbeit Bouguet's ihren Werth zu rauben; sie sollen nur dazu dienen, darauf aufmerksam zu machen, wie wichtig es sei, vor Beginn einer so weitläufigen Arbeit sich sorgfältig nach der besten Methode umzusehen.

Jena, den 10. December 1854.

Dr. H. Ludwig.

Bestimmung von Thonerde und Eisenoxyd.

Das vollkommene Auswaschen des Thonerdehydrats, welches man aus der Kalilösung bei der gewöhnlichen Trennung der Thonerde von Eisenoxyd erhält, bietet grosse Schwierigkeiten dar und ist oft die Veranlassung zu Fehlern bei analytischen Bestimmungen. Kobell weist nun durch mehrere genau angestellte Versuche nach, dass das Thonerdehydrat, wenn es getrocknet und bis zum anfangenden Glühen erhitzt ist, sich wie Sand auswaschen lasse und dann nach dem Auswaschen und Trocknen auch wirklich reine Thonerde sei, deren Gewicht keine Fehlerquelle zulasse.

Ebenso wie mit der Thonerde kann man aber nach Kobell auch mit dem Eisenoxyd verfahren, welches zur Trennung der Thonerde mit Kalilauge behandelt ist. Die gewöhnliche Vorschrift ist, dasselbe in Salzsäure aufzulösen, durch Ammoniak zu fällen und dann erst zu bestimmen, wobei oft ein Verlust statt findet. Wenn man das erhaltene Eisenoxyd ohne Wiederauflösen in Salzsäure u. s. w. unmittelbar mit dem Filtrum bis zum Glühen erhitzt, dann mit Wasser zerreibt und nun von der kleinen Menge Kali durch Auswaschen auf dem Filtrum befreit, so erhält man das Eisenoxyd ganz rein und ohne Verlust. (*Ann. der Chem. u. Pharm. XIV. p. 251—252.*) G.