XLVIII.

Ueber den Marienbader Mineralmoor.

Von

Prof. Dr. C. G. Lehmann
zu Leipzig.

(A. d. Jahrbüchern d. Med. vom Verf. mitgetheilt.)

Es ist für die physiologischen Forscher in der Pharmakologie von jeher ein sehr grosser Uebelstand gewesen, dass zur Ermittlung der Wirkungsweise eines Arzneimittels meistens erst dessen chemische Constitution näher erforscht werden musste, ehe man sich damit beschäftigen konnte, das Verhalten der fraglichen Substanzen zu den verschiedenen Säften des thierischen Organismus zu untersuchen und die nähern und entfernten Wirkungen eines solchen Mittels auf den gesunden und kranken Körper zu ermitteln. Wir brauchen nicht daran zu erinnern, welche Schwierigkeiten sich noch heute den Forschungen der Pharmakologen nicht blos bei Untersuchung der Wirkungen solcher Stoffe wie Pflanzensäfte, Harze u. s. w. entgegenstellen, sondern selbst bei der einfacheren organischen Materien, die als Arzneimittel angewendet werden. Müssen doch nicht nur die Verbindungsweisen, sondern auch die vielfachen Spaltungsverhältnisse einer organischen Substanz bekannt sein, ehe man daran gehen kann, ihre Umwandlungen im thierischen Organismus und ihre Wirkungen auf die thierischen Functionen zu studiren. Man kann sich in allen neuern Lehrbüchern der Pharmakologie davon überzeugen, wie sehr die Untersuchungen über die Wirkungsweise der complicirteren Arzneistoffe hinter denen der einfachern zurückstehen. Nur in Bezug auf die Mineralwässer stossen wir auf das Gegentheil; diese sind meistens den genauesten und sorgfältigsten, mehrfach wiederholten Analysen unterworfen worden, und doch fehlt es meistens noch an gediegenen physiologischen Forschungen über die Einwirkung derselben auf den Gesamtstoff-

wechsel und auf dessen einzelne Provinzen. Während man täglich neue, mit den verschiedensten Substanzen geschwängerte Wässer als heilkräftig zu Bädern empfiehlt, hat man noch kaum die Wirkung des einfachsten Wasserbades auf den thierischen Organismus studirt. Erst in der allerneuesten Zeit ist dieser Gegenstand von mehreren Forschern zum Objecte ihrer wissenschaftlichen Bestrebungen gewählt und durch wenige, obwohl hinreichend mühevoll und mit Aufopferung verbundene Untersuchungen manches schöne Resultat gewonnen worden. Die wissenschaftliche Diätetik gelangt gerade durch solche Forschungen zu der innigsten Verknüpfung mit der Pharmakologie und einer rationellen Therapie, und wir glauben, dass auf diesem Wege der Medicin ein eben so reiches und fruchtbares Feld erschlossen wird, wie dies in neuerer Zeit nur durch die pathologische Anatomie geschehen ist. Die noch so sehr vermisste rationelle Therapie wird gewiss in solchen Forschungen ihren wahren Ausgangspunkt finden; denn ohne dass zunächst der Einfluss der einzelnen Heilmittel auf den generellen Stoffwechsel und dessen einzelne Partien erforscht ist, wird die Heilmittellehre nie auf den Namen einer wahrhaft wissenschaftlichen Disciplin Anspruch machen können. Wenn wir glauben, dass erst der Stoffwechsel in verschiedenen Krankheiten und dann die durch gewisse Heilmittel in der thierischen Stoffmetamorphose bewirkten quantitativen Veränderungen erforscht sein müssen, ehe man von einer rationellen Therapie sprechen kann, wenn wir überzeugt sind, dass wir in den meisten Krankheiten nur durch Einwirkung auf den Stoffwandel die Beseitigung der Krankheit selbst oder ihrer Folgen erzielen können: so sind dies so einfache, längst gefühlte Sätze, dass man sich scheuen möchte, dieselben noch auszusprechen.

Es dürfte nun auffallend erscheinen, dass wir gerade eine so complicirte Substanz, wie der Mineralmoor ist, in dem Folgenden zum Gegenstande einiger Untersuchungen und Betrachtungen gewählt haben, da wir, um logisch, um physiologisch zu Werke zu gehen, jedenfalls erst den einfachen, zu Bädern verwendeten Objecten unsere Aufmerk-

samkeit hätten zuwenden müssen; allein theils die vielseitig gerühmte Wirksamkeit der eisenhaltigen Moorbäder, theils die zufällige Entdeckung einiger darin noch wenig berücksichtigter Substanzen veranlasste uns, die gebotene Gelegenheit einer nähern Untersuchung nicht ganz von der Hand zu weisen. Vorzüglich beabsichtigten wir aber, vergleichende Untersuchungen über die Constitution des frischen und des in verschiedenem Grade verwitterten Moores anzustellen, da schon die oberflächlichste Untersuchung lehrte, dass die medicinische Wirksamkeit des Moors wesentlich von dem Grade der Verwitterung desselben bedingt wird. Während der frisch ausgestochene Moor nicht die geringste Reaction auf Lakmus zeigt, ja Georginenpapier etwas grünt, so pflegt nicht blos der zu Bädern bereitete Moorbrei stark sauer zu reagiren, sondern schon ein einzelnes Stück Moor, welches wenige Stunden an der Luft gelegen hat. Das ist auch wohl eine längst bekannte Thatsache; denn das Doppelschwefeleisen (Speer kies), welches in allen solchen Mineralmooren enthalten ist, zerfällt ja an feuchter Luft so schnell in Schwefel und schwefelsaures Eisenoxydul, dessen Lösung bekanntlich Lakmus röthet. Allein die saure Reaction der einigermaassen verwitterten Moorerde rührt keineswegs allein von den gebildeten Mineralsalzen her, wie schwefels. Eisenoxydul, schwefels. Alaunerde, doppelschwefels. Kali und Natron u. s. w., sondern auch von neugebildeten, durch die Verwesung der Pflanzenreste entstandenen organischen Säuren. Da nun allen bisherigen Forschungen zufolge flüchtige Stoffe, wie die erwähnten organischen Säuren sind, weit mehr durch die Haut resorbirt werden, als Salze, so dürfte wohl schon von vornherein zu schliessen sein, dass der Moor seine Heilwirkung zum grossen Theile diesen Stoffen verdankt, obwohl er (d. h. der des neu entdeckten Moorlagers) alle andern bisher analysirten Moorerden und selbst den Franzensbrunner auch an Eisengehalt bedeutend übertrifft.

Wir geben in dem Folgenden zunächst nur die Resultate der chemischen Versuchsreihen, die wir in Betreff der verschiedenen Constitution des frischen und des mehr

oder minder verwitterten Moors ausgeführt haben, gedenken aber in einem zweiten Artikel unsere Versuche über die Resorbirbarkeit verschiedener chemischer Substanzen, mit besonderer Berücksichtigung der Bestandtheile des Marienbader Moors, mitzutheilen, und hoffen später weitere Beobachtungen über den Einfluss der Moorbäder und einzelner Bestandtheile derselben auf den thierischen Stoffwechsel veröffentlichen zu können.

Die mir Ende des Jahres 1854 zur Untersuchung übersendeten Proben von Moorerde bestanden hauptsächlich aus folgenden drei Partien.

I. Ganz frisch aus der mittlern Tiefe des neuen Moorlagers ausgestochene Moorerde.

II. Moorerde, die bereits zu einem Bade gebraucht worden war, welche nach der in Marienbad gebräuchlichen Methode 7 Monate auf der Halde gelegen, also den atmosphärischen Einflüssen und später noch heissen Wasserdämpfen ausgesetzt gewesen war.

III. Mehre Stücken vollkommen oder wenigstens sehr stark verwitterter Moorerde, wie sich dieselbe bei längerem Liegen an den Fenstern des Badehauses gebildet hatte.

I. und II. glichen sich noch sehr in ihren physikalischen Eigenschaften; sie bildeten schwarze, abfärbende, noch sehr durchfeuchtete Massen, an denen schon mit blossen Augen noch viele Reste von Vegetabilien, namentlich Stengeln, Wurzeln, Rindensubstanz u. s. w. zu erkennen war; eine genauere mikroskopische Untersuchung lehrte, dass jene gröbern Pflanzentheile theils von Laubhölzern, theils von Coniferen (vorzüglich Pinusarten) herührten. Ausserdem wurden noch Moosblätter, namentlich skelettartig macerirte Blätter einer Sphagnumart, gefunden, ferner Sporen verschiedener Pflanzen, Sporangien von Farren, Pollenkörnchen; kieselschalige Infusorienskelette wurden nicht gefunden. Uebrigens waren einzelne Krystalle von Doppeltschwefeleisen unter der übrigen amorphen Masse nicht zu verkennen.

III. bildete fast lichtbraune, trockne, theils leicht zerreibliche und sehr spröde, theils compacte, harte und zähe Stücken. Größere, mit blossen Augen erkennbare Reste

von Vegetabilien waren nur wenig wahrzunehmen, wogegen das Mikroskop dieselben Objecte nachwies, die in I. und II. gefunden worden waren, ausserdem aber eine überwiegende Menge von Krystallen, die hauptsächlich aus schwefelsaurem Eisenoxydul und zum geringern Theil aus schwefelsaurem Kalk bestanden.

Um nicht unnützer Weise später zu Wiederholungen veranlasst zu werden, unterlasse ich es hier, das Detail der qualitativen chemischen Analyse mitzutheilen, und beschränke mich nur darauf, anzuführen, dass diese Moorerde neben den organischen Pflanzenresten an organischen Substanzen hauptsächlich sogenannte Humussäuren, wachs-, harz-, paraffin- und kampherähnliche Materien und organische Säuren enthält, an anorganischen aber neben unzersetzten und theilweise zersetzten Mineralien Einfach- und Doppelschwefeleisen, Schwefel und Sulphate von Eisenoxydul, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Ammoniak. Phosphorsäure war in den vorliegenden Proben von Moorerde nur in geringen Mengen enthalten, obgleich man im Moorlager selbst hier und da Anflüge von Vivianit antrifft. Chlor fand sich in einzelnen Proben gar nicht, in andern nur in höchst unbedeutenden Spuren; es dürfte wohl daraus zu schliessen sein, dass die geringen Mengen Chlornatrium dem Moore nicht von aussen zugeflossen sind, sondern dass sie nur von einzelnen zersetzten Pflanzentheilen oder Mineralien herrühren. Kieselsäure im löslichen Zustande wurde ebenfalls nur in geringen Mengen gefunden. Jod und Salpetersäure konnten selbst durch die schärfsten Reagentien nicht nachgewiesen werden.

Wenn auch bei Analysen solcher Substanzen, wie Moorerde oder Ackererde und dergleichen, der Wassergehalt im Ganzen nur wenig in Betracht kommt, da dieser selbstverständlich nur von den äussern Verhältnissen abhängig ist und darnach sehr verschieden ausfallen muss, so dürfte doch die Mittheilung der einzelnen Wasserbestimmungen der drei Moorproben deshalb nicht ganz überflüssig sein, da sie zugleich beweisen, dass selbst bei scheinbar denselben Objecten der Wassergehalt eben solchen Schwankungen unterworfen ist, wie wir später in Betreff

der einzelnen festen Bestandtheile der Moorproben sehen werden. Die Wasserbestimmungen sind darum auch mit der äussersten Genauigkeit ausgeführt und besonders auch dafür gesorgt worden, dass die Objecte nicht etwa durch Liegen an der Luft oder beim Wägen einen Theil ihres Wassers verloren.

Der Wassergehalt, auf 100 Th. berechnet, beträgt für:

	I.	II.	III.
a)	73,953	71,010	26,432
b)	70,212	72,226	24,818
c)	73,194	70,466	26,681
d)	73,624	70,800	27,022
e)	69,411	68,064	25,609
Mittel	72,079	70,513	26,112

Man ist jetzt allgemein zu der Erkenntniss gekommen, dass die Bestimmungen des Aschengehalts solcher Gemenge von organischen und anorganischen Substanzen und die Analysen der Asche selbst nie zu einer richtigen Anschauung über die Constitution und Zusammensetzung der nähern Bestandtheile solcher Untersuchungsobjecte führen können. In unserm Falle, wo es besonders darauf ankommt, den Einfluss der Verwitterung auf die Constitution der Moorerde zu ermitteln, dürften Aschenanalysen um so unpassender erscheinen, als ja die Verwitterung grossentheils nur ein langsamer Verbrennungsprocess ist. Wir haben es aber dennoch nicht für überflüssig erachtet, einige solcher Analysen anzustellen, da sie bei vorsichtiger Benutzung der Resultate in einzelnen Beziehungen Aufschlüsse zu geben im Stande sind.

Bei 110° C. getrocknete Proben der Moorerde wurden im Platintiegel bei mässigem Feuer eingäschert; wegen des Reichthums an Eisenoxyd und der Armuth an schmelzbaren Alkalisalzen ging die Einäscherung ziemlich leicht vor sich.

Auf 100 Theile bei 110° getrockneter Substanz ergaben sich für die drei Moorerden:

	I.		II.		III.	
	Verbrennl. Subst.	Asche.	Verbrennl. Subst.	Asche.	Verbrennl. Subst.	Asche.
a)	71,429	28,571	79,900	20,100	77,589	22,411
b)	73,055	26,945	81,158	18,842	80,486	19,514
c)	72,418	27,582	79,954	20,046	79,599	20,401
d)			79,966	20,034	75,072	24,928
e)					75,760	24,240
Mittel	72,301	27,699	80,244	19,756	77,701	22,219

Man hätte erwarten sollen, dass die am meisten verwitterte Erde (III.) relativ weniger organische Substanz und mehr Mineralstoffe enthalten müsse, als die frische Moorerde (I.), da ja durch die Verwitterung ein Theil der organischen Substanz unter der Form von Wasser und Kohlensäure verloren geht, und andererseits das in III. befindliche schwefelsaure Eisenoxydul beim Glühen weit weniger Verlust erleidet, als das in I. überwiegende Doppelschwefeleisen. Allein dieses unerwartete Resultat rührt lediglich daher, dass in II. und III. nur wenig Sand und unzersetzte Mineralien enthalten sind, während für I. die weitere Analyse ziemlich viel an solchen Mineralien anzeigt. Dieser Umstand, dass der Moor in einzelnen Partien sehr verschiedene Mengen unaufgeschlossener Mineralien, oder grössere Mengen Holz- und Wurzelstücke enthält, ist überhaupt bei dem Vergleiche der analytischen Resultate dieser Untersuchung nicht ausser Acht zu lassen. Grössere Mengen aber, in denen sich bei der Analyse jene zufälligen Differenzen mehr ausgeglichen hätten, haben wir absichtlich nicht auf einmal angewendet, da es ja bekannt ist, dass man mit grössern in Arbeit genommenen Mengen nie zu so genauen analytischen Resultaten gelangt, als mit kleinen. Zugleich lehren aber solche Reihenuntersuchungen z. B. die Nichtigkeit der Streitigkeiten der verschiedenen Moorbäderanstalten über einige Procent Eisen mehr oder weniger, da es fast nur in der Hand des Analytikers, der sich nicht mit Anstellung einer einzigen Analyse begnügt, liegt, ob er das eisenreichste oder eisenärmste Object als Grundtypus des ganzen Moors hinstellen will. Deshalb müssen auch solche Einzelanalysen, wo meistens noch überdies die Berechnung vortrefflich

bis in die höhern Decimalen übereinstimmt, stets mit einiger Vorsicht betrachtet werden.

Wenn wir demzufolge aus den hier vorliegenden Zahlen, insofern sie das Verhältniss der in der Hitze verbrennbaren zu den feuerfesten Substanzen andeuten, Nichts über den Einfluss des Verwitterungsprocesses auf die Constitution der Moorerde zu schliessen vermögen, so legt uns doch ein näherer Vergleich der löslichen und der unlöslichen Bestandtheile solcher Aschen einen überraschenden Unterschied je nach dem Grade der Verwitterung dar, dem die Moorerde unterlegen war. In 100 Th. genannter Aschen wurden nämlich gefunden:

	I.		II.		III.	
	Unlös.	Lös.	Unlös.	Lös.	Unlös.	Lös.
a)	95,152	4,848	85,168	14,832	77,619	22,381
b)	93,782	6,218	86,106	13,894	78,204	21,796
Mittel	94,467	5,533	85,637	14,363	77,911	22,089

Auf den ersten Blick möchte es sonderbar erscheinen, dass sich nach dem Einäschern der verschiedenen Objecte noch so erhebliche Differenzen betreffs des Gehalts an löslichen Bestandtheilen herausstellen; allein zunächst erklärt sich diese Erfahrung dadurch, dass beim Einäschern der an Doppelschwefeleisen reichen Moorerde I. der grösste Theil des Schwefels als schweflige Säure fortgeht und somit Eisen an weniger Schwefelsäure gebunden zurückbleibt, während bei dem stets vorsichtigen Einäschern der mehr oder minder verwitterten Moorerde das darin enthaltene schwefelsaure Eisenoxydul sich höher oxydirend nur einen Theil seiner Schwefelsäure einbüsst. Uebrigens werden wir weiter unten noch ein anderes Sulphat kennen lernen, welches in der verwitterten Moorerde in grösserer Menge enthalten ist, als in der frischen, nämlich das schwefelsaure Kali; dasselbe bildet sich also im Moor wohl durch den Verwitterungsprocess, nicht aber durch die Verbrennung; wir werden später ausführlicher nachweisen, dass dieses Kali von verwittertem Glimmer und Feldspath herrührt. Hierbei darf man aber nicht ausser Acht lassen, dass in der frischen Moorerde durchschnittlich mehr Sand und unaufgeschlossene (nicht glimmer- und

feldspathartige) Fossilien enthalten waren, als in der verwitterten Moorerde.

In dem löslichen Theile der Aschenprobe von Moorerde I. a. wurden 3,065 p. C. Schwefelsäure (was = 63,2 p. C. der löslichen Bestandtheile ausmacht), in No. II. a. = 9,101 p. C. (= 61,4 p. C. der löslichen Bestandtheile) und in No. III. a. = 12,013 p. C. (= 53,2 p. C. der löslichen Aschenbestandtheile) gefunden. Aus diesem verschiedenen Verhältnisse der Schwefelsäure zu den Basen in den löslichen Aschensalzen ist ersichtlich, dass durch den Verwitterungsprocess Basen höhern Atomgewichts wie Kali und Eisenoxyd aufgetreten sind, während in den löslichen Salzen von No. I. relativ mehr Natron und Talkerde (Basen geringern Atomgewichts) enthalten sind. Dass übrigens ein nicht geringer Theil der in der Asche enthaltenen Schwefelsäure als basisch schwefelsaures Eisenoxyd im unlöslichen Theile der Asche zurückbleibt, bedarf kaum der Erwähnung.

Folgende Vergleichungsbestimmungen erhärten noch den Satz, dass durch den Verwitterungsprocess ein Löslichwerden der Moorb Bestandtheile bedingt wird.

Gewogene Mengen Moorerde, deren Wassergehalt besonders bestimmt war, wurden erst mit Alkohol von 83 p. C. und dann mit Wasser extrahirt; die einzelnen Extracte sorgfältig getrocknet und gewogen.

	I.	II.	III.
Alkoholextract	2,959	3,590	13,624
Wasserextract	0,543	2,284	19,805
Unlösliches	96,414	93,987	66,070
	99,916	99,861	99,499

Diese Zusammenstellung lehrt, dass die löslichen Bestandtheile mit dem Grade der Verwitterung zunehmen.

In I. drückt das Alkoholextract ziemlich genau die Menge der in der angewandten Moorprobe enthaltenen harz- und wachsartigen Stoffe aus, nur etwas schwefelsaure Talkerde ist mit in die Alkohollösung übergegangen, in II. und III. dagegen sind saure schwefelsaure Alkalien, ein Theil freier Schwefelsäure (theils von durch den Alkohol zersetzten sauren Alkalisulphaten, theils von der neutralen

schwefelsauren Alaunerde herrührend) und besonders freier Schwefel mit übergetreten, welcher überhaupt der genauern quantitativen Bestimmung der Moorharze und des Wachses sehr hindernd in den Weg tritt. Zur Bestimmung der Harze und des Wachses darf aus leicht ersichtlichem Grunde nur der bereits vollständig mit Wasser ausgelaugte Rückstand der Moorerdeproben verwendet werden; nun wird aber in II. und III. durch den heissen Alkohol zugleich der darin enthaltene freie Schwefel theilweise mit aufgelöst; man kann sich davon am leichtesten durch das Mikroskop überzeugen; denn dieses lässt in dem beim Erkalten des Alkohols sich ausscheidenden Sedimente die schönsten oktaëdrischen Krystalle von Schwefel erkennen. Diese Löslichkeit des Schwefels in Alkohol wird um so störender, als immer auch ein Theil desselben mit den Harzen im erkalteten Alkohol gelöst bleibt. Da Chloroform und Schwefelkohlenstoff sich dem Alkohol in dieser Beziehung gleich verhielten, so blieb Nichts übrig, als die zunächst in kaltem Alkohol löslichen und unlöslichen Massen nach dem Wägen einzeln mittelst Salpeter und kohlensaurem Natron zu oxydiren, um aus der Menge der erhaltenen Schwefelsäure die Quantität des dem Harze und dem Wachse beigemengten Schwefels zu berechnen.

Doch ehe wir näher auf die Ermittlung der einzelnen Bestandtheile der Moorerden und die Beurtheilung der einzelnen Hilfsmittel übergehen, dürfte es nicht unpassend sein (um den Einfluss des Verwitterungsprocesses ganz im Allgemeinen zur Anschauung zu bringen), eine Reihe von Parallelbestimmungen anzuführen, welche zunächst nur einen Ueberblick darüber geben, in welchem Grade die verschiedenen Lösungsmittel auf die verschiedenen Proben von Moorerde einwirken. Bei 110° C. getrocknete und gewogene Mengen von No. I., II. und III. wurden zunächst mit heissem Wasser so lange ausgezogen, als die ablaufende Flüssigkeit noch feste Theile gelöst enthielt; hierzu waren enorme Quantitäten Wasser nothwendig, da namentlich bei No. II. die Oxydation des Schwefeleisens durch die atmosphärische Luft unter Vermittlung des heissen Wassers sichtlich fortgesetzt wurde. Die Menge

der extrahirten festen Bestandtheile wurde sowohl direct durch Verdunsten und Wägen, als indirect durch Wägen des getrockneten, in Wasser unlöslichen Rückstandes bestimmt. Hiervon ward der letzterwähnte Rückstand mit heissem Alkohol extrahirt, der in dem Auszuge befindliche Schwefel auf oben erwähnte Weise bestimmt und den in Kalilauge löslichen Materien zugerechnet. Alsdann wurde der Rückstand mit Kalilauge ausgekocht und mit Wasser vollständig ausgesüsst und das Ausgezogene aus der Gewichtsabnahme des unlöslichen Rückstandes berechnet. Letzterer ward nun in ähnlicher Weise mit mässig verdünnter Salzsäure gekocht, ausgesüsst und aus dem ungelösten Rückstande das Salzsäureextract berechnet. Der in allen diesen Menstruis unlösliche Rückstand ward eingäschert, und somit die unlöslichen organischen und mineralischen Stoffe bestimmt.

Die folgenden Zahlen sind die Mittelresultate von 3 solcher Reihenanalysen:

	I.	II.	III.
Wasserextract	0,437	4,502	42,065
Alkoholextract	3,802	6,112	4,371
Kaliextract	14,983	8,335	4,253
Salzsäureextract	15,614	24,368	3,549
Unlösliche org. M.	44,180	42,954	40,422
Unlös. miner. M.	29,981	13,729	5,280

Der Einfluss der Verwitterung auf die Bildung löslicher Stoffe aus den Bestandtheilen der Moorerde tritt hier auf das Evidenteste hervor. Die auf der Halde nur unvollkommen verwitterte Moorerde enthält mehr als zehn Mal so viel in Wasser lösliche Stoffe, als die frische Moorerde, und die vollständig verwitterte beinahe hundert Mal mehr. Dieses Löslichwerden von Moorb Bestandtheilen durch den Verwitterungsprocess ist aber nicht allein durch die Oxydation des Schwefeleisens u. s. w. bedingt, sondern erstreckt sich auch auf die organischen Materien, ganz entsprechend dem Grade der Verwitterung, wie folgende Bestimmungen zeigen; in obigen Wasserextracten wurden gefunden an:

	I.	II.	III.
Organischen Stoffen und mit diesen entweichender Schwefelsäure	0,245	1,570	11,646
Mineralstoffen	0,192	2,932	30,595
	0,437	4,502	42,241

Diese Zahlen sprechen so deutlich, dass es keiner weitem Andeutung bedarf; das Wasserextract von No. I. enthält demnach 43,9 p. C. nicht flüchtige Mineralstoffe, das von No. II. 65,2 p. C. und das von No. III. 72,4 p. C. Es steht also fest, dass beim Verwittern des Moores weit mehr lösliche mineralische als organische Stoffe gebildet werden.

Es kann übrigens nicht genug hervorgehoben werden, dass alle diese Zahlen, durch so sorgfältige Analysen sie auch erhalten sein mögen, immer nur ein ungefähres Bild von der quantitativen Zusammensetzung dieser Erden zu geben vermögen, ein Umstand, welcher das Studium des Verwitterungsprocesses sehr zu erschweren im Stande wäre, wenn die Unterschiede, welche in verwitterter und frischer Moorerde sich herausstellen, nicht so extrem wären. Beispielsweise sei hier angeführt, dass die mir vorliegenden Proben gänzlich verwitterter Moorerde ziemlich homogen erschienen, und dass ich doch aus einzelnen Partien durch Wasser nur 26,539 p. C., ja aus einer Probe nur 18,504 p. C. löslicher fester Stoffe auszuziehen vermochte, während andere Partien desselben Objects wieder mehr ergaben, als in obigen Hauptanalysen gefunden wurden; einmal erhielt ich aus 100 Th. trockner Moorerde (III.) sogar 61,941 Th., ein andres Mal 50,367 Th. löslicher Stoffe. Wir halten uns jedoch hier, um nicht durch Anführung alles analytischen Details die Uebersicht zu erschweren, zunächst nur an die oben festgestellten Zahlen, die, aus grössern Mengen der betreffenden Objecte abgeleitet, einigermaassen als Mittelwerthe betrachtet werden können.

Wir führen zunächst die Mengen der Bestandtheile an, welche sich unsern Analysen zufolge für die oben als Wasserextract angegebenen Mengen (für I. = 0,437, für II. = 4,502, für III. = 42,065) berechnen.

	I.	II.	III.
Schwefelsäure	0,103	1,571	21,296
Kali	0,022	0,126	0,206
Natron	0,015	0,034	0,128
Ammoniak	Spur	Spur	0,278
Kalk	0,018	0,102	1,892
Talkerde	0,008	0,066	0,366
Alaunerde	0,005	0,253	3,537
Eisenoxydul	0,010	0,363	7,351
Kieselsäure	0,011	0,017	0,103
Quellsäure	0,098	0,288	2,144
Organ. Materien u. Verlust	0,146	1,680	4,759

Will man nach der gebräuchlichen Weise ein Bild haben, in welchen Proportionen die Salze in jener Lösung enthalten sein mögen, so würde sich Folgendes für die löslichen Bestandtheile herausstellen:

	I.	II.	III.
Schwefels. Kali	0,042	0,341 *)	0,513 *)
„ Natron	0,033	0,122 *)	0,458 *)
„ Ammoniak	—	Spur	1,135 *)
„ Kalk	0,044	0,248	4,594
„ Talkerde	0,024	0,194	1,076
„ - Alaunerde **)	0,017	0,843	11,790
„ Eisenoxydul	0,021	0,770	15,518
Kieselsäure	0,011	0,017	0,103
Quellsäure	0,098	0,288	2,144
Andere org. M. u. Verlust	0,147	1,679	4,634

Ehe wir zu einer nähern Betrachtung dieser Parallelanalysen der Wasserextracte übergehen, muss wieder hervorgehoben werden, dass nicht zu viel aus jenen Zahlen geschlossen werden darf. Es ist ein bekannter Satz der analytischen Chemie, dass man zu genauen quantitativen Analysen nie allzugrosse Mengen anwenden darf. Um daher nicht durch eine Einzelanalyse irre geführt zu werden, habe ich namentlich mit No. I und III. wiederholte quantitative Analysen angestellt, die wohl eine Einsicht in die Gesamtwirkung des Verwitterungsprocesses gestatten. So würde z. B. eine mit einer Partie von No. III. angestellte Analyse uns über einen wesentlichen Theil des Verwitterungsprocesses, nämlich die Einwirkung desselben auf die dem Moor beigemengten feldspath- und glimmer-

*) Sind als saure Salze berechnet.

**) Ist $-\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$ berechnet.

haltigen Fossilien, in völliger Unkenntniss gelassen haben; denn in einer Probe von No. III. wurde nur eben so viel oder wenig mehr Kali, Natron, Kalk und Talkerde gefunden, als gewöhnlich in No. I.

Diese Einwirkung des verwesenden Moors auf die Zersetzung der alkalihaltigen Alaunerdesilicate tritt uns in obigen Parallelanalysen auf das Deutlichste vor Augen. Dieser Zersetzungsprocess lässt sich in Marienbad selbst im Grossen beobachten; fast faustgrosse Stücke Porphyr oder Granit, welche ein oder zwei Jahr lang auf der Sohle der Moorhalde gelegen hatten, waren ganz mürbe geworden und es war fast nur ein Gerüst von Quarz und Thon davon übrig geblieben, wogegen also die von Bischoff so vortrefflich dargestellte Zersetzung ähnlicher Fossilien durch Kohlensäure immer noch als ein äusserst langsam fortschreitender Process erscheint.

Wir gehen von der allbekannten Thatsache aus, dass das auf nassem Wege entstandene Doppeltschwefeleisen welches den Hauptbestandtheil des frischen Moors ausmacht, zunächst in Schwefel und schwefelsaures Eisenoxydul zerfällt; eben so bekannt ist, dass schwefelsaures Eisenoxydul an der Luft *theilweise* in Vitriolocher ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3$) und freie Schwefelsäure zerfällt; Vitriolocher oder Eisenoxydhydrat kann nicht lange neben Doppeltschwefeleisen bestehen; ersteres beschleunigt daher die Umwandlung des letzteren in schwefelsaures Eisenoxydul, so dass bei der in No. III. beobachteten vollständigen Verwitterung des Moors nur sehr wenig Schwefeleisen unzersetzt bleibt. Wir erkennen somit die freie Schwefelsäure als das Primum agens, welches die Zersetzung der thonerdehaltigen Fossilien bedingt; ist doch ihre Wirkung wohl nicht eine unmittelbare; einerseits dürfte dieselbe zunächst nur aus den leichter zersetzbaren Thonerdesilicaten Thonerde lösen und das bekannte sogenannte neutrale Salz bilden ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$). Dieses Alaunerdesulphat wirkt directen Erfahrungen zufolge noch intensiver auf die kalihaltigen Mineralien, Glimmer und Feldspath, ein, als reine Schwefelsäure. Fein pulverisirter Granit, welcher 8 Monate lang in verdünnter Schwefelsäure aufbewahrt wurde, hatte nur Spuren von

Kali und Alaunerde an die Säure abgegeben, wogegen eine mässig concentrirte Solution neutraler schwefelsaurer Alaunerde erhebliche Mengen von Kali enthielt. Indessen erreicht die Einwirkung der schwefelsauren Alaunerde auf Feldspath und Glimmer in derselben Zeit noch bei weitem nicht die Intensität, welche die Wirkung des verwitternden Moors zeigte. Es müssen daher noch andere Momente thätig sein, von denen wir die bekannte Wirkung des schwefelsauren Ammoniaks auf die alkalihaltigen Thonerdesilicate nur noch namhaft machen wollen. So ist bei der Düngung mit Gyps hauptsächlich das aus Letzterem hervorgehende schwefelsaure Ammoniak durch Aufschliessung der kali- und phosphorsäurehaltigen Mineralien der Ackererde wirksam. Die erhebliche Menge von schwefelsaurem Ammoniak in No. III. rührt übrigens nicht etwa allein von den stickstoffhaltigen organischen Bestandtheilen der Moorerde her, sondern das Ammoniak ist wesentlich atmosphärischen Ursprungs; denn aus trockenem Moor No. I. vermochte ich nach der Methode von Will und Varrentrap nur 0,023 und 0,032 p. C. Ammoniak zu erhalten.

Der Gehalt des Moors an Kalk und Magnesia ist in No. III. ebenfalls ansehnlich vermehrt; indessen sind auch die Mengen dieser Base sehr variabel; in einer anderen Probe von No. III. fand ich 3,184 p. C., in einer dritten nur 1,124 p. C. Kalk. Die Ursache dieser Differenzen braucht wohl nicht erst näher bezeichnet zu werden.

Ueber die augenfällige Vermehrung der Quellsäure durch den Verwitterungsprocess lässt sich nichts Näheres angeben, da diese Säure, so wie die Quellsatzsäure und andere humusartige Säuren, ihrer innern chemischen Constitution nach noch immer so gut wie unbekannt ist. Auf die bei weitem wichtigern flüchtigen Säuren, welche sich während der Verwitterung des Moors bilden, werden wir weiter unten näher eingehen.

Bei der weitem Behandlung der Moorerde mit Lösungsmitteln ist es keine bedeutungslose Frage, ob man erst mit Salzsäure oder mit verdünnter Kalilauge oder mit Alkohol den bereits mit Wasser ausgelaugten Moor behandeln soll. Gewöhnlich hat man bei Analysen ähnlicher

Objecte zunächst mit Salzsäure, oder gar mit Königswasser extrahirt; allein dadurch werden mit den Mineralsubstanzen zugleich eine Menge organischer Stoffe gelöst, welche dann nicht bloß einer nähern quantitativen Bestimmung ent- schlüpfen, sondern auch die Fällung des Eisens und der Alaunerde der salzsauren Lösung völlig verhindern, wo- durch man gezwungen wird, erst noch auf mehrfachen Umwegen zur nähern quantitativen Bestimmung jener Stoffe zu gelangen. Gewöhnlich hat man bei ähnlichen Analysen noch Schwefelsäure im salzsauren Auszuge ge- funden, und dieser Umstand würde uns bestimmt haben, anstatt mit Alkohol oder Kali, doch früher mit Salzsäure auszulaugen; allein in mehr als 6 Proben, wo wir mit Wasser vollständig ausgelaugten Moor behandelten, zog Salzsäure nicht mehr ein Atom Schwefelsäure aus. Daher konnte die Extraction mit Kali der mit Salzsäure füglich vorangehen. Wir extrahirten aber den mit Wasser ausge- laugten Moor deshalb zuerst mit Alkohol und nicht mit Kali, weil das Letztere einen Theil der harzigen und wachs- artigen Substanzen gelöst haben würde, die dann einer Bestimmung ganz entgangen wären.

Das in den obigen (S. 465) Extractanalysen als Alko- holextract Bezeichnete ist, wie schon dort erwähnt, die Summe der in Alkohol löslichen Bestandtheile nach Abzug des Schwefels. Leider würde der gesammte freie Schwefel nur durch Unmassen von Alkohol extrahirt werden können; daher eine quantitative Bestimmung desselben auf diesem Wege nicht wohl ausführbar ist. Auf den Gehalt der Moorerde an harz- und wachsartigen Substanzen dürfte der Verwitterungsprocess kaum von Einfluss sein; alle einzelnen Bestimmungen dieser Materien bei den ver- schieden verwitterten Moorproben gaben so variable Re- sultate, dass diese nur von der Beimengung an Harz reicherer oder ärmerer Pflanzenreste abhängig erscheinen. So fand ich beispielsweise in No. I. bei 4 Bestimmungen a) 3,802 p. C., b) 4,614 p. C., c) 2,959 p. C. und d) 4,100 p. C. Harz und Wachs. Dasselbe gilt im Betreff des Verhält- nisses zwischen Wachs und Harz (wenn wir das in kaltem Alkohol Lösliche *Harz*, das nur in heissem Lösliche *Wachs*

nennen). Durchschnittlich fand sich (immer nach Abzug des beigemengten Schwefels) das Verhältniss zwischen Wachs und Harz in den 3 Moorerdeproben:

	I.	II.	III.
Wachs	0,452 p. C.	0,411 p. C.	1,034 p. C.
Harz	2,950 „	5,102 „	2,452 „

Im erkalteten Alkohol bleibt eine krystallisirbare Substanz gelöst, welche, wenn man über Moor, sei derselbe verwittert oder nicht, Wasser abdestillirt, mit den Wasserdämpfen übergeht, den Retortenhals mit dünnen, weissen Blättchen überzieht und das überdestillirte Wasser mit einer dünnen, weissen Kruste bedeckt. Dieser Stoff bildet unter dem Mikroskop äusserst dünne, rhombische Tafeln, deren spitze Winkel einigen mikrogoniometrischen Messungen zufolge = $67^{\circ}25'$ sind. In Aether ist dieser Stoff leichter als in Alkohol löslich. Eine Elementaranalyse dieses Stoffs war leider wegen unzureichenden Materials nicht möglich. Dieser Körper gehört also wohl dem Genus von Stoffen an, welche man mit dem allgemeinen Namen Braunkohlenkampher belegt hat, und welche sich unter den Namen Bergtalg, Schererit, Naphthein, Ozokerit, Hatchetin u. s. w. fossil finden.

Vergleichen wir nun die in obigen Analysen für das Kaliextract erhaltenen Zahlen, so tritt in dieser Beziehung der Einfluss der Verwitterung auf das Evidenteste hervor. Schon in der weniger verwitterten Moorerde No. II. ist fast um die Hälfte weniger Humussäure (wie wir den nur in Kali löslichen, organischen Theil der Moorerden nennen wollen) enthalten, als in No. I., noch weit weniger wurde in No. III. gefunden; es hat sich also während der Verwitterung ein grosser Theil solcher Humussäure in die löslichere Quellsäure umgewandelt. Die Differenz der oben verzeichneten Zahlen für das Kaliextract wird aber noch dadurch erheblicher, dass in No. II. und III. mit der Humussäure mehr oder minder grosse Mengen von Schwefel gelöst worden sind. Darf ich Bestimmungen des Schwefels in anderweit aus jenen drei Moorproben erhaltenen Kaliextracten den obigen Zahlen zu Grunde legen, so würde nach Abzug des Schwefels (der hier durch Be-

handlung des trocknen Kaliextracts mit Salpeter u. s. w. bestimmt wurde) in No. II. nur 7,934 p. C. und in No. III. nur 3,913 p. C. Humussäure enthalten gewesen sein. Es ist aber ausserdem noch in Erwägung zu ziehen, dass No. I. zufällig weit reicher an Sand und unaufgeschlossenen Fossilien gefunden wurde, wodurch natürlich in 100 Th. für No. I. der Gehalt an Humussäure noch geringer erscheint, als er in den an Sand u. dgl. viel ärmeren No. II. und III. wirklich ist.

Was nun die salzsauren Extracte betrifft, so finden wir bei der Vergleichung der Zahlen obiger Zusammensetzung (S. 467) verhältnissmässig nicht unbedeutende Unterschiede; No. I. hat indessen weniger Stoffe an Salzsäure abgegeben als No. II., dagegen wieder weit mehr als No. III. (No. I. = 15,614, No. II. = 24,368 und No. III. = 3,549 p. C.). Der Grund dieser für den ersten Blick auffallenden Differenz dürfte wohl in folgenden Verhältnissen begründet sein: in No. I. sind bei weitem weniger durch Salzsäure zersetzbare Fossilien und Schwefeleisen enthalten, als in No. II.; ersteres enthält das durch Salzsäure nicht zersetzbare Schwefeleisen grossentheils unverändert; daher wurde auch hier nur eine höchst geringe Schwefelwasserstoffentwicklung wahrgenommen; neben organischer Materie und etwas Eisenoxyd enthielt dieses salzsaure Extract hauptsächlich Kalk, Talk- und Alaunerde, aber keine Schwefelsäure. In No. II. ist durch den Verwitterungsprocess schon ein grosser Theil des Doppelschwefeleisens zerlegt worden; wir sahen daher mehr Schwefelwasserstoff auf Salzsäurezusatz entwickelt werden, dabei aber eine weit bedeutendere Menge von Eisenoxyd in Lösung übergehen, als sich nach der Schwefelwasserstoffentwicklung erwarten liess; auch fanden wir durch Kaliumeisencyanid verhältnissmässig wenig Eisenchlorür in Lösung; es musste also in dem in Wasser unlöslichen Theile neben Schwefeleisen eine erhebliche Menge Eisenoxyd enthalten gewesen sein, was sich auch aus dem Schwefelsäuregehalte dieser salzsauren Lösung schliessen liess (während, wie schon erwähnt, in dem salzsauren Auszuge weder von I. noch von III. eine Spur Schwefelsäure nachgewiesen wurde). Die

Menge des salzsauren Auszugs No. III. ist deswegen so gering, weil hier fast alles Schwefeleisen zersetzt und so viel freie Schwefelsäure gebildet worden ist, dass dadurch das meiste Einfachschwefeleisen zerlegt und alles Eisenoxydhydrat gelöst worden ist, so wie auch die von den zersetzten Mineralien herrührende Alaunerde. Wir glauben daher gerade in diesem Befunde eine Bestätigung der in dem Obigen bereits entwickelten Theorie der Verwitterung dieser Moorerde zu finden.

Die genauere Analyse für diese drei Salzsäureextracte ergab Folgendes: für No. I. = 15,614 p. C., für No. II. = 24,368 p. C. und für No. III. = 3,549 p. C.

	I.	II.	III.
Schwefelsäure	—	2,934	—
Eisenoxydul	3,405	4,006	—
Eisenoxyd	1,010	11,345	2,041
Alaunerde	3,514	2,400	0,184
Kalk	3,183	0,214	—
Talkerde	1,444	0,137	—
Kali u. Natron	Spuren	Spuren	Spuren
Kieselsäure	0,162	0,173	0,097
Phosphorsäure	0,778	0,804	0,602
Organ. Materie	0,814	2,046	0,613
	14,310	23,659	3,537

Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass die Summen der durch die Analyse gefundenen löslichen Bestandtheile des Salzsäureextracts bei No. I. und II. mit den oben für die Gesamtmenge dieses Extracts gefundenen Zahlen (berechnet aus dem Gewichtsverluste, welchen die Objecte nach der Extraction mit Salzsäure erlitten hatten) deshalb so wenig übereinstimmt, weil das Eisen in der Lösung als Oxydul berechnet ist, während es im Moor als Sulphuret enthalten war.

Wollen wir auch in Bezug auf diese analytischen Ergebnisse eine Zusammenstellung der Verbindungen wagen, so würde sich etwa Folgendes berechnen lassen:

	I.	II.	III.
Einfachschwefeleisen	4,024	4,734	—
Basisch-schwefels. Eisen- oxyd $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3$	—	11,736	—
Phosphorsaur. Eisenoxyd ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{PO}_5$)	1,342	1,405	1,052
Eisenoxyd	0,446	—	1,591
Alaunerde	3,514	2,400	0,184
Kalk	3,183	0,214}	Spuren
Talkerde	1,444	0,137}	
Kali und Natron	Spuren		
Kieselsäure	0,162	0,173	0,097
Organische Materie	0,814	2,046	0,613

Die Rückstände der verschiedenen Moorerden, welche von den angewendeten Menstruis ungelöst gelassen werden, bestehen theils aus noch nicht in Humus verwandelten Pflanzenresten, theils aus Sand und unaufgeschlossenen Mineralien. Jedenfalls zufällig ist es, dass die drei Arten oben (S. 467) untersuchter Moorproben fast gleiche Mengen unzersetzter Pflanzenreste (No. I. = 44,180 p. C., No. II. = 42,954 p. C. und No. III. = 40,422 p. C.) enthalten. Neben den übrigen Differenzen der Moorerden verschiedenen Verwitterungsgrades können diese geringen Unterschiede kaum dazu berechtigen, die geringe Abnahme in II. und III. der Verwitterung zuzurechnen. Es dürfte also fast scheinen, als ob die Verwitterung, d. h. die allmähliche Oxydation an der Atmosphäre, auf die noch unzersetzten Pflanzenreste keinen Einfluss ausübt, so gross auch die Einwirkung derselben auf die bereits in Humus verwandelten Substanzen gefunden wurde. Die Humusbildung ist ja auch bekanntlich ein Fäulnisprozess, der nur unter Wasser und bei kärglichem Luftzutritt von Statten geht.

Wie intensiv dagegen der Verwitterungsprozess auf die unaufgeschlossenen Mineralien einwirkt, sehen wir wiederum recht deutlich aus dem Vergleiche der in den erwähnten Lösungsmitteln unlöslichen Mineralstoffe (No. I. enthält = 29,981 p. C., No. II. = 13,729 p. C. und No. III. = 5,280 p. C.).

Ehe ich diesen Gegenstand verlasse, kann ich nicht umhin, noch einmal davor zu warnen, aus Einzelanalysen solcher Objecte, wie die Moorerden sind, sogleich Schlüsse

ziehen zu wollen. Deshalb seien noch folgende Beispiele aus den schon erwähnten Untersuchungen angeführt; diese betreffen 3 Proben derselben vollständig verwitterten Moorerde No. III., welche zunächst mit Wasser, dann mit Salzsäure ausgelaugt und deren Rückstände endlich verbrannt wurden.

	a.	b.	c.
In Wasser lösliche Stoffe	26,520	18,504	45,841
In Salzsäure lösliche Stoffe	24,911	22,474	5,280
Unlösliche organische Stoffe	46,560	56,809	46,908
Unlös. anorganische Stoffe	2,009	2,213	1,971

Ogleich hier die Mengen der in Wasser löslichen Stoffe so ausserordentlich differiren, so wie zum Theil auch die in Salzsäure löslichen, so bleibt doch fast genau dieselbe Menge an unaufgeschlossenen Fossilien bei allen 3 Proben von No. III. zurück.

Nach den hier eingeschlagenen analytischen Wegen blieben die Bestimmungen des in den Moorproben enthaltenen freien Schwefels immerhin unsicher; denn sie wurden theils durch Oxydation des Alkoholextracts, theils des Kali-extracts mittelst Salpeter und kohlensaurem Natron ermittelt; auch die Extraction mit Schwefelkohlenstoff gab aus schon oben erwähnten Gründen kein genaues Resultat. Daher wurde von jeder Art Moorerde eine Probe mit salzsäurehaltigem Wasser und dann so lange mit Wasser behandelt, als dieses noch etwas aufnahm; eine andere Probe (beide Proben waren vorher sorgfältig zusammengerieben worden, so dass man in ihnen eine gleiche Constitution voraussetzen durfte) ward mit kohlensaurem Natron und Salpeter verbrannt und die gebildete Schwefelsäure bestimmt; zog man nun die in der ersten Probe erhaltene Schwefelsäure von der in der letzten gewonnen ab, so war der Rest die Schwefelsäure, welche dem freien, oder mit Eisen zu Doppelschwefeleisen, oder Achtsiebenschwefeleisen (Magnetkies Fe_3S_4) verbundenen Schwefel äquivalent ist.

	I.	II.	III.
Nicht oxydirter Schwefel	10,914 p. C.	7,112 p. C.	3,974 p. C.

Aus obigen Untersuchungen geht aber hervor, dass die 10,914 p. C. Schwefel von No. I fast' vollständig an

Eisen gebunden sind und zwar theils als Doppelschwefeleisen, theils wahrscheinlich als Magnetkies; in No. II., wo schon ein erheblicher Theil des Schwefeleisens oxydirt ist, repräsentiren jene 7,112 p. C. theils den freien, mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff extrahirbaren Schwefel, theils den noch an Eisen gebundenen. In No. III. haben wir neben Sulphaten fast nur freien Schwefel gefunden; wurde nämlich der mit Wasser vollständig ausgelaugte Rückstand noch mit Schwefelkohlenstoff und endlich mit Alkohol ausgekocht, so fanden sich nach Verbrennung des betreffenden Rückstandes durch Salpeter und Soda nur Spuren gebildeter Schwefelsäure.

Ausser den bisher besprochenen Bestandtheilen der Moorerde finden sich in derselben auch noch flüchtige organische Säuren, welche beim Destilliren der Moorerde mit Wasser neben der oben erwähnten krystallinischen, kampherähnlichen Substanz übergehen. Auch an der Entstehung dieser Stoffe ist der Verwitterungsprocess von wesentlichem Einflusse; in No. I., d. h. also der frisch ausgegrabenen Moorerde, konnten nicht einmal Spuren nachgewiesen werden; in No. II. waren ihre Mengen so gering, dass wenigstens das vorliegende Material nur zu einer qualitativen Bestimmung ausreichte; No. III. enthielt dagegen so viel, dass selbst quantitative Bestimmungen ausführbar waren.

Um die fraglichen Säuren zu gewinnen, wurde entweder die Moorerde mit Wasser angerührt, letzteres abdestillirt, und diese Operation so oft wiederholt, als das Uebergehende noch Lakmus röthete, oder die fein pulverisirte Moorerde wurde mit verdünnter Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, die filtrirte Lösung stark concentrirt, das schwefelsaure Kali zum grossen Theil durch Krystallisation ausgeschieden, die Mutterlauge im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und dem alkalischen Extracte in einer Retorte allmählich Schwefelsäure zugesetzt und erwärmt. Die wässrigen Destillate wurden entweder mit Bleioxyd (durch kohlen-saures Bleioxyd) oder mit Baryt gesättigt. War kohlen-saures Bleioxyd angewendet worden, so wurden die

löslichen, von überschüssigem kohlensauren Bleioxyd abfiltrirten Salze zunächst zur Trockniss verdunstet und mit Alkohol behandelt, wodurch ein grosser Theil der Bleisalze aufgelöst wurde; der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde in Wasser gelöst und wiederholt umkrystallisirt. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und erwärmt entwickelte die Substanz den deutlichsten Geruch nach Ameisensäure; ihre wässrige Lösung schied beim Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber aus; eben so wurde von der freien Säure Quecksilberoxyd beim Erwärmen reducirt. Das lufttrockne Salz verlor im Luftbade bei 100° nur 0,613 p. C. Wasser, was also wohl nur als hygroskopisches Wasser zu betrachten sein dürfte.

0,2042 Grm. des trocknen Salzes lieferten mit verdünnter Schwefelsäure und Spiritus behandelt = 0,2077 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, welche = 0,1528 Grm. Bleioxyd entsprechen. Es kann sonach kein Zweifel sein, dass die vorliegende Säure wirklich *Ameisensäure* war; denn:

In 100 Th. berechnet.			
Bleioxyd	= 0,1528 Grm.	74,829	75,118
Ameisensäure	= 0,0514 „	25,171	24,882

Der in Alkohol lösliche Theil der Bleisalze schied sich bei allmählicher Verdunstung in kleinen weissen, prismatischen, zum Theil sternförmig gruppirten Nadeln aus; die mehr isolirten Nadeln oder dünnen Blättchen lösten sich leicht in Wasser, wogegen der sternförmig gruppirte Theil in Wasser sehr schwer löslich war. Der in Wasser leicht lösliche Theil wurde mehrmals umkrystallisirt; die Krystalle entwickelten dann mit Schwefelsäure einen deutlichen Essigsäuregeruch; ihre Lösung wurde durch neutrales Eisenchlorid intensiv roth gefärbt; ward die Lösung des Bleisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so schwebten allmählich fettglänzende Schüppchen zu Boden: zwei die *Essigsäure* wohl charakterisirende Reactionen. Auch hier bestätigte die quantitative Analyse die Gegenwart der Essigsäure. 0,157 Grm. des bei 110° getrockneten Bleisalzes lieferten mit Schwefelsäure und Spiritus behandelt =

0,1498 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend =
0,1103 Grm. Bleioxyd.

Bleioxyd	=	0,1103	70,255	68,654
Essigsäure	=	0,0467	29,745	31,346

Das Plus von Bleioxyd, welches hier gefunden wurde, rührt wohl weniger von beigemengtem basisch-essigsäuren Bleioxyd her, als von einer Beimengung des erwähnten schwer löslichen krystallinischen Bleisalzes.

Das in Alkohol lösliche, aber selbst in heissem Wasser schwer lösliche Bleisalz, welches in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, konnte leider bis jetzt nicht näher untersucht werden, da ihm namentlich immer etwas der oben erwähnten kampher- oder paraffinähnlichen Substanz anhaftet; deshalb liess sich auch die Sättigungscapacität dieser Säure nicht mit Bestimmtheit ermitteln. Wurde z. B. die Säure an Baryt gebunden, so zeigte sich die Zusammensetzung des in Nadeln krystallisirten Barytsalzes bei 110° getrocknet wie folgt:

Baryt	0,563	49,560
Säure	0,573	50,440
	<u>1,136</u>	<u>100,00</u>

Sättigungscapacität = 10,27,

bei einer aus einer andern Destillation dargestellten Probe aber:

Baryt	0,176	56,490
Säure	0,136	43,510
	<u>0,312</u>	<u>100,000</u>

Sättigungscapacität = 13,556.

Nach dem Wiederauflösen und beim Verdunsten dieser Barytsalze schieden sich stets blassgelbe Häutchen auf der Oberfläche ab. Mit mehr Material hoffe ich später noch die Natur dieser Säure näher zu erforschen. Dies gilt auch von der Existenz der *Bernsteinsäure* in der Moorerde, von der ich bis jetzt nur mikroskopische Krystalle zu erhalten vermochte. Die mikroskopischen Formen der betreffenden Krystalle, so wie ihr chemisches Verhalten, so weit dasselbe studirt werden konnte, stimmten mit den bekannten Eigenschaften der Bernsteinsäure überein. Jene Krystalle wurden theils aus den unlöslichen Bleisalzen, theils aus dem Niederschlage, welchen das ursprüngliche

wässrige Destillat nach Zusatz von Eisenchlorid und Neutralisation mit Ammoniak gab, nach bekannten Methoden erhalten.

Um einen etwaigen Gehalt an unverändertem Fett in der Moorerde nachzuweisen, ward solche vollständig getrocknet und mit Aether wiederholt ausgewaschen; nachdem der Aether der Lösung verdunstet und der schmierige Rückstand im Luftbade zur Entfernung der flüchtigen Substanzen auf 108° C. erhitzt worden war, ward er mit Aetzkali gekocht, die Lösung filtrirt, abgedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Die alkoholische Seifenlösung hinterliess einen Rückstand, der grösstentheils aus langen, prismatischen Krystallen bestand und einer gelbbraunen, die Krystalle umhüllenden, schmierigen Masse. Diese Seifen wurden nun in Wasser gelöst und mittelst Weinsäure zersetzt; hierbei schieden sich die Fettsäuren auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus; ein besonderer Geruch entwickelte sich aber dabei nicht. Die ausgeschiedenen Fettsäuren wurden von Aether aufgenommen und dieser der Selbstverdunstung überlassen. Aus dieser Lösung setzten sich theils ölige Tropfen ab, theils platte, schwertförmige, kolben- und fassförmige Krystalle, wie sie die *Stearinsäure* zu bilden pflegt. Von Margarinsäurekrystallen war dagegen keine Spur aufzufinden; dass die ölig-schmierige Masse wenigstens zum Theil aus gewöhnlicher *Oelsäure* bestand, wurde dadurch nachgewiesen, dass eine der trocknen Destillation unterworfenen Probe nach dem Aufkochen des Destillats mit Wasser bei einigem Concentriren und nachmaligem Erkalten einzelne perlmutterglänzende Schüppchen ausschied, welche sich unter dem Mikroskop als die für die Fettsäure (Brenzölsäure) so charakteristischen, durchsichtigen Blättergruppen darstellten.

Um nun noch eine ungefähre Uebersicht über die Menge der in der vollständig verwiterten Moorerde enthaltenen flüchtigen Säuren zu gewinnen, führe ich folgende 2 Bestimmungen an: 30,202 Grm. lufttrockner Moorerde No. III., welche nach besonderer Bestimmung = 25,240 Grm. trockner nicht flüchtiger Substanz enthielt, wurden mit Wasser angerührt und so oft Wasser über denselben ab-

destillirt, als die übergehende Flüssigkeit noch Lakmus röthete; das opalisirende, zum Theil mit einer Haut jener kampherähnlichen Substanz bedeckte Destillat ward filtrirt, die opalisirende Flüssigkeit mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt und dann Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet zur Entfernung des überschüssigen Baryts; mit dem Baryt fiel nur ein geringer Theil organischer Substanz nieder; die hiervon und von dem kohlen-sauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit ward zur Trockenheit im Wasserbade verdunstet und im Luftbade bei 110° getrocknet. Die rückständigen löslichen Barytsalze wogen = 0,935 Grm., worin 0,585 Grm. Baryt und demnach 0,350 Grm. wasserfreier, oder (berechnet man aus dem Baryt das den Säuren zugehörige Wasseratom) 0,419 Grm. Säurehydrate gefunden wurden. Demnach würden 100 Theile wohlausgetrockneter, vollkommen verwitterter Moorerde No. III. = 1,660 Th. flüchtiger Säuren (mit dem ihnen zugehörigen basischen Wasser) enthalten.

Derselbe Versuch wurde mit 13,451 Grm. als völlig trocken berechneter Moorerde No. III. wiederholt und dabei 0,561 Grm. Barytsalze gewonnen, in denen sich 0,348 Grm. Baryt und demnach 0,213 Grm. wasserfreie flüchtige Säuren befanden. Die Uebereinstimmung der Zusammensetzung der beiden Proben gesammelter Barytsalze ist auffallend, denn:

Baryt	0,585 Grm. = 62,567	0,348 Grm. = 62,0
Wasserfreie Säure	0,350 „ = 37,433	0,213 „ = 38,0
	0,935 Grm. = 100,000	0,561 Grm. = 100,0

In der zweiten Probe würden demnach 0,254 Grm. Säurehydrate, oder in 100 Th. trockner Substanz = 1,889 Th. enthalten gewesen sein.

Um nun noch die Ameisensäure einigermaassen quantitativ zu bestimmen, wurden 48,564 Grm. lufttrockner (trocken berechnet = 40,601 Grm.) Moorerde No. III. so lange mit Wasser ausgelaugt, als die ablaufende Flüssigkeit noch sauer reagirte. Die Lösung ward mit kohlen-saurem Kali versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand, der Niederschlag ausgesüsst und die gesammelten

Flüssigkeiten verdunstet; der Rückstand mit Alkohol extrahirt; das alkoholische, salinische Extract in eine Retorte mit Wasser gebracht, Phosphorsäure zugesetzt und destillirt. Das Destillat ward mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt, die löslichen Bleisalze abfiltrirt, zur Trockenheit verdunstet und mit Alkohol extrahirt; in Alkohol ungelöst blieben 0,562 Grm. Bleisalz, welches nach besonderer Analyse 0,422 Grm. Bleioxyd und 0,140 Grm. wasserfreie Ameisensäure enthielt; demnach waren in der angewendeten Moorerde = 0,174 Ameisensäurehydrat, oder in 100 Th. völlig trockner Erde = 0,428 Th. *wasserhaltige Ameisensäure* enthalten.

Wenn dem Arzte vielleicht durch die hier nachgewiesene Gegenwart von Ameisensäure in den zu Marienbad gebräuchlichen Moorbädern ein neues Interesse für diese Heilmittel erregt wird, so wird es dem Chemiker durchaus nicht auffallend erscheinen, dass durch den Verwitterungsprocess sich in der Moorerde Ameisensäure erzeugt. Wissen wir doch, wie leicht sich aus den Kohlenhydraten (Stärkemehl, Cellulose u. s. w.) durch Einwirkung von Schwefelsäure, namentlich bei gleichzeitiger Gegenwart Sauerstoff leicht abgebender Körper, wie Manganhyperoxyd, Eisenoxyd u. s. w., Ameisensäure hervorbildet. Da wir in den Pflanzenüberresten des Moorlagers auch Residuen von Coniferen erkannt haben (s. oben S. 460), so möchte man sich wohl auch an die Beobachtung von Redtenbacher erinnern, dass in verwesenden Fichtennadeln sich Ameisensäure erzeugt, und dass man z. B. in Wachholderbeeren erhebliche Mengen dieser Säure nachgewiesen hat. Wir haben also der Quellen der Ameisensäure im Moore so viele, dass es keiner weitem Discussion über deren Ursprung bedarf. Nur möchte so viel feststehen, dass, da frisch ausgestochener Moor kaum Spuren davon wahrnehmen lässt, wohl der grösste Theil der Ameisensäure erst durch den Verwitterungsprocess selbst erzeugt wird.

Ich unterlasse es nun absichtlich, hier eine allgemeine Zusammenstellung der analytischen Ergebnisse beizufügen, weil ich dieselbe theils für durchaus unzuverlässig, theils für völlig überflüssig halte. Dass eine solche unzuverlässig

sein würde, geht deutlich genug aus den von mir mit einer und derselben Art von Moorerde angestellten Versuchsreihen hervor; muss denn nicht jede solche Zusammenstellung rein willkürlich erscheinen, wenn wir, wie oben erwähnt, ein Mal in Moorerde III. 18,5 p. C., ein anderes Mal 61,9 p. C. löslicher Bestandtheile auszuziehen vermögen? Wollte man trotzdem eine solche Zusammenstellung versuchen, so fielen die Berechnungen um so unsicherer aus, je weniger oft dasselbe Object analysirt, oder dieselbe Materie bestimmt wurde, oder man könnte nach besonderer Liebhaberei bald den einen, bald den andern Stoff in grösserer Menge auftreten lassen. Ueberflüssig ist aber eine solche Zusammenstellung, da es für den therapeutischen Werth der Moorbäder (wie wir weiter unten genauer nachweisen werden) durchaus bedeutungslos ist, ob in dem Moore 10 oder 20 oder 30 p. C. Eisenverbindungen enthalten sind. Aus der Kenntniss der Schwankungen in den einzelnen Bestandtheilen, wie sie oben angegeben sind, lässt sich ein viel richtigeres Bild von der Constitution der Moorerde erzeugen, als durch ein auf 1000 Th. mit 4 Decimalen berechnetes Schema.

Da wir die Resultate des Verwitterungsprocesses bereits bei den einzelnen Bestandtheilen der verschiedenen analysirten Moorerden besprochen haben, so bedarf es noch kaum einer allgemeineren Betrachtung der Folgen dieses Processes. Der wesentlichste und generellste Erfolg der Verwitterung war der, dass aus unlöslichen mineralischen wie organischen Substanzen lösliche Stoffe, und dass unter den organischen auch gewisse flüchtige Säuren erzeugt werden. Ihren therapeutischen Werth erhalten die Moorbäder zweifelsohne erst durch den Verwitterungsprocess; denn wenn auch wohl nicht in Abrede zu stellen ist, dass sie einen Theil ihrer Wirkung dem mechanischen Hautreize verdanken, den die Wurzelstücken und andere unlösliche Moleküle derselben ausüben: so würden sie doch nicht so ganz von Sandbädern (wie sie z. B. auf Ischia gebräuchlich sind) oder Bädern in gemeinem Moor verschiedene Wirkungen äussern, wären nicht gleichzeitig ihre chemischen Bestandtheile heilkräftig.

Man hat hier und da den Gedanken gehegt, die Phosphorsäure, welche sich im Moor an Eisenoxyd gebunden, oft in starken Anflügen als Vivianit vorfindet, besitze trotz der Unlöslichkeit ihrer Verbindung eine erhebliche Wirksamkeit, da sie bekanntlich in der thierischen Stoffmetamorphose sonst eine so wichtige Rolle spielt. Allein die Idee, das unlösliche Eisenphosphat die menschliche Haut durchdringen und dann im Blute eine oder die andere Verrichtung ausüben zu lassen, bedarf wohl kaum erst einer Widerlegung; denn sie gehört demselben Aberglauben an, der noch vor wenigen Decennien wähnte, in Sümpfen könne sich aus Kohlenstoff und Wasserstoff Eisen oder Schwefelkies bilden, oder im thierischen Organismus könne sich Kupfer in Zink verwandeln u. dergl.

Dürfen wir nun vorläufig die Heilkraft eines Moorbades *im Allgemeinen* als proportional seinem Gehalte an löslichen Bestandtheilen annehmen, so würde sich zunächst im besondern Bezug auf den Marienbader Mineralmoor ergeben, dass, da im vollständig verwitterten Moor mehr als zehn Mal so viel lösliche Stoffe enthalten sind, als in dem gewöhnlich von der Halde zu Bädern entlehnten, dessen Wirkungskraft noch um das Zehnfache mittelst eines durchgreifenden Verwitterungsprocesses verstärkt werden könne. Oder: man würde, da schon jetzt die Moorbäder so unzweifelhaft heilkräftig sind, nur den zehnten Theil der Menge von vollständig verwitterter Moorerde zu einem Bade zu verwenden haben, den man jetzt zu verbrauchen pflegt. Abgesehen von mancherlei technischen Vortheilen, welche die möglichst vollständigste Verwitterung des Mineralmoors für die Anstellung der Bäder mit sich führen würde, dürfte die Anwendung vollständig verwitterten Moors noch den grossen Vortheil haben, dass es, indem man die zu einem Bade gebrauchte Menge solcher Moorerde beliebig verändern kann, ganz in die Hand des Arztes gegeben ist, die Dosis des wirksamen Mittels zu vermindern oder zu erhöhen; ja für manche höchst sensible Personen, denen die Moorbäder in ihrer jetzigen Form zu viel Aufregung verursachen, obgleich sie sonst ihnen sehr wohlthätig sein würden, können dann noch Moorbäder von

kleinern Dosen völlig verwitterten Moores mit Nutzen gebraucht werden. Auch würde man dann, wenn man die Gabe ganz in der Gewalt hat, sich z. B. nicht mehr so darüber zu erhitzen Ursache haben, ob jener Moor etwas mehr Eisenverbindungen enthält, als der andere; ein Streitpunkt, der uns überhaupt ziemlich überflüssig dünkt; denn man kann doch unmöglich auf die Stahl- und Eisenmoorbäder die Bauernregel anwenden wollen: viel hilft viel.

Man liebt es heutzutage, sich in der Pharmakologie wie in den dieser näher verwandten Disciplinen auf den sogenannten physiologischen Standpunkt zu stellen; allein es schleicht sich hier oft genug eine Afterphysiologie ein, die im völligen Missverständniss gewisser physikalischer, chemischer und physiologischer Sätze oft gerade das Gegentheil von dem lehrt, was die Physiologie erwiesen hat. So beruhigt man sich nicht bloß dabei, die ärztliche Erfahrung geltend zu machen, dass eisenhaltige Bäder in den und den krankhaften Zuständen mit dem grössten Nutzen angewendet werden, sondern man erkühnt sich auch zu behaupten, „physiologische Versuche lehrten, dass lösliche Eisensalze durch die Haut aufgesogen würden.“ Die physiologischen Versuche lehren aber das directe Gegentheil. Wir bestreiten den Nutzen eisenhaltiger Bäder keineswegs, ja wir glauben sogar an *diese* ärztliche Erfahrung: allein von einer Aufsaugung des Eisens durch die unverletzte Epidermis weiss die heutige Physiologie noch nichts. Wir verweisen hier nur auf die beste Abhandlung über diesen Gegenstand, auf den Artikel „Haut“ von Krause in Rud. Wagner's Handwörterbuch der Physiologie (Bd. II.). Krause, einer der gewissenhaftesten und sorgfältigsten physiologischen Forscher, ist, nachdem er kritisch die bis dahin über die Resorption durch die Haut angestellten Versuche beleuchtet hatte, in Folge einer Menge scharfsinnig ausgeführter Experimente zu dem Schlusse gekommen, dass aus allen den von ihm mitgetheilten „Thatsachen unzweifelhaft hervorgeht, dass die Hornschicht der Epidermis Flüssigkeiten (und Lösungen) *im tropfbaren Zustande* weder durch sichtbare Poren, noch durch Imbibition, noch durch Diffusion (Endosmose und

Exosmose) hindurchgehen lässt — mit Ausnahme der wenigen Flüssigkeiten, welche eine chemisch auflösende Wirkung auf die Zellen oder wenigstens auf den Zusammenhang derselben ausüben“ (a. a. O. S. 156).

Am allerallgemeinsten wurde und wird noch angenommen, dass *Chlornatrium*, *Brom-* und *Jodnatrium* durch die Haut aufgesogen werden, da man sich ohne eine solche Aufsaugung die bekannte und erwiesene Wirkung der Sool- und Seebäder nicht zu erklären vermochte: allein da hat erst jüngst Beneke in einer sehr schönen Arbeit „über die Wirkung des Nordseebades“ (Göttingen 1855) — hauptsächlich S. 64 — durch die exactesten Versuche nachgewiesen, dass im Seebade „keine irgend erhebliche Menge Chlornatrium aufgesogen wird“, ja wahrscheinlich gar nichts aufgenommen wird; L. Lehmann (Archiv des Vereins f. gemeinschaftl. Arb. z. Förderung der wissenschaftl. Heilk. Bd. II. Hft. 1, S. 21 ff.) hat sogar mit ziemlicher Bestimmtheit erwiesen, dass im Bade selbst wenig Wasser aufgesogen wird. Auf die Aufsaugung flüchtiger Stoffe durch die Haut werden wir weiter unten zurückkommen; da solche Stoffe die Haut wirklich durchdringen und in die Säftemasse übergehen, so lag der Gedanke nahe, die Resorptionsfähigkeit des Jods durch die Haut mit der des Jodkaliums zu vergleichen. Ich habe daher theils an mir selbst solche Versuche angestellt, theils von meinen Schülern ausführen lassen: nachdem durch vorgängige Fussbäder (immer bis an die Knie reichend) die Haut möglichst erweicht und zu den Versuchen besonders vorbereitet worden war, wurden Fussbäder genommen von 6 Kilogr. Wasser, in welchem verschiedene Mengen Jod gelöst waren. Ich habe früher gefunden (s. mein Lehrb. d. physiol. Chem. Bd. II, S. 19, 2. Aufl.), dass Jod viel früher im Speichel nachweisbar ist, als im Urin, deshalb prüfte ich während des Gebrauchs eines Jodfussbades zu wiederholten Malen den Speichel des Badenden; es ergab sich durchschnittlich, dass, wenn in jenen 6 Kilogr. Wasser 1,5 Grm. Jod gelöst waren, in Zeit von 30 bis 40 Minuten Jod im Speichel nachweisbar war. Wurde dagegen eine solche Menge Jodkalium, welche 1,5 Grm. Jod enthielt,

d. h. also 1,885 Grm. zu dem Bade- verwendet, so war weder im Speichel noch im Harn nach kürzerer oder längerer Zeit eine Spur Jod nachzuweisen. Später wurden 2, 3 und 4 Grm. Jodkalium zu den Bädern verwendet, der ganze in den nächstfolgenden 24 Stunden gelassene Harn gesammelt; allein auch aus dem mit Salpetersäure oder Chlor behandelten Harnrückstände konnte weder durch Extraction mit Chloroform u. s. w., noch durch Stärkemehl oder Palladiumchlorür u. dgl. Jod erhalten werden. Zu ähnlichen negativen Resultaten gelangten wir mit Bädern, die grössere oder geringere Mengen gelbes Blutlaugensalz enthielten, welches innerlich selbst in kleinen Gaben genommen, so leicht nachweisbar im Harne ist.

Fragen wir nun aber speciell nach der Resorption der *Eisensalze* durch die Haut, so existiren in der Physiologie bereits exacte Versuche, dass eine solche Resorbirbarkeit *nicht* existirt. Krause (a. o. a. O.) hat Eisenchloridlösungen nie durch Hautstücke hindurchdringen sehen, an welchen die Epidermis noch unverletzt war; zu demselben negativen Resultate ist in neuester Zeit Quevenne gekommen, welcher Lösungen von milchsaurem Eisenoxyd, die noch mit Essigsäure angesäuert waren, durch menschliche Haut von reinem Wasser oder verdünnten Lösungen kohlenst. Natrons trennte (*Arch. de physiol.* Bouchardat. Paris 1854. Oct. p. 126—130). Ja das Eisen geht, selbst wenn es unter die Haut gebracht wird, so äusserst langsam und in geringer Menge in die Säftemasse über, dass einer der bedeutendsten französischen Physiologen, Claude Bernard, in Folge seiner Versuche selbst an der Resorbirbarkeit löslicher Eisenverbindungen durch den Darmkanal zweifelt (*Cours verbal de physiologie*, p. 17). Bernard injicirte einem Kaninchen eine gesättigte Lösung von 8 Grm. milchsaurem Eisenoxyd in das Unterhautbindegewebe des Halses und gleich darauf 8 Grm. einer 3 p. C. haltenden Lösung von Kaliumeisencyanür in das Unterhautbindegewebe des rechten Schenkels; nach $\frac{3}{4}$ so wie nach 10 Std. konnte nirgends eine Spur von Berlinerblau bemerkt werden, ausser an den Punkten des Halsbindegewebes, in welches die Eisenlösung unmittelbar eingedrungen war. Dieser

Versuch beweist wenigstens, dass die löslichsten Eisensalze selbst durch die für andere Substanzen sehr leicht permeablen Häute äusserst schwierig und langsam hindurchdringen. Man darf daher gewiss am allerwenigsten von der Epidermis erwarten, dass sie Eisensalze durch sich hindurchgehen lasse.

Da sich mit eisenhaltigen Bädern nicht so genaue und schlagende Versuche anstellen lassen, als mit Jod und Jodkalium, Kaliumeisencyanür u. s. w., insofern das Eisen zu lange im Organismus verweilt, weder in den Speichel noch in den Harn übergeht, in den festen Excrementen aber (mit denen es aus dem thierischen Organismus entfernt zu werden pflegt) wegen des steten von den Nahrungsmitteln herrührenden Eisengehalts nicht genau zu bestimmen ist, so wendete ich in Fussbädern zwei Salze anderer Metalle an, die zwar auch chemisch schwer nachweisbar gewesen sein würden, die aber, würden sie in kleinster Menge aus dem Bade aufgesogen worden sein, sehr bald bestimmte physiologische Erscheinungen hervorgerufen hätten. Man weiss, dass sowohl Brechweinstein als Kupfervitriol, in kleinen Gaben ins Blut gebracht, alsbald Erbrechen hervorrufen. Da ich mich vorher durch endosmotische Versuche überzeugt hatte, dass menschliche Haut, deren Epidermis unverletzt, kein Atom Brechweinstein oder Kupfervitriol hindurchdringen lässt, so gebrauchte ich selbst Fussbäder mit 3, 4 oder 6 Grm. Kupfervitriol und in gleichen Dosen Brechweinstein, hatte aber selbst nach zweistündigem Gebrauche der Fussbäder nicht die geringste Nausea, geschweige denn Erbrechen.

Diese physiologischen Versuche stehen also völlig im Einklang mit den Resultaten, zu denen die tüchtigsten neuern Forscher über diesen Gegenstand, Krause und Kürschner (R. Wagner's Handwörterb. d. Physiol. Bd. I S. 73 ff.) gelangt sind, d. h. nicht flüchtige lösliche, salinische Substanzen werden aus wässrigen Lösungen (in Bädern) nicht durch die Haut (bei unverletzter Epidermis) aufgenommen.

Dieses Endergebniss unserer Erfahrungen schliesst aber die Möglichkeit nicht aus, dass durch Druck, d. h.

durch starkes Einreiben eine kleinere Menge Salzsolution oder andere nicht flüchtige Substanzen in die Schweiss- und Talgdrüsen hineingetrieben werden können, und dass dort das lockere Epithelium eine partielle Resorption zulasse. Hierfür scheinen allerdings einige therapeutische Erfahrungen zu sprechen, eben so wie folgender von mir drei Mal mit gleichem Erfolge wiederholte Versuch. In die Haut am Halse wurde eine Salbe von 2 Grm. Jodkalium mit 16 Grm. Schweineschmalz und 8 Grm. grauer Quecksilbersalbe eingerieben; jedes Mal trat bei mir nach 5 bis 6 Stunden reichlichere Speichelabsonderung ein und ich vermochte zwar nicht unmittelbar durch Stärkemehl und Salpetersäure, wohl aber nach Verdunsten des Speichels, Behandeln des mit Salpetersäure versetzten Rückstandes mit Chloroform u. s. w. jedes Mal Jod nachzuweisen. Ein Experimentum crucis für die Ansicht, dass Salze durch Druck, d. h. durch Einreiben zur Resorption durch die Haut gebracht werden können, ist dieses freilich noch nicht; denn obgleich ich mein Jodkalium vor der Verarbeitung zu Salbe als frei von freiem Jod gefunden hatte, so kann und muss beinahe ein Theil des Jodkaliums durch die freie Säure des Schweisses oder die Fettsäure der nicht ganz frischen Quecksilbersalbe zersetzt und freies Jod gebildet worden sein, welches als flüchtige Substanz die Epidermis leicht durchdringt. Kurz die Aufnahme nicht flüchtiger Substanzen durch die Haut unter Vermittlung äussern Drucks wird immerhin sehr gering sein und muss erst noch durch anderweite Versuche constatirt werden.

Wir behaupten also keineswegs, dass das Eisen in den Bädern und in den Moorbädern insbesondere ohne allen Einfluss auf gewisse krankhafte Zustände sei, indem auch ohne Resorption gewisse Wirkungen noch denkbar sind: allein wenn Badeärzte behaupten, „*physiologische* Versuche hätten gelehrt, dass Lösungen von Eisensalzen im Bade vermöge der Aufsaugungskraft in das Innere des Körpers übergehen“, so müssen wir uns auf das bestimmteste dagegen erklären, da die heutige *Physiologie* kein einziges Beispiel eines exacten Versuches kennt, durch

welchen ein solcher Uebergang nachgewiesen wäre, und da fremde und unsere eigenen Versuche das directeste Gegentheil ergeben haben.

Was von dem Eisenvitriol der Moorbäder gilt, bezieht sich auch auf die andern *Sulphate*; wir vermögen daher auch nicht den feinen Distinctionen zu folgen, die man in Betreff der Wirkung des im Bade enthaltenen schwefelsauren Kalis und Natrons, des schwefelsauren Kalks, der schwefelsauren Alaunerde gemacht hat; ja jenes 1 pro Mille gewiss höchst unschuldiger Kieselsäure soll nach Aussage von Badeärzten „durch ihre feine Auflösung und einige Verschmelzung mit den übrigen Bestandtheilen die Wirksamkeit der ganzen Moorbadmischung erhöhen“.

So soll auch das bei $+50^{\circ}$ noch starre, nur zu 1 p. C. im trocknen Moor, im Bade aber kaum zu 0,1 pro Mille enthaltene *Wachs* „erweichend, einhüllend und erschlaffend“ wirken, während die 10 bis 15 und 20 p. C. schwefelsaure Thonerde und Eisenoxyds durch ihre *adstringirende* Wirkung das Moorbad zu einem der trefflichsten Heilmittel machen.

Hauptsächlich sollen aber die *Humusstoffe* „durch ihre einhüllende Eigenschaft den allzuheftigen Eingriff der Salze des Moors mässigen, ohne deren Heilwirkung zu beeinträchtigen“. Man lässt also hier der Natur ein Verfahren einschlagen, welches man in ganz analoger Weise von Menschen ausgeführt missbilligen würde; denn was würde man von einem Arzte sagen, der das Elixirium acidum Halleri verordnete, und zur Milderung der Wirkung desselben Zusatz von Aetzkali verordnete, oder von dem Richter, der 30 Stück Stockhiebe zuerkannte, zur Milderung derselben aber ein Brett oder ein gepolstertes Kissen zwischen Stock und leidenden Theil anbringen liesse? Wäre in dem einen oder andern Falle eine Wirkung noch wahrnehmbar, so würde sie durch das Kalihydrat oder das Polster sicherlich „beeinträchtigt“ sein. Freilich ist jenes die gewöhnliche Logik in der Pharmakologie.

Dass die gasigen Bestandtheile der Moorerde von erheblichem Einflusse auf die Wirksamkeit der Moorbäder seien, lässt sich nicht wohl annehmen; denn was zunächst den *Schwefelwasserstoff* betrifft, so wird solcher zwar beim

Kochen des Moors mit Wasser in geringen Mengen entwickelt: allein die Menge dieses Gases in den gewöhnlichen Moorbädern ist so gering, dass man sie nicht einmal durch das schärfste Reagens, nämlich durch das Geruchsorgan, zu erkennen pflegt. Auf die Wirkung der *Kohlensäure* darf man aber wohl in Bädern, die eine Temperatur von 30 bis 40° C. haben und noch überdies, wie die Moorbäder, wegen ihres Gehalts an festen Theilen leicht zur Entwicklung der Gase Veranlassung geben, gewiss nie viel rechnen. Derjenige, welcher einigermaassen vertraut ist mit den von Saussüre, Henry, Dalton und neuerdings von Bunsen (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIII, S. 1—50) ausgeführten Versuchen, wird wissen, wie gering der Absorptionscoefficient der Kohlensäure für reines Wasser bei höherer Temperatur ist; schon durch Saussüre wissen wir aber, dass jener Absorptionscoefficient noch sehr herabgedrückt wird, wenn viel Salze in Wasser gelöst sind. Ist aber die Menge der Kohlensäure im Moorbade an sich gering, so lässt sich noch viel weniger deren Wirkung im Moorbade deuten. Ueber die Wirkung der Kohlensäurebäder ist zwar schon ziemlich viel geschrieben worden: allein zu recht bestimmten Indikationen derselben scheint man noch keineswegs gekommen zu sein; an wirklich physiologischen Versuchen über die Einwirkung der Kohlensäure auf die Haut und einzelne Partien derselben fehlt es noch gänzlich; erst in einer der letzten Sitzungen der Pariser Akademie hat Boussingault (*Compt. rend. T. XL, p. 1006 ff.*) auf die Einwirkung des Kohlensäuregases auf die Haut aufmerksam gemacht, dabei aber auffallender Weise der wahrnehmbarsten Einwirkung, nämlich des ausserordentlich gesteigerten Wärmegefühls in der Scrotalhaut, nicht Erwähnung gethan.

Haben wir nun also von den Hauptbestandtheilen, und zwar den bis jetzt bekannten Constituentien der Moorbäder nachgewiesen, dass es wenigstens vorschnell sein würde, wenn man ihre Wirkung von einer Absorption durch die Haut ableitete: so müssen wir dagegen den von uns in der verwitterten Moorerde entdeckten flüchtigen Stoffen die Eigenschaft beimessen, wesentlich zur therapeutischen

Wirkung genannter Bäder beizutragen. Es ist nämlich nicht bloß durch sehr gute und bekannte ärztliche Erfahrungen, sondern auch durch physikalisch-physiologische Versuche constatirt, daß für flüchtige und in Dampfform übergehende Stoffe die Epidermis permeabel ist; wir verweisen hier nur kurz auf die vortreffliche Abhandlung Krause's über die „Haut“ (in R. Wagner's Handwörterb. Bd. II.). Unter den flüchtigen Substanzen, die wir in der verwitterten Moorerde fanden, steht die *Ameisensäure* obenan, ein Stoff, der schon seit alten Zeiten in der Medicin als äusserliches Mittel gegen viele der Zufälle angewendet worden ist, gegen welche heute die Moorbäder empfohlen werden. Wie fast alle Arzneimittel, so ist auch die Ameisensäure in der Gunst der Aerzte bald mehr gestiegen, bald so gesunken, dass sie fast in Vergessenheit gekommen ist. In neuester Zeit haben sie die Aerzte fast unbewusst wieder in Gebrauch gezogen, indem sie die Fichtennadeln oder das Waldwollextract zu Bädern verwendeten. Wir erkönnen uns deshalb noch nicht, diese Art Bäder mit den Mineralmoorbädern in eine Reihe zu stellen: allein vielleicht ist der Gedanke nicht ganz inept, Waldwollextractbäder als vorbereitende für Mineralmoorbäder in gewissen Fällen anzuwenden. Dass auch die andern flüchtigen Säuren und die kampherähnliche Substanz des Mineralmoors ebenfalls der Resorption durch die Haut anheimfallen und innerhalb des Organismus gewisse Wirkungen ausüben, steht nach allen vorliegenden physiologischen Thatsachen nicht zu bezweifeln. Wenn wir aber trotz des immerhin geringen Gehalts des verwitterten Moors an flüchtigen Bestandtheilen diesen doch eine der Hauptwirkungen der Moorbäder zuschreiben: so darf das nicht wohl so sehr Wunder nehmen, da wir wissen, in welcher geringen Mengen flüchtige Substanzen überhaupt schon im Blute und im Nervensysteme auffallende Wirkungen hervorbringen; wir denken hier weniger an Cantharidin und dergl., als vielmehr an solche, die sich in chemischer Hinsicht sonst sehr indifferent zeigen, wie Aether, Alkohol, Kampher und viele ätherische Oele.

Zum Schlusse kann ich nicht unerwähnt lassen, dass

es von unserem Gesichtspunkte aus ein sehr thörichtes Unternehmen ist, wenn man, wie an manchen Orten geschieht, in gewöhnlichen Schlamm oder Moor ein beliebiges Mineralwasser leitet und damit einen Mineralmoor hergestellt zu haben wähnt. Wir haben gesehen, dass erst der Verwitterungsprocess den schwefelkieshaltigen Mineralmoor zur Heilerde macht, und dass erst durch die Verwitterung die letzterwähnten flüchtigen und heilkräftigsten Substanzen (unter Vermittlung des Eisenoxydhydrats) erzeugt werden. Leitet man in einen Schlamm irgend welches Mineralwasser, so wird und muss das daraus bereitete Schlammbad auch seine Wirkung haben, aber gewiss nicht die, welche ein aus Marienbader verwitterter Moorerde bereitetes Bad besitzt.

Wenn wir an die oben mitgetheilten analytischen Ergebnisse einige kritische Betrachtungen über die Mittel, welche die Physiologie zur Erklärung der Wirkungsweise der aus verwittertem Mineralmoor bereiteten Bäder darbietet, anzuknüpfen uns erlaubten, so geschah dies nur, um auch in diesem Theile der Balneotherapie einen geringen Anstoss zu rationellerer Forschung zu geben, als bisher geschehen ist. Die neuere Pharmakologie hat bei allen ihren Irrungen sich doch auf eine physiologische Basis zu stellen gesucht und, sich aller frühern schöngeistigen Phrasen und romantischen Ideen entschlagend, den wahrhaft naturwissenschaftlichen Standpunkt möglichst festgehalten; während aber dort sich der exacten Forschung noch unzählige Uebelstände hemmend entgegenstellen, scheint es uns, als ob eine physiologische Untersuchung der Wirkungen der Bäder auf den thierischen Organismus unsern Kräften noch weit zugänglicher wäre, wie schon die schönen von L. Lehmann und Beneke gemachten Beobachtungen zur Genüge darthun. Eine physiologische Untersuchung des Einflusses der Bäder auf den thierischen Organismus wird das beste Mittel- und Verbindungsglied zwischen einer rationellen Diätetik und einer wahrhaft rationellen Pharmakologie bilden.