ein gelbliches dünnes Oel, was nach und nach erhärtete.

Essigsäure wirkt schon in der Kälte ziemlich auflösend auf die Krystalle, die Auflösung wurde im Wasser nicht getrübt, auch durch Aufkochen nicht verändert.

Salpetersäure wirkt in der Kälte schon etwas auflösend. So wie man aber erhitzt, zerfallen die Krystalle, die Säure trübt sich milchweiss und auf der Oberfläche bemerkt man Tropfen eines gelben Oels, dabei entwickelt sich nun ein ausgezeichneter Geruch wie ein Gemenge von Fenchel- und Anisöl und Bergnaphta. Beim stärkern Erhitzen tritt dann eine heftigere Reaction ein, die Säure färbt sich gelb, es entwickelt sich Salpetergas und es tritt nun ein mehr kampferartiger Geruch auf.

Die kleine Menge der erhaltenen Krystalle erlaubte keine weiteren Prüfungen. Die Uebereinstimmung der hier beschriebenen Eigenschaften mit den besonders von Buchner angegebenen zeigen deutlich, dass dieselben Terpentinkampfer waren, und dienen als Bestätigung früherer Angaben.

Zweite Abtheilung.

Mineralwasser.

Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Nenndorf;

vom

Professor Dr. *Wöhler*.

(Die Schwefelwasserquellen zu Nenndorf, chemisch-physikalisch und medicinisch dargestellt von Dr. H. d'Oleire und Dr. F. Wöhler. Cassel 1836. S. Auch *Annalen der Pharmacie*. XVII.)

Ueber die Mineralquellen zu Nenndorf verdanken wir bekanntlich Wurzer'n mehre Analysen. Eine neue Arbeit

darüber ist die von Wöhler, woraus wir das folgende ausheben.

Es giebt in Nenndorf vier Hauptquellen, drei auf der Esplanade und in geringer Entfernung von einander liegend, nämlich die *grosse Badequelle*, die *Quelle unter dem Gewölbe* und die *Trinkquelle*, deren Wasser allein zum Trinken benutzt wird, und die vierte die *Quelle auf dem breiten Felde*, die ohngefähr eine halbe Stunde von den andern entfernt, und nur sehr selten zu Bädern benutzt wird.

Die Formation, aus welcher diese Quellen entspringen, ist die Liasformation, ausgezeichnet durch ihren Reichtum an versteinerten Ueberresten einer untergegangenen Thier- und Pflanzenwelt. Die abwechselnden Schichten dieser Formation von Sandstein, Mergel, Mergelschiefer und Kalkstein (Gryphitenkalk) gehen alle mehr oder weniger bei Nenndorf zu Tage und bilden die nahe gelegenen Berge.

Die Temp. der drei ersten Quellen ist $+ 9^{\circ}$ R. Nur in sehr kalter Winter- oder sehr heisser Sommerzeit hat man eine Veränderlichkeit von einigen Graden bemerkt.

Das Wasser dieser Quellen ist vollkommen klar und farblos, wie das reinste Quellwasser, und obgleich es Gase aufgelöst enthält, bemerkt man darin kein Aufsteigen von Blasen, wie es in den sogenannten Sauerlingen der Fall ist.

Das Wasser in allen vier Quellen riecht und schmeckt wie Schwefelwasserstoff.

Lässt man das Wasser in einem offenen Gefässe stehen, so legen sich an den Wänden des letztern bald Luftbläschen an, Kohlensäure mit etwas Schwefelwasserstoff, später trübt sich das Wasser und setzt ein graulich weisses Pulver ab, Schwefel und etwas kohlensaurer Kalk.

Die chemische Zusammensetzung des Schwefelwassers in allen vier Quellen ist sehr ähnlich, die Verschiedenhei-

ten beziehen sich allein auf die etwas ungleiche Quantität der Bestandtheile; aber Jod, Brom, Fluor, Lithion und Strontianerde liess sich darin nicht auffinden.

Die Spuren von *Eisenoxyd* und *Manganoxyd*, welches dieses Wasser und auch Schwefelwasser an andern Orten enthalten soll, liessen sich nicht auffinden. Es gaben sich zwar bei den Untersuchungen das eine und das andere Mal Spuren von *Eisenoxyd* zu erkennen, es war gewiss nicht ursprünglich im Wasser enthalten, sondern rührt von aussen, vielleicht von den nicht zu vermeidenden Spuren fester Substanzen, die beim Füllen der Gefässe von dem Boden der Quelle aufgerührt werden, vielleicht auch vom Staub aus der Luft des Zimmers, wo man mit der Untersuchung beschäftigt ist, her. Auch ist die Natur des Nenndorfer Wassers von der Art, dass ein Eisengehalt ganz unmöglich ist, indem er mit dem Schwefelwasserstoffgehalt unverträglich seyn würde. Vermischt man das Nenndorfer Schwefelwasser mit einer höchst verdünnten Eisenvitriol-Lösung, oder mit einer Auflösung von kohlensaurem Eisenoxydul in kohlensäurehaltigem Wasser, so wird es nach einigen Minuten grünlich schwarz, in Folge der Bildung von Schwefeleisen.

Wie schon die früheren Untersuchungen zeigen, enthält das Nenndorfer Wasser eine geringe Menge einer *bituminösen Substanz*. Ihre Gegenwart giebt sich unter andern sogleich durch den Geruch zu erkennen, wenn man in eine weithalsige Flasche voll Schwefelwasser eine kleine Menge Zinkvitriol-Auflösung giesst, und stark damit umschüttelt. Das Wasser verliert dadurch augenblicklich den Schwefelwasserstoffgeruch, indem sich weisses Schwefelzink niederschlägt, und es kömmt dafür ein eigenthümlich bituminöser, dem Petroleum ähnlicher Geruch zum Vorschein.

Diese bituminöse Substanz scheint sich bei der Zersetzung des Wassers an der Luft, wenigstens zum Theil, mit dem Schwefel niederzuschlagen, der dann z. B. bei der Behandlung mit Alkohol an diesen ein schwefelhaltiges Bitumen abgiebt, welches ehemals für einen besondern Stoff, den sogenannten Stinkstoff solcher Mineralwasser, gehalten wurde. Dieses Bitumen fand sich auch in einer grossen Menge Schwefels, der wie *Lac sulphuris* aussah, und sich aus der, ebenfalls schwefelwasserstoffhaltigen, in derselben Formation erbohrten Salzsoole des neuen Bohrlochs bei Rodenberg abgesetzt hatte. Bei der Destillation wird dieser Schwefel nicht gelb, sondern braun, entwickelt dabei eine Menge Schwefelwasserstoffgas und Schwefelkohlenstoffdampf und hinterlässt eine lockere, schwarze, kohlehaltige Masse.

Ammoniak ist zwar nur in höchst geringer Menge in dem Nenndorfer Wasser enthalten, indessen ist es leicht darin zu entdecken, wenn man etwa 2 Pfund des Wassers mit kohlensaurem Natron versetzt und dann ungefähr $\frac{1}{4}$ davon in einer Vorlage abdestillirt, die ein wenig reine Salzsäure enthält. Nach dem Verdunsten hinterlässt das Destillat eine kleine Menge eines Salzes, das sich wie Salmiak verhält. Mit welcher Säure das Ammoniak im Wasser verbunden ist, ist nicht mit Gewissheit auszumitteln.

Das Nenndorfer Schwefelwasser enthält eine sogenannte *Schwefelleber mit Schwefelwasserstoff verbunden*, also ein *Schwefelsalz von Schwefelwasserstoff*. Von dem Vorhandenseyn einer solchen Verbindung kann man sich leicht überzeugen, wenn man das Wasser in einem mit einer engen Ableitungsröhre versehenen Gefässe kocht, so lange, dass alles freie Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben worden ist, und ein mit Bleiauflösung benetztes Papier durch den Dampf nicht mehr bräunlich anläuft. Mischt man nun dem kochenden Wasser einige Tropfen Schwefelsäure hinzu, und

hält dabei zugleich das mit Bleiauflösung benetzte Papier in die Wasserdämpfe, so wird es sogleich wieder braun, selbst schwarz, zum Beweise, dass der jetzt mit den Dämpfen entweichende Schwefelwasserstoff erst durch den Zusatz der Säure aus einer Verbindung entwickelt worden ist. Auch hier ist bei der geringen Menge nicht zu entscheiden, welche diese Verbindung ist, indessen möchte die Annahme, dass es Schwefelcalcium in Verbindung mit Schwefelwasserstoff sey, noch die grösste Wahrscheinlichkeit für sich haben. Wenigstens stimmt sie mit der Vorstellungsweise, die man sich von der Entstehung des Schwefelwassers im Innern der Erde machen kann, gut überein. Die Bildung dieses Wassers ist ganz genügend auf rein chemischem Wege zu erklären. Wir können annehmen, dass es der Hauptsache nach zuerst eine, in jener gypsreichen Formation gebildete Auflösung von schwefelsauren Salzen, namentlich von schwefelsaurem Kalk, gewesen sey, worin ein Theil des letztern durch den Einfluss der gleichzeitig darin vorhandenen organischen und bituminösen Substanzen, womit auch die ganze Gebirgsformation imprägnirt ist, nach und nach zu Schwefelcalcium reducirt wurde. Dieses kann nun durch die im Innern der Erde frei hinzutretende Kohlensäure, wovon man einen Theil noch im Wasser findet, auf die, auch durch die Erfahrung bestätigte Art zersetzt worden seyn, dass sich kohlsaurer Kalk und freies Schwefelwasserstoffgas bilden, die im Wasser aufgelöst bleiben, ersterer vermittelt der noch vorhandenen Kohlensäure. Dabei kann aber auch ein Theil Schwefelcalcium unzersetzt bleiben, was die Ursache ist, dass nach Austreiben des freien Schwefelwasserstoffs bei Säurezusatz von Neuem dieses Gas entwickelt wird. Diese Erklärung bekräftigt folgender Versuch, das Schwefelwasser künstlich darzustellen. Eine

Flasche voll gewöhnlichen Brunnenwassers wurde mit Gyps gesättigt, die Auflösung mit Kohlensäure imprägnirt, und, nachdem einige Holzspähne, als organische reducirende Substanz, hineingebracht waren, die Flasche luftdicht verschlossen. Nach Verlauf von noch nicht drei Monaten hatte dieses Wasser ganz die Eigenschaften eines Schwefelwassers, es roch und schmeckte nach Schwefelwasserstoff, fällte Metallaufösungen und trübte sich beim Kochen unter Absetzung von kohlensaurem Kalk.

Die Bestimmung des *Schwefelwasserstoffs* geschah durch Fällen mit einer Silbersalzlösung. Man muss aber dabei wohl beachten, dass das entstandene Schwefelsilber eine bedeutende Menge von mit niedergefallenen Chlorsilber enthält, welches erst nach längerem Auswaschen mit concentr. Ammoniak zu entfernen ist und dessen Fällung durch Anwendung einer ammoniakalischen Silber-Auflösung nicht ganz vermieden werden kann. Aber bei Anwendung der letzten erhält man zugleich mit gefällte kohlensaure Erden, die man nicht vergessen darf, noch besonders mit Salpetersäure auszuziehen. Ihre Fällung kann man überhaupt sicher vermeiden, wenn man die Silberauflösung ohne Ammoniak anwendet und das Wasser vorher mit etwas Schwefelsäure sauer macht; dann aber erfordert das gefällte Schwefelsilber eine um so sorgfältigere Behandlung mit Ammoniak.

Das freie Kohlensäuregas des Wassers wurde auf die Weise bestimmt, dass aus einem bestimmten Gewichte des letztern das Gas ausgetrieben und in einem mit ammoniakhaltigen Kalkwasser gefüllten verschlossenen Apparat geleitet wurde. Aus dem erhaltenen kohlensauren Kalk wurde dann die Menge der Kohlensäure berechnet.

Das Wasser enthält etwas *Stickgas*, von atmosphärischer Luft herrührend, die es gleich allem Quellwasser absorbiert hatte, und die in Berührung mit Schwefelwasser-

stoff ihren Sauerstoff bald verlieren musste. Dieses Gas ist hier demnach zufällig und bedeutungslos. *Sauerstoffgas* liess sich nicht auffinden, es ist auch mit Schwefelwasserstoff unverträglich, wo man etwas Sauerstoffgas unter diesen Umständen antrifft, dürfte es von Luft hergerührt haben, die sich aus dem, als Sperflüssigkeit angewandten Quecksilber dem aus dem Wasser ausgetriebenen Gase beigemischt hatte. Auch ein Gehalt von Kohlenwasserstoffgas war nicht zu entdecken.

Zusammensetzung der Quelle unter dem Gewölbe.

10 Liter Wasser enthalten bei $+ 9^{\circ}$ R. 464 Kubikcentimeter *Schwefelwasserstoffgas*, oder $\frac{1}{22}$ vom Volum des Wassers.

2023 Kubikcentimeter *Kohlensäuregas*, oder ungefähr $\frac{1}{2}$ vom Volum des Wassers.

Stickgas in geringer Menge.

10000 Gewichtstheile Wasser enthalten:

	Wasserfrei.	Mit Krystallwasser.
Schwefelsauren Kalk . . .	9,315	11,759
schwefelsaures Natron . .	6,798	15,369
kohlensauren Kalk mit etwas Talkerde	5,610	5,610
schwefelsaure Talkerde . .	3,636	7,507
Chlormagnium	2,129	3,184
schwefelsaures Kali . . .	0,375	0,375
Kieselerde	0,070	0,070
Calciumsulfhydrat	} unbestimmbare Menge	
Ammoniaksalz		
Thonerde		
Bitumen		
	<hr/>	<hr/>
	27,983	43,374.

Zusammensetzung der Trinkquelle.

10 Liter Wasser enthalten bei + 9° R. 460 Kubikcentimeter *Schwefelwasserstoffgas*, oder $\frac{1}{22}$ vom Volumen des Wassers;

1652 Kubikcentimeter *Kohlensäuregas*, oder $\frac{1}{6}$ vom Volum des Wassers;

Stickgas in geringer Menge.

10000 Gewichtstheile des Wassers enthalten:

	Wasserfrei
Schwefelsauren Kalk	8,868
schwefelsaures Natron	6,397
kohlensauren Kalk	5,876
schwefelsaure Bittererde	3,313
Chlormagnesium	2,114
schwefelsaures Kali	0,353
Kieselerde	0,100
Calciumsulfhydrat	} unbestimmbare Menge
Ammoniaksalz	
Thonerde	
Bitumen	
	26,926.

Zusammensetzung der Badequelle.

10 Liter Wasser enthalten bei + 9° R. 236 Kubikcentimeter *Schwefelwasserstoffgas*, oder ungefähr $\frac{1}{42}$ vom Volum des Wassers;

1052 Kubikcentimeter *Kohlensäuregas*, oder ungefähr $\frac{1}{6}$ vom Volum des Wassers;

Stickgas in geringer Menge.

10000 Gewichtstheile Wasser enthalten:

	Wasserfrei
Schwefelsauren Kalk	7,248
kohlensauren Kalk	4,152
schwefelsaure Bittererde	2,472
schwefelsaures Natron	1,452
Chlormagnesium	0,556
Kieselerde	0,099
Calciumsulfhydrat	} unbestimmbare Menge
Thonerde	
	15,979.

Von der chemischen Natur des Badeschlammes.

Die Wirkung, welche die Schlambäder zu Nenndorf ausüben, ist so energisch, so specifisch und sicher, dass es gewiss von grossem Interesse seyn würde, durch die Analyse eine genaue Kenntniss seiner Bestandtheile zu bekommen, um die Zusammensetzung mit der Wirkung vergleichen zu können, indess von einer in einem fortschreitenden Zersetzungsprocesse begriffenen Masse, wie der Schlamm ist, eine Analyse zu liefern, in der Art, wie wir die Zusammensetzung eines Mineralwassers bestimmen können, ist gegenwärtig noch eine Unmöglichkeit. Man kann zwar das Vorhandenseyn gewisser einzelner Bestandtheile darin nachweisen; man kann im Allgemeinen angeben, dass der Schlamm ein Gemenge von Erde mit verwesenen Pflanzenstoffen ist, wie es scheint verschieden von der gewöhnlichen Dammerde, weil der Verwesungsprocess unter Wasser vor sich gegangen ist; allein, wenn wir versuchen, um von allen seinen einzelnen durch den Verwesungsprocess aus den Pflanzen entstandenen Bestandtheilen Rechenschaft zu geben, so stossen wir immer auf die Unsicherheit, ob das, was wir daraus abscheiden, wirklich als solches darin enthalten wäre, oder ob es erst durch den Einfluss der zur Analyse angewandten Mittel entstanden ist. Aus diesem Grunde beschränkte man sich auf die Beschreibung des allgemeinen chemischen Verhalten dieses Schlammes.

Der Badeschlamm zu Nenndorf hat eine schwarzgraue Farbe, riecht stark nach Schwefelwasserstoffgas. Nach völligem Eintrocknen hinterlässt er eine graue erdige Masse, die beim Erhitzen an der Luft anfangs mit Flamme verbrennt und dabei wie verbrennender Torf riecht. Der durch Verbrennen entstandene Gewichtsverlust beträgt ungefähr 36 Procent. Der Rückstand ist eine graue Erde

und enthält die gewöhnlichen anorganischen Bestandtheile der Dammerde und die Salze der Schwefelquellen.

Der Schlamm ist mit Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäuregas imprägnirt, und sein Gehalt an ersterem Gase scheint selbst grösser zu seyn, als der der Quellen. Jedenfalls enthält er eine viel bedeutendere Menge von einem *Schwefelsalze* (an eine Schwefelleber gebundenen Schwefelwasserstoff). Wenn man ihn kochen lässt, so dauert es ungewöhnlich lange, ehe er aufhört Schwefelwasserstoff zu entwickeln, und ist endlich dieser Zeitpunkt eingetreten, und man setzt eine Säure hinzu, so beginnt die Entwicklung des Schwefelwasserstoffs von Neuem. Es ist leicht einzusehen, wie wichtig diese Umstände für die Erwärmung der Schlammbäder sind, indem offenbar der Schlamm zufolge dieses Verhaltens beim Erwärmen, wenigstens in Betreff seines Schwefelgehaltes, nichts von seiner ursprünglichen Beschaffenheit und Kraft verlieren kann. Ausserdem enthält der Schlamm eine nicht unbeträchtliche Menge mechanisch eingemengten *freien Schwefels*, der sich ohne Zweifel nach und nach als *Lac. sulphuris* aus dem Schwefelwasserstoff abgeschieden hat. Erhitzt man den völlig trocknen Schlamm vorsichtig bis zu einem gewissen Grade, so riecht er wie erhitzter Schwefel und am Boden des Gefässes bemerkt man sublimirten geschmolzenen Schwefel. Auch die Alkoholauszugung des getrockneten Schlamms trübt sich beim Erkalten und hinterlässt eine braune schmierige Masse, die mit Flamme und mit Geruch nach Schweflichtsäure verbrennt.

Die *moderartigen* (humusartigen) Bestandtheile des Schlamms lassen sich durch verdünnte Auflösung von kaustischem Kali ausziehen und Essigsäure schlägt daraus einen dunkelbraunen schwefelhaltigen Moder nieder. In der Kaliauflösung bildet sich nämlich unterschweflichtsaures Kali, welches bei der Fällung des Moders unter Entwicklung

von Schweflichtsäure und Fällung von Schwefel zersetzt wird. Der Schlamm enthält auch die *Quellsäuren*. Sie gehen sich durch die Niederschläge zu erkennen, welche die Kalilösung, nach der Fällung des Moders mit überschüssiger Essigsäure, mit essigsaurem Kupfer und -Blei giebt. Die Digestion des Schlammes mit kohlensaurem Natron liefert eine braune Flüssigkeit; aus der Essigsäure nichts niederschlägt, aber sowohl Salzsäure als essigsaures Kupfer bewirken darin einen starken braunen Niederschlag.

Bei der trocknen Destillation verhält sich der Schlamm wie eine sehr *stickstoffreiche* organische Substanz. Die flüssigen Destillationsprodukte sind dem Geruch nach kaum von denen thierischer Produkte zu unterscheiden. Sie enthalten viel kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium. Dieser Gehalt an stickstoffreichen Materien giebt sich auch durch die anhaltende Ammoniakentwicklung zu erkennen, welche bei Digestion des Schlammes mit kaustischem Kali entsteht. Wiewohl hierbei der grösste Theil des Ammoniaks erst durch Einwirkung des Kalis allmählig erzeugt zu werden scheint, so enthält doch der Schlamm offenbar auch schon *fertig gebildete Ammoniaksalze*; denn man bemerkt augenblicklich Ammoniakgeruch bei der Benetzung des getrockneten Schlammes mit Kalilauge. Dies Ammoniak hat sich ohne Zweifel aus den eiweissartigen Bestandtheilen erzeugt, durch deren Verwesung der Schlamm entstanden ist, und es mussten sich dabei Ammoniaksalze und nicht salpetersaure Salze erzeugen, da die Fäulniss unter Wasser, also ohne Luftzutritt statt fand. Auch enthielt der Schlamm keine salpetersaure Salze.

Die Soolbäder bei Rodenberg.

Das Soolbad bei Rodenberg liegt nahe am Aubäche, eine halbe Stunde von Nenndorf. Von der kurfürstl. Saline

zu Rodenberg wird die Soole durch Röhren in diese Badeanstalt geleitet, welche von der Saline drei Viertelstunden, von der Quelle der Soole etwa eine Stunde entfernt liegt.

Die Soole enthält freie Kohlensäure und trübt sich beim Kochen unter Absetzen von kohlensaurem Kalk.

In 10000 Gewichtstheilen sind enthalten:

	Wasserfrei
Chlornatrium	64,90
schwefelsaurer Kalk	19,30
schwefelsaures Natron	14,07
Chlormagnium	13,04
kohlensaurer Kalk	6,00
schwefelsaures Kali	0,13
Kieselerde	0,26
Brom } gebunden an Natrium und Magnium	
Jod }	
freie Kohlensäure $\frac{1}{3}$ vom Volum	

117,70.

Beim Versieden auf der Saline wird diese Soole ohne Zweifel eine grössere Menge von Kochsalz liefern, als hier angegeben ist, weil sich beim Concentriren derselben das Chlormagnium mit einer entsprechenden Menge von schwefelsaurem Natron in Kochsalz und Bittersalz zersetzt. Brom ist in grösserer Menge vorhanden als Jod, und wenn beide in der ungradirten Soole auch nur in geringer Menge enthalten sind, so ist das Brom in der Mutterlauge doch so angesammelt, dass beim Einleiten von Chlorgas seine Gegenwart sich sogleich durch die entstehende gelbe Färbung der Flüssigkeit zu erkennen giebt, aus der man es nachher mit Aether leicht ausziehen und isolirt darstellen kann. In Betracht dieses stärkeren Jod- und Bromgehaltes der Mutterlauge ist auch von dieser als Zusatz zu den Bädern in manchen Fällen eine grosse Wirksamkeit zu erwarten.