Ueber das Vorkommen des Cäsiums und Rubidiums in einem plutonischen Silicategesteine der preussischen Rheinprovinz;

von Dr. *Hugo Laspeyres* in Heidelberg.

Die beiden in den Jahren 1860 und 1861 entdeckten Alkalimetalle, das Cäsium und Rubidium, sind bis heute, also innerhalb vier Jahren aufgefunden worden in folgenden Stoffen :

I. Cäsium und Rubidium zusammen :

1. in der Soole und deren Mutterlauge der Saline Dürkheim in der Rheinpfalz durch Herrn Bunsen (Pogg. Ann. CXIII, 353 ff.) :

a) Die Soole enthält 0,0000209 pC. ClRb oder 0,0000161 pC. RbO und 0,0000165 pC. ClCs oder 0,0000138 pC. CsO.

b) Die Mutterlauge enthält 0,003849 pC. ClRb oder 0,002978 pC. RbO und 0,003030 pC. ClCs oder 0,002585 pC. CsO;

2. in der Soole und deren Mutterlauge der Saline Kissingen durch Herrn Bunsen (l. c.), nur in Spuren;

3. in der Soole und deren Mutterlauge der Saline Theodorshall an der Nahe (Bad Kreuznach) durch Herrn Bunsen (l. c.), in grossen, aber nicht näher bestimmten Spuren;

4. in der Ungemachquelle von Baden-Baden nach Herrn Bunsen (l. c.), nämlich 0,0013 pC. ClRb oder 0,0010 pC. RbO neben Spuren von CsCl;

5. im Quellwasser des Kochbrunnens in Wiesbaden in Spuren durch Herrn Bunsen (l. c.);

6. in dem neuen Sprudel von Soden in Spuren durch Herrn Bunsen (l. c.);

7. in dem Thermalwasser der Murquelle in Baden-Baden durch Herrn Bunsen (Pogg. Ann. CXIX, 1 ff.), nämlich 0,00001 pC. CsCl;

8. in einer Mutterlauge dieser Quelle nach Herrn Bixio (Pogg. Ann. CXIX, 1 ff.) :

0,00336 pC. RbCl oder 0,002596 pC. RbO,

0,00229 pC. CsCl oder 0,001917 pC. CsO ;

9. in der Soole und deren Mutterlauge der Saline Nauheim in der Wetterau; Herr Böttger giebt an (Journal für pract. Chemie von Werther u. Erdmann 1864, XCI, 126), er erhielt aus einem Centner krystallisirten Mutterlaugensalzes beinahe ein Pfund $\text{CsCl} + \text{PtCl}_2$ (also 0,498 pC. ClCs oder 0,393 pC. CsO ?), verunreinigt nur durch wenig Rubidiumsalm; ;

10. in der Salzsoole von Ebensee in Oberösterreich in Spuren durch Herrn J. Redtenbacher (Sitzungsber. der kais. Academie der Wissenschaften XLIV, 1861, S. 152 bis 154);

11. in der Salzsoole von Aussee spurenweis durch Herrn Schrötter (Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissenschaften XLIV, 1861);

12. im Lepidolith von Rozena bei Hradsko in Mähren durch Herrn Bunsen (Pogg. Ann. CXIII, 353 und CXIX, 1), nämlich $\text{RbO} = 0,24$ pC.; $\text{CsO} = 0,00144$ pC.; nach Herrn Schrötter (Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wissenschaften Bd. L; Journ. f. pract. Chem. XCIII, 275 ff.) enthält dieses Mineral $\text{RbO} = 0,536$ pC. mit Spuren von CsO ;

13. in einem nordamerikanischen Lepidolith von Hebron im Staate Maine durch die Herren Johnson und Allen (Americ. journ. of science and arts, vol. XXXV, Jan. 1863, p. 94 ff.; Journal f. pract. Chemie XCIII, 275 ff.), nämlich 0,409 pC. CsO und 0,210 pC. RbO ;

14. im Lithionglimmer von Zinnwald durch Herrn Schrötter (Sitzungsber. d. kaiserl. Acad. d. Wissenschaften XLIV, S. 220 und L; Journ. f. pract. Chem. XCIII, 275 ff.), nämlich 0,83 pC. RbO mit wenig CsO ;

15. im Carnallit aus den s. g. Abraumsalzen von Staffurth durch Herrn Erdmann (Journal für pract. Chemie LXXXVI, 377, 1862);

II. *Cäsium allein* :

16. im Pollux aus den Drusen im Granite der Insel Elba durch Herrn Pisani (diese Annalen CXXXII, 31, aus Compt. rend. LVIII, 714), nämlich 34,07 pC. CsO.

III. *Rubidium allein* (bei weiteren Forschungen wird sich auch wohl hier das Cäsium finden lassen) :

17. im Mineralwasser von Hall in Oberösterreich in Spuren durch Herrn J. Redtenbacher (Sitzungsber. der kais. Acad. der Wissenschaften XLIV, 1861, S. 152);

18. in folgenden vegetabilischen Stoffen durch Herrn L. Grandeau (Pogg. Ann. CXVI, 508; Compt. rend. LIV, p. 1057 und LV, p. 430) an Spuren :

- a) in den Salzen der Runkelrübe und in deren Mutterlauge zur Gewinnung des Chlorkaliums;
- b) im Tabak von Kentucky und Havanna;
- c) im Kaffee;
- d) in Weintrauben (roher Weinstein oder dessen Mutterlauge).

Aus diesem Ueberblicke des Vorkommens dieser zwei Metalle ergibt sich, daß Rubidium das häufiger und in größeren Mengen vorkommende ist, daß sich beide, mit noch zweifelhafter Ausnahme im Lepidolith und Lithionglimmer, nicht in primären, sondern in s. g. secundären oder derivativen Substanzen der anorganischen und organischen Natur finden, nämlich hauptsächlich in Auslaugungsproducten, in Quell- oder Soolwassern oder deren künstlichen und natürlichen (Abraumsalze von Staffurth) Mutterlaugen, in Drusen- oder Gangmineralien (Pollux) oder in Vegetabilien.

Diese derivativen cäsium- und rubidiumhaltigen Stoffe setzen nothwendiger Weise primäre, diese Metalloxyde füh-

rende Körper, nämlich Mineralien oder wahrscheinlicher noch Gesteine voraus, die gezwungenermaßen sehr häufig und verbreitet sein müssen, da schon die bisher bekannten cäsium- und rubidium-führenden Thermalwasser an sehr von einander entlegenen Theilen der Erde und aus mannigfachen Gebirgsformationen und Gesteinen zu Tage treten und auch in solchen ihren Ursprung haben, und da Herr Grandeau in den Rückständen der heterogensten Pflanzen aus den verschiedensten Erdgegenden und Bodenarten das Rubidium gefunden hat.

Obwohl Herr Grandeau nach diesen Entdeckungen diese Alkalimetalle in dem Boden, in welchem jene Pflanzen gedeihen, zu suchen schon vor längerer Zeit gewollt und versprochen hat, ist es bisher, soviel mir bekannt geworden ist, noch nicht gelungen, das Cäsium und Rubidium in Gesteinen oder Bodenarten aufzufinden; ein Zeichen, daß diese Metalle, da sie qualitativ sehr verbreitet sein müssen, quantitativ zu den seltensten Stoffen unserer Erdrinde gehören.

Bei diesen angedeuteten Verhältnissen und bei dem großen Interesse, welches die Naturforscher, besonders Chemiker und Mineralogen, diesen jungen Metallen in den letzten Jahren zugewendet haben, scheint mir eine vorläufige Mittheilung über das Auffinden dieser Metalle in einem plutonischen Gesteine um so mehr gerechtfertigt, als die chemisch-petrographischen Arbeiten, bei denen ich das Cäsium und Rubidium auffand, wegen ihres Umfanges und der Mühsamkeit von chemischen quantitativen Arbeiten noch nicht sobald zum Abschluß für eine definitive Veröffentlichung zu bringen sein werden.

In der Absicht, eine größere petrographisch-geognostische Arbeit über die Melaphyre und deren Lagerungsverhältnisse zu den Sedimentformationen in der ehemaligen Pfalz oder zwischen der oberen Saar und dem Rheine zu schreiben, bin

ich vorläufig seit dem Herbste speciell damit beschäftigt, hier in Heidelberg im Laboratorium des Herrn Geheimeraths Bunsen diese s. g. Melaphyre (sie dürften sich bei weiteren Arbeiten als Gabbro oder Hyperit herausstellen) chemisch zu untersuchen.

Bei der Analyse des mittelkörnigen Gesteins aus dem schmalen Melaphyrlager, welches der Tunnel der Rhein-Nahe-Eisenbahn kurz vor dem Dorfe Norheim oberhalb Kreuznach am Fusse der Rothenfelsen durchschneidet, fand ich bei Beobachtung des Kaliumplatinchlorid-Niederschlag aus ungefähr 0,5 Grm. angewandten Gesteins im Spectroscope die zwei blauen Cäsiumlinien $Cs\ \alpha$ und $Cs\ \beta$. Diese Beobachtung war sehr auffallend; in einem sehr kaliarmen Silicatgesteine sah man das Cäsium (von Rubidium war auf diesem Wege nicht die Spur zu entdecken) neben allem Kali in dem Doppelsalze, das hatte man selbst bei cäsiumreichen Mutterlaugen nicht gefunden; man wurde dadurch zu der Meinung gedrängt, dieses Silicatgestein enthielte viel Cäsiumoxyd neben Kali, darauf deutete auch der helle und fein krystallinische Niederschlag des Platindoppelsalzes.

Zur quantitativen Bestimmung des Cäsiumoxydes wurden zuerst 24 Grm. des Gesteins mit kohlensaurem Natron vor dem Gasgebläse aufgeschlossen; diese Methode erwies sich quantitativ als unbrauchbar wegen des Verlustes an Kali, also auch an Cäsiumoxyd, beim Auskrystallisiren des Chlornatriums aus der sauren Lösung, sie bestätigte aber nicht nur das Vorhandensein des Cäsiums, sondern zeigte auch eben so deutlich das Rubidium, beide Alkalien allerdings in sehr viel geringeren Mengen als nach der ersten Auffindung zu hoffen stand. Um aber doch die quantitative Bestimmung dieser Metalloxyde zu versuchen, wurden 21,5 Grm. Gesteinspulver mit Flusssäure aufgeschlossen, auf eine von den bisherigen Methoden modificirte Weise, die ich in einem der nächsten

Hefte des Journals für practische Chemie veröffentlichen werde, die alkalischen Erden abgeschieden und aus dem ganz fein krystallinischen Niederschlage von Kaliumplatinchlorid die Doppelsalze des Cäsiums und Rubidiums auf die von Herrn Bunsen (Pogg. Ann. CXIII, 353 ff.) angegebene Weise durch 15 maliges Auskochen mit wenigen Tropfen Wasser möglichst von dem löslicheren Kalisalze befreit. So erhielt ich 0,0200 Grm. der Platinsalze von Kalium, Cäsium und Rubidium, in denen nach der Taxation mittelst des Spectroscopes durch das hierin sehr geübte Auge des Herrn Bunsen sich 10 pC. Cäsium- und beinahe eben so viel Rubidium-Platinchlorid annähernd richtig befinden mochten. Hiernach enthält also der Melaphyr von Norheim etwa

0,000380 pC. Cäsiumoxyd und 0,000298 pC. Rubidiumoxyd, also 27,15 mal soviel CsO und 18,5 mal soviel RbO als die Soole von Dürkheim, oder 9,9 resp. 6,7 mal weniger als die Mutterlauge dieser Saline.

Das relative Mengenverhältnifs von Cäsium zu Rubidium im Gestein stimmt also ziemlich mit dem in der Soole und Mutterlauge von Dürkheim überein.

Es bleibt nun noch sehr beachtenswerth einmal, dafs in dem Kali-Platinsalze sowohl bei dem mit kohlenaurem Natron, als bei dem mit Flufssäure aufgeschlossenen Gesteine das Cäsium nicht gleich direct nachgewiesen werden konnte, wie in dem Kaliniederschlage der ersten Gesamtanalyse mit 0,5 Grm. Material, sondern erst nach vielfachem Auskochen des Kalisalzes; andermal, dafs beim ersten Auffinden des Cäsiums im Spectroscop nicht zugleich das Rubidium gefunden worden ist. Der erste Punkt giebt Anlafs zu einer mineralogischen Hypothese, die zur Entscheidung zu bringen manches Interesse hat. Wo und in welcher Rolle hat man sich das Cäsium und Rubidium in diesem Eruptivgesteine zu denken? Das Naturgemäfseste wäre als Vertreter des Kali's im feld-

spathigen Gemengtheile (Labrador), und das kann zum Theil auch der Fall sein; zum Theil widerspricht aber diese Annahme dem Umstande, daß diese Metalloxyde sehr ungleich, sogar in einem und demselben Handstücke, mit dem ich alle obigen Arbeiten gemacht habe, vertheilt sein müssen wegen der verschiedenen Reichhaltigkeit der erhaltenen Platinniederschläge an Cäsium und Rubidium. Diese Erfahrung spricht dafür, daß die gesuchten Metalloxyde sich entweder ganz oder theilweise in einem an diesen reichen, polluxartigen Minerale befinden, welches sich sehr ungleich durch die Gesteinsmasse vertheilt findet. Diese nicht unwichtige Frage kann nur, und soll, durch physikalische Untersuchungen, verbunden mit chemischen Analysen entschieden werden.

Soweit meine analytischen Arbeiten bisher gediehen sind, besteht der Melaphyr von Norheim aus :

Kieselsäure		49,971
Borsäure		noch nicht bestimmt
Phosphorsäure		noch nicht bestimmt
Titansäure		noch nicht bestimmt
Kohlensäure		Spur
Chlor (Brom, Jod)		noch nicht bestimmt
Schwefel		Spur
Thonerde		17,009
Eisenoxydul		7,533
Eisenoxyd		noch nicht bestimmt
Mangan		Spur
Kupfer		Spur
Kalkerde		6,388
Strontian	}	0,063
Baryt		
Magnesia		7,745
Kali		0,775322
Cäsiumoxyd		0,000380
Rubidiumoxyd		0,000298
Natron	}	5,589
Lithion		
Luftfeuchtigkeit		0,625
Wasser		5,081
		<hr/> 100,780.

Mufs ich auch noch die Entscheidung, was dieser s. g. Melaphyr für ein Gestein ist, denn Melaphyr ist nur ein alter Sammelname für einen schwer- oder einstweilen unbestimmbaren Theil der Silicatgesteine mittleren geologischen Alters, meinen ferneren Untersuchungen überlassen, so hat doch auch für den Mineralogen und Petrographen die Auffindung der jungen Alkalien vieles Interesse.

Außerdem nämlich, dafs dieses Eruptivgestein das erste ist, in welchem Cäsium und Rubidium gefunden und bestimmt worden sind, obwohl es bei 0,776 pC. Kali zu den kaliärmsten aller bekannten Silicate gehört; außerdem, dafs man wahrscheinlich einen Labrador (mit 0,686 pC. KO) und einen Augit (mit 0,326 pC. KO) gefunden hat mit einem wenn auch nur geringen Gehalte an diesem Alkalipaar, kann es von Interesse sein, zu erfahren :

1. ob wirklich, wie oben angeregt, ein polluxartiges, oder allgemein gesagt ein cäsium- und rubidiumreiches Mineral sich in diesem Gesteine befindet, sei es als wesentlicher oder zufälliger Gemengtheil, sei es ein primäres oder derivatives (zeolithisches) Mineral;

2. ob alle Melaphyre und nur diese des fast 40 Quadratmeilen grofsen Gebietes der alten Pfalz diese Oxyde enthalten, und zwar ob in gröfseren, kleineren oder gleichen Mengen;

3. ob vielleicht die secundären Mineralien auf Gängen, Klüften und Drusen, die im ganzen Gebiete sehr häufig sind, cäsium- und rubidiumhaltig sich erweisen und diese Oxyde angereichert enthalten, wie vermuthlich der secundäre Pollux, ebenfalls ein zeolithisches Mineral, die Spuren von Cäsiumoxyd, die sich in dem Granite befinden mögen, in sich zu 34 pC. concentrirt hat.

Die im vorliegenden Gebiete bekannten Gangmineralien mit erdigen Basen (Schwerspath, Kalkspath, Bitterspath, Eisenpath, Prehnit, Analzim, Harmotom, Chabasit u. s. w.) ent-

halten zwar alle nicht als wesentlichen Bestandtheil Kali, die genannten Zeolithe aber meist unwesentlich bis 2 pC. Kali, so dafs unter Umständen doch Cäsium und Rubidium in ihnen angereichert sein können, da bekanntlich viele Salze dieser Alkalien schwerer löslich als die entsprechenden Kalisalze sind. Und wer bürgt dafür, dafs man in einem so grofsen Melaphyrgebiete alle Zeolithsubstanzen oder secundären Mineralien schon kennt und nicht noch neue, wenn auch nur in geringen Mengen und in der unscheinbaren Gestalt von amorphen und zerfressenen Körnchen und Stückchen, findet, wenn man eine bestimmte, in den Anfängen schon in Händen haltende Spur oder Richtung consequent verfolgt; etwa ein dem Pollux ähnliches, welchen man ja auch so lange mit Quarz verwechselt hat. Nur mufs man sich immer auf ein negatives Resultat vorbereiten, obgleich die oben mitgetheilten chemischen Thatsachen Einen stets zu einem positiven Resultate aufmuntern müssen. Hat man doch in den nassauischen Diabasen Pseudomorphosen einer orthoklasähnlichen Masse mit 16 pC. Kali nach Leonhardt und Laumontit gefunden, warum sollte das nicht auch im Melaphyr der Fall sein können, da sich hier so viele Pseudomorphosen nach Laumontit, aber wie bisher bekannt nur mit der Substanz des Prehnit finden!

4. fragt es sich, ob die unglaublich schnelle Verwitterbarkeit dieses Gesteins (die grofsen Felsblöcke, welche beim Bau der Nahe-Bahn in den Tunneln, auch und gerade in dem Norheimer, und Durchschnitten nur mit Mühe und grofsen Kosten abgesprengt werden konnten, sind jetzt schon nach Verlauf von 6 bis 8 Jahren so verwittert, dafs ein kräftiger Hammerschlag sie zu Grus zermalmt), die mit so vielen anderen eigenthümlichen, von mir bei keinem anderen selbst ähnlichen Gesteine beobachteten Verwitterungserscheinungen verbunden ist, nicht Folge dieses, wenn gleich geringen

Gehaltes an Cäsium und Rubidium sein kann, und ob nicht in Verwitterungsproducten diese Metallsalze reichlicher zu finden sein dürften.

Die das Kali zehrende Vegetation gedeiht sehr üppig auf dem Melaphyr, besonders zeigt eine unserer kalireichsten Pflanzen, der Weinstock, auf dem Melaphyre wegen dessen plötzlicher Verwitterung ein überraschendes Wachsthum in den ersten zehn Jahren nach der Anlage, das hernach aber gerade so plötzlich abnimmt; das hat man auf anderem Boden nicht beobachtet.

Da Cäsium und Rubidium in allen Beziehungen dem Kali nahe verwandt und gegenseitige Vertreter sind, da ferner Herr Grandeau selbst in Rückständen kalireicher Pflanzen das Rubidium nachgewiesen hat, wo dessen Spuren im Ackerboden noch nicht gefunden sind, und da im Melaphyr von Norheim auf 100 Theile Kali 0,04896 Theile Cäsiumoxyd und 0,03840 Theile Rubidiumoxyd enthalten sind, wird die Laubasche, noch mehr die Asche vom Rebholz oder Trestern diese Alkalien in einem ähnlichen Verhältnisse bergen. Das wäre für die Chemie und vielleicht für die Medicin nicht unwichtig, weil man dann mit nicht grossen Mühen und Kosten Cäsium und Rubidium fast in jedem beliebigen Quantum darstellen kann — die Wahrscheinlichkeit vorausgesetzt, daß alle Melaphyre der Pfalz diese Stoffe in sich haben —, denn die herrlichen Buchenwälder der bayerischen Nordpfalz gedeihen beinahe ausschliesslich auf diesem Boden, und sowohl an der Nahe zwischen Norheim und Kirn, als am Glan und an der Alsenz berankt der Rebstock die Melaphyrfelsen und deren Schutthalden.

Diese letztere Frage in den nächsten Wochen entscheiden zu können, verdanke ich der zuvorkommenden Güte des Herrn Engert in Kreuznach, dem gerade auf dem Melaphyre von Norheim die Weinberge gehören, indem mir der-

selbe mitten im Winter das Rebholz eines ganzen kleinen Weinberges mit Riesling sofort zur Disposition stellte, so dafs ich 30 Pfund Rebholz für die beabsichtigten Versuche zu 200 Grm. Asche verbrennen konnte.

Sollte sich kein Melaphyr in der Pfalz finden, der reicher an Cäsium und Rubidium ist, als der untersuchte von Norheim, oder ein Zeolith mit diesen Alkalien in gröfseren Mengen, so dürfte aus diesen Rohstoffen Cäsium und Rubidium in gröfseren Mengen oder gar technisch zu gewinnen sich nicht lohnen, selbst wenn man das gemahlene Gestein mit Kalkhydrat zusammensintern und daraus die Alkalien mit Wasser extrahiren wollte.

Das grölste Interesse an diesem Vorkommen der Alkalien im Melaphyr von Norheim ist vorläufig der Geognosie zugefallen wegen der Beziehung dieses Gesteins im Speciellen und anderer Melaphyre der Pfalz im Generellen zu den heilkräftigen, weltberühmten Quellen von Münster am Stein (vulgo Kreuznach) in erster und von Dürkheim in zweiter Linie.

Die Sool- und Heilquellen des Bades Kreuznach treten zwischen der Saline Münster am Stein und Kreuznach aus zerklüftetem, rothem quarzführendem Porphyr, den die Nahe auf genannter Länge zwischen steilen hohen Felsen durchschneidet, in der Thalsole, meist sogar im Flußbette in großer Zahl mit 10 bis 25° R. Wärme zu Tage. Dieser Porphyr bildet ein mächtiges, stockartiges Lager in den Schichten des Unterrothliegenden (den oberen flötzarmen Schichten des Steinkohlengebirges von Herrn v. Dechen), aber in der Nähe des Oberrothliegenden. Die Melaphyre der Pfalz bilden ebenfalls in den Schichten des Unterrothliegenden, auf der Grenze dieser mit denen des Oberrothliegenden und sogar, falls man die nicht so sicher zu bestimmende Scheide zwischen beiden genannten Dyasgliedern nach dem Vorgange des Herrn v. Dechen (vergl. dessen

geognostische Karte der Rheinprovinz und Westphalens) festhält, sogar im Oberrothliegenden, obwohl selten, meist concordante Lager, selten discordante oder eigentliche Gänge, von denen ich noch nicht zu entscheiden vermag, ob sie intuitiv sind, oder Oberflächenergüsse, für welche letzteren man das mächtigste Melaphyrlager auf der bis jetzt angenommenen Scheide zwischen Oberrothliegendem und Unterrothliegendem zu erklären sich vorläufig gezwungen sieht. Die Melaphyre wären also im letzteren Falle vom Alter des Unterrothliegenden bis zu dem der untersten Schichten des Oberrothliegenden, wobei bemerkt werden muß, daß man Melaphyrtuffe, Breccien und Conglomerate wohl und sehr bedeutend im Oberrothliegenden, aber noch nicht mit Bestimmtheit im Unterrothliegenden nachgewiesen hat. Im ersteren Falle wären die Melaphyre jünger als das Unterrothliegende und mit wenigen noch zweifelhaften Ausnahmen älter als das Oberrothliegende. Der Porphyr ist von ziemlich gleichem Alter, aber etwas älter als die Melaphyre, denn man kennt seine Bruchstücke sowohl an manchen Schichten des Unterrothliegenden, als auch in manchen Melaphyren; ich erinnere hier nur an den großen Porphyrblock im Melaphyre des oberen Norheimer Tunnels, ohne die anderen Vorkommnisse namentlich zu machen.

Ungefähr eine Viertel-Stunde unterhalb des Norheimer Melaphyrlagers entspringen die Quellen der Saline Münster am Stein und noch eine Viertel-Stunde unterhalb die der Saline Theodorshall aus weitklüftigem Porphyr.

Nicht nur die wunderbare Heilkraft für die mannigfachsten Krankheiten hat den Ruf und Namen dieser Quellen über Europa hinausgetragen, sondern auch in der wissenschaftlichen Welt die höchst eigenthümliche, eben die Heilkraft bedingende, von allen anderen Quellen (mit Ausnahme der von Dürkheim) abweichende chemische Zusammensetzung derselben.

Für spätere Vergleiche sehe ich mich genöthigt, hier die Analysen der gedachten Quellen und deren Mutterlaugen, wie die Salinen sie darstellen, mitzutheilen. Von den Quellen des Nahethales giebt es bisher keine Analyse, die ganz den Ansprüchen unserer Tage genügt, sondern von drei verschiedenen Quellen fünf ältere Analysen von Osann, Prästnari, Düring, Löwig und Mohr (die Soolquellen von Kreuznach und ihre medicinische Anwendung von Dr. L. Trautwein, Kreuznach 1858).

Wegen der individuellen Verschiedenartigkeit der untersuchten Quellen, wegen der abweichenden Ausführungs-, Berechnungs- und Gruppierungsmethoden differiren diese fünf Analysen zwar unter sich, haben aber doch so viele und grofse Aehnlichkeit, dafs ich im Folgenden unter I. eine Durchschnittszusammensetzung der Nahequellen annähernd habe berechnen können, und zwar auf 1000 Theile Thermalwasser. Zur Vergleichung mit diesen Quellen und zu anderen Zwecken setze ich unter II. die neue, von Herrn Bunsen (Pogg. Annal. CXIII, 353 ff.) veranstaltete Analyse der Quelle von Dürkheim ebenfalls auf 1000 Theile berechnet daneben :

	I.	II.
CaO . 2 CO ₂	0,15763	0,28350
MgO . 2 CO ₂	0,04751	0,01460
FeO . 2 CO ₂	0,03143	0,00840
MnO . 2 CO ₂	Spur	Spur
CaCl	1,27974	3,03100
MgCl	0,28185	0,89870
SrCl	?	0,00810
SrO . SO ₃	?	0,01950
NaCl	7,79179	12,71000
KCl	0,06445	0,09660
LiCl	0,00440	0,03910
CsCl	?	0,00017
RbCl	?	0,00021
Al ₂ O ₃	0,00181	0,00020
SiO ₂	0,00090	0,00040
Seitenbetrag	9,66151	16,61048

	I.	II.
Uebertrag	9,66151	16,61048
CO ₂	0,24429	1,64300
N	0,04071	0,00460
H ₂	?	Spur
PO ₅ -Salze	Spur	Spur
NH ₃ -Salze	?	Spur
Organische Substanz	Spur	Spur
NaJ	0,00342	—
CaBr	0,85967	KBr Spur
MgBr	0,17801	—
MnCl	0,22836	—
	11,21597	18,25808.

Absolut weichen hiernach die Quellen der Nahe sehr von der Dürkheimer ab, weil die ersteren nur 11 Theile Salze und letztere 18 Theile enthalten; relativ stimmen sie, trotz der Unsicherheit der Analyse der ersteren, sehr gut überein, wenn man davon absieht, daß die Nahequellen so reich an Jod- und Bromsalzen sind, die der Dürkheimer fast ganz fehlen und daß letztere eine Spur schwefelsauren Strontians enthält.

Uebersichtlicher wird die Analogie der beiden Quellengruppen beim Einsehen in die Zusammensetzung der Mutterlaugen, welche auf den Salinen Theodorshall an der Nahe und Dürkheim gewonnen werden, und welche beide von Herrn Bunsen (Pogg. Ann. CXIII, 353 ff.) analysirt worden sind :

	I.	II.
CaCl	332,39	296,90
MgCl	32,45	41,34
SrCl	2,86	8,00
NaCl	3,44	20,98
KCl	17,12	16,13
KBr	6,89	2,17
KJ	0,08	BrO, SO ₃ 0,20
LiCl	14,53	11,09
CaCl	} große Spur	0,03
RbCl		0,04
	409,76 pro Mille	396,88 pro Mille.

Das eigenthümliche Hervortreten von so individuellen, wenn gleich nur schwachen Soolquellen aus dem Porphyry im Unterrothliegenden hat eben wegen seiner in die Augen springenden Merkwürdigkeiten die verschiedensten Hypothesen über den Ursprung, das Herkommen und den Weg dieser Quellen, die ich hier unberührt lassen will, hervorggerufen: Je auffallender bekanntlich Thatsachen sind, desto zahlreicher und mannigfaltiger pflegen die Erklärungen derselben zu sein.

Raßt man nach den oben mitgetheilten Analysen alle Bestandtheile der Nahequellen ins Auge, besonders aber die, welche denselben den Character verleihen, also neben der Hauptsache, dem Chlornatrium, das Vorherrschen der Kalk- und Magnesiasalze, das Vorhandensein von Strontian neben jeglichem Fehlen von Baryt, das Hervortreten von Kali und Lithion neben dem Auftreten von Rubidium und Cäsium unter den electropositiven Bestandtheilen, das Vorhandensein von Jod- und Bromsalzen neben denen des Chlors, und das gänzliche Fehlen von Schwefelsäure, dem steten Gemengtheile aller Quellen, besonders der Soolquellen, unter den negativen Bestandtheilen, und vergleicht sie mit den Stoffen, welche im Melaphyr von Norheim gefunden worden sind und ohne Zweifel in allen Pfälzer Melaphyren von mir noch aufgewiesen werden, so ist man überrascht, alle Bestandtheile der Quellen im Gesteine wieder zu finden und zwar in Bezug auf die maßgebenden fünf Alkalien in ungefähr ähnlichem relativem Mengeverhältnisse. Der Chlorgehalt, aber nicht der äußerst geringe, schwerlich qualitativ nachweisbare Jod- und Bromgehalt, ist quantitativ bestimmbar, aber von mir noch nicht bestimmt worden.

Man kann deshalb wohl keinen schöneren, naturgemäßen und sichereren Schluß aus den mitgetheilten chemischen Resultaten ziehen als den, daß man den Ursprung der geheimnißvollen, technisch und medicinisch wichtigen Sool-

und Heilquellen der unteren Nahe in den Melaphyren zu suchen hat, mag vielleicht auch, was ich aber bezweifle, ein Theil des Chlor- oder Chlornatriumgehaltes anderen Formationen (etwa dem Rothliegenden, Kohlen- oder Uebergangsgebirge) entlehnt sein; die Heilkraft und den Character der Quellen, also das was die Quelle erst zur Heilquelle macht, danken wir dem Melaphyr.

Eine Bestätigung dieses Schlusses finden wir in dem, was jedem Naturforscher am Meisten bei den Nahequellen aufgefallen ist, in dem Fehlen der Schwefelsäure. Gesetzt, Tagewasser bildeten nur aus dem Melaphyr die Quelle, so müßten sich aus dem Gehalte des Gesteins an Schwefeleisen und Schwefelkupfer schwefelsaure Salze bilden, oder gesetzt, die Tagewasser brächten solche schon aus dem Schwefelkies- und Gyps-haltigen Unterrothliegenden mit in den Melaphyr, so würden die hier gebildeten Quellwasser keine schwefelsauren Salze gelöst weiter führen oder gar zu Tage bringen können, da der Melaphyr Baryt enthält, der sofort aus allen anderen schwefelsauren Salzen unlösliches Barytsalz bilden muß, welches sich als Schwerspath in der Nachbarschaft abzusetzen gezwungen ist. Dafs der so geschilderte Proceß wirklich stattgefunden hat seit der Existenz dieser Nahequellen, beweisen nicht nur die vielen Schwerspathbildungen in den Klüften, Gängen und Drusen der Melaphyre, oder im Rothliegenden oder im Porphyr, nein, ganz besonders die ungeheuren Schwerspathmassen im s. g. Meeressande von Flonheim, dem untersten Gliede des mitteltertiären Beckens von Alzei, welche Schwerspathmassen sich nicht über die ganze genannte mitteltertiäre Zone erstrecken, sondern nur in der Nähe der Nahequellen im Umkreise von einer halben Meile, nämlich auf dem grofsen Porphyrplateau von Kreuznach, 600 bis 700 Fufs über der jetzigen Mündung der Quellen zu finden sind.

Hierin sehen wir einen unumstößlichen Beweis, daß die Nahequellen mit ihrer jetzigen oder dieser sehr ähnlichen Zusammensetzung schon in das Mitteltertiärmeer von Alzei an derselben Stelle getreten sind, sich aber nicht in der Sohle des Nahethales wie jetzt ergossen haben, weil dieses damals noch nicht existierte, sondern 600 bis 700 Fufs senkrecht darüber auf dem Porphyryplateau der Rothenfelsen und der Gans bei Kreuznach.

Die Sool- und Heilquelle, welche bei Dürkheim an der Hardt in der Pfälzer Ebene dem bunten Sandsteine entquillt, hat mit denen der Nahe chemisch und physikalisch so ganz gleiche Eigenschaften, daß man für die Dürkheimer Quelle denselben Ursprung oder Bildungsherd anzunehmen gezwungen ist, wie für die Nahequellen, also im Melaphyr der Nord-Pfalz. Die einzig bedeutende Abweichung der Quelle von Dürkheim in der chemischen Constitution, das Fehlen der Jodsalze und der ganz untergeordnete Gehalt an Schwefelsäure (0,00195 pC. $\text{SrO} \cdot \text{SO}_3$) kann dadurch leicht erklärt werden, daß der Melaphyr, dem diese Quelle entstammt, keine Spur von Jod als Vertreter des Chlors führt und nicht genug Baryt enthält, um alle Schwefelsäure in der Nähe des Herdes in ein unlösliches Salz zu verwandeln, oder letzteres auch dadurch, daß die nach dem Austritte aus dem Melaphyr noch weit durch andere Sedimentformationen fließende Quelle nachträglich schwefelsaure Salze aufzunehmen gezwungen ist, welche in Gegenwart von Chlorstrontium schwefelsauren Strontian geben müssen.

Geognostisch steht der Ableitung der Dürkheimer Quelle aus den Melaphyren der Pfalz nichts hindernd oder auch nur unwahrscheinlich im Wege, denn die nächsten Melaphyrberge der oberen Rheinpfalz, die um den Donnersberg herum, liegen von dem Austritte der Quelle kaum $3\frac{1}{2}$ Meilen, ja das vereinzelte Melaphyrvorkommen unter dem bunten Sandsteine

der Hardt im Thale des Hochspeyerbachs dicht oberhalb Neustadt an der Hardt sogar nur $1\frac{3}{4}$ Meilen entfernt, und die Formation des Rothliegenden mit den concordanten Melaphyrlagern fällt südlich vom Donnersberge nach SO. ein unter den bunten Sandstein von Dürkheim, so dafs es sogar mehr als wahrscheinlich ist, dafs bei Dürkheim unter dem Triassandsteine und dem Oberrothliegenden in mehr oder weniger grofser Teufe das Unterrothliegende ebenfalls mit den Melaphyrlagern durch Bohrungen erschlossen werden könnte, wie es unter dem Porphyry von Münster am Stein und Kreuznach zu erwarten ist. Diese geologische Projection findet eine Stütze in den sporadischen Melaphyrvorkommnissen unter dem bunten Sandsteine der Hardt, von denen ich das bei Neustadt eben namentlich angeführt habe.

Ob die Quellwasser, welche ohne Zweifel, wie von so vielen anderen Orten Deutschlands ähnlichen Namens nachgewiesen ist, sowohl dem Dorfe Sulzbach im Nabethale zwischen Kirn und Fischbach an der Nahe-Eisenbahn, als auch den Dörfern Nieder- und Ober-Sulzbach im oberen Lauterthale zwischen Winnweiler und Cusel den Namen gegeben haben, und ob die früher sogar technisch für eine Saline benutzten Soolquellen von Diedelkopf bei Cusel in Rheinbayern eine ähnliche chemische Zusammensetzung haben, wie die Quellen des unteren Nabethales und Dürkheims, kann wegen Mangels an betreffenden Analysen bis zu solchen nicht entschieden werden. Die Vermuthung und Wahrscheinlichkeit, das ist nicht zu leugnen, redet einer chemischen und physikalischen Aehnlichkeit das Wort.

Da in der Medicin die Alkalisalze die wichtigsten und heilkräftigsten Medicamente sind, so erhebt sich uns von selbst die Frage, ob sich die Cäsium- und Rubidiumsalsze nicht eben so kräftig oder wirksamer erweisen, als z. B. die Lithionsalze, deren Heilkraft erst in den letzten Jahren

an's Tageslicht gezogen ist, in dessen Folge die Bäder von Kreuznach und Dürkheim zu noch größerem Rufe erstiegen sind, und ob nicht die dem Chlorlithium zugesprochene Wirksamkeit der gedachten Bäder zum Theile dem Chlorcäsium und Chlorrubidium zu überweisen sein dürfte.

Auch diese für Wissenschaft und Praxis wichtige Frage kann erst dann beantwortet werden, wenn man Mittel gefunden hat, Cäsium und Rubidium in jedem beliebigen Quantum zu diesen Versuchen darzustellen. Da nun hierfür in der sorgfältigen Untersuchung der Melaphyre und deren Zersetzungsproducte eine Möglichkeit und Hoffnung gegeben ist, scheint es mir der Mühe lohnend, an die Beantwortung aller oben gedachten chemischen und mineralogischen Fragen zu gehen.

Um diese weitschichtigen Arbeiten mit Ruhe und vielleicht durch diese Mittheilung veranlaßt auch mit Hülfe anderer Herren, die sich für diese Untersuchungen interessiren, ausführen zu können, sah ich mich zu dieser vorläufigen Mittheilung veranlaßt.

Heidelberg, im Januar 1865.

Ueber eine neue Verwandlung des Leucins; von Dr. August Kohler.

Die Eigenschaften und Bildungsweisen des Leucins und der demselben homologen Körper führen zu der Constitutionsformel :

welche mit der Formel der Ammoniumbasen und Aminsäuren eine gewisse Analogie zeigt. Es war daher wahrscheinlich, daß unter geeigneten Umständen das Leucin die Elemente