isomeren Körper mit Ammoniak erhält, geben unter dem Einfluß von schwefligsaurem Ammoniak in der Kälte einen in prismatischen vierseitigen Nadeln krystallisirenden Körper, der durchsichtig, kaum in kaltem Wasser löslich ist und in dem 190fachen Gewicht kochenden Wassers sich löst. Dieser Körper hat bei gewöhnlicher Temperatur die Formel :

Dieselben Chlorüre verwandeln sich beim Kochen unter Verlust von Ammoniak in das Salz von Böckmann.

Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Rippoldsau, im Großherzogthum Baden;

von Dr. *Heinrich Will*,

aufserordentlichem Professor an der Universität zu Gießen.

Wie auf dem übrigen Schwarzwalde, so bilden Granit und Gneis die Hauptgebirgsarten des Kinzigthals *). Von der Oeffnung dieses Thals bei Gengenbach, dessen Boden flach und breit ist, bis nach Hausach herauf, ist Gneis die ausschließlich herrschende, an den Granit angeschobene Gebirgsart und nur zuweilen durchbrechen Granitkuppen dieselbe. Bei Hausach,

*) Die nachstehenden geognostischen Notizen über die nächsten Umgebungen der Quellen verdanke ich dem kenntnißreichen Badearzte von Rippoldsau, Hrn. Dr. Sauerbeck, der im Verein mit dem thätigen Badereigenthümer, Hrn. B. Göringer, keine Anstrengung und kein Opfer scheut, den seit mehr als 300 Jahren bewährten Ruf der Sauerlinge von Rippoldsau zu erhalten und zu heben. Auf den Wunsch des Letzteren habe ich die Analyse der drei Quellen ausgeführt.

wo das Thal sich verengt, ist der Gneis sehr fest und zusammenhaltend, wird aber gegen Wolfach schon etwas seltner, wo der Granit mit Gneis abwechselnd zum Vorschein kommt, während das südöstlich gegen Hornberg hin auslenkende Gutacher Thal ganz aus Granit besteht. Oberhalb Wolfach theilen sich die beiden Formationen; der Granit zieht sich, grösstentheils dem Laufe der Kinzig folgend, über Schiltach und Schenkenzell bis Alpirsbach und Wittichen, der Gneis aber folgt der Wolf über Oberwolfach, Schapbach bis nach Rippoldsau, vorzüglich auf der nordwestlichen Seite dieses Thals. Das ganze zwischen der Wolf und der Kinzig bis zu ihrem Zusammenflusse in Gestalt eines Dreiecks eingeschlossene Gebirg besteht ununterbrochen aus Granit, auf dem bei einer gewissen Höhe der Sandstein aufgelagert ist, welche Auflagerung auch auf den übrigen Theilen des Schwarzwaldes beobachtet wird. Nächst Rippoldsau, auf dem linken Ufer der Wolf, tritt besonders der Granit in grosser Mächtigkeit hervor und bildet unterhalb, am sogenannten Burghache, nackte, schroffe, freistehende Felswände, die aus aufeinander gelagerten Massen bestehen. Das Streichen des Granits, welches sich bei den zu Tage anstehenden Felsmassen gegen den Kniebis zu und am Wege gegen den Burghach zeigt, ist nördlich, das Fallen aber östlich. Auf den Ablösungsflächen zeigen sich nicht selten zollmächtige Glimmerblättchen, zuweilen, jedoch seltener, wird auch hier der Glimmer durch ein kalkartiges Gestein ersetzt und zwar immer in Gesellschaft von Eisenglanz, der eingesprenzt von derbem und krystallinischem Ansehen erscheint. Meistens aber kommt in dieser Gegend Granit von grobem, ziemlich gleichartigem Korne vor, nur der Feldspath zeigt hierin eine Ausnahme, sofern er grosse, meist graulich weisse, selten fleischrothe Partikeln bildet; der Quarz ist grau, die Glimmerblättchen schwärzlich und häufig erscheint noch damit an der Strasse gegen Burghach ein talkartiges Gestein. Aus dem Granite zeigt sich ein mehr oder minder entschiedenes Uebertreten

in den Gneis, der sich von ersterem nur durch die gleichförmigere Vertheilung und Anhäufung seiner Bestandtheile unterscheidet. In mehreren zollmächtigen Schnüren durchzieht Quarz mit Feldspath dieses Gestein und bildet einen allmäligen Uebergang von Granit in Gneis, indem der Quarz nach und nach fast gänzlich verschwindet und nur noch ein feinkörniger fleischrother Feldspath mit vielem Glimmer hervortritt.

Aus diesem Gneislager entspringen nordwestlich des Gebirgsabfalls, fast unmittelbar am Fusse des Kniebis, die Rippoldsauer Mineralquellen. Nächst ihnen scheint sich der Gneis etwas mehr dem Granit zu nähern und nur an großen Massen und ganzen Felsparthien erkennt man noch das schiefrige, dem Gneis eigene Gefüge und einen noch etwas regelmäßigen Zusammenhang seiner Gemengtheile. Bald aber, und nicht ferne von den Mineralquellen, entziehen sich diese beiden Urgebirgsarten dem Auge, indem man nun zu jenem Niveau gelangt, wo der Sandstein selbst das Urgebirge berührt und unmittelbar demselben aufgelagert ist.

Der Reichthum und die Mannichfaltigkeit der Erzlager des Kinzigthales gab in den frühesten Zeiten schon Veranlassung zum Bergbau. Bei Rippoldsau förderte man in den zu diesem Zwecke angelegten Gruben reichliche Mengen von Kupfererzen zu Tage, und im Jahr 1705 blieb sogar, in Folge unvorsichtigen Bergbaus, die Rippoldsauer Quelle aus; zehn Jahre später wurden neue Quellen gefaßt und der Bergwerksbetrieb verboten. Auf den Gruben fanden sich gediegen Kupfer, Kupferglanz mit Kupfergrün und Malachit, Kupferkies u. s. w. auf drusigem, eisen-schüssigem Quarze vor.

Die aus Spalten eines Gneisfelsens entspringenden jetzigen drei Quellen Rippoldsaus heißen *Josephs-*, *Wenzel-* und *Leopoldsquelle*.

Der Behälter der *Josephsquelle* (auch Hauptquelle genannt) ist seiner äußeren Form nach ein von gehauenen Sandsteinen

aufgeführtes Viereck; das Innere desselben ist cylindrisch mit einem gut passenden Deckel von Zinn verschlossen, über welchem noch ein zweiter von Holz angebracht ist, der den oberen Theil der Fassung vollkommen bedeckt. Der Cylinder hat eine Höhe von 2', 7" bad. Maafs und einen Durchmesser von 1', 5", 4". Am Boden dieses Cylinders entquillt das Mineralwasser unmittelbar aus zwei Oeffnungen des Felsens, während aus einer dritten von Zeit zu Zeit sich große Blasen von kohlensaurem Gas entwickeln. Der Cylinder füllt 90½ bad. Maafs und füllt sich, bis auf die Sohle ausgepumpt, in einer Stunde bis zum Ablaufrohr wieder vollkommen an. Durch das zinnerne Ablaufrohr liefert die Quelle in 24 Stunden 2925 Maafs Wasser.

Die *Wenzelquelle* entspringt nur wenige Schritte von der Josephsquelle. Ihr Behälter ist ein längliches Viereck, ebenfalls aus gehauenen Sandstein. Durch vier Oeffnungen des Gneisfelsens ergießt sich das Wasser in den Kasten, der, ausgepumpt, in 2 Stunden und 24 Minuten sich wieder füllt und eine Wassermenge von 191 bad. Maafs faßt; durch das Ablaufrohr liefert die Quelle in 24 Stunden 2160 Maafs Wasser.

Die *Leopoldsquelle* entspringt 954' von den beiden erstgenannten entfernt und unmittelbar am rechten Ufer der Wolf. Die Fassung besteht aus einem Cylinder von rothem Sandstein, der 78¼ bad. Maafs faßt. Dieser etwas conische Cylinder ist mit einem gut schließenden Helm und Röhre versehen, die zum Zwecke haben, das sich aus der Quelle reichlich entwickelnde kohlensaure Gas, zum Behufe von Gasbädern, in große Gasometer zu leiten. Das zinnerne Ablaufrohr liefert in 24 Stunden 1100 Maafs Wasser. — Die Versendungen des Mineralwassers belaufen sich im Durchschnitt jährlich auf mehr als eine halbe Million Flaschen.

Sämmtliche Quellen Rippoldsau's gehören der Klasse der Stahlsäuerlinge an und zwar mit einem vorwaltenden Gehalt an schwefelsaurem Natron. Ihr Wasser ist in den Fassungen voll-

kommen klar, schmeckt angenehm prickelnd, salzig bitterlich, perlt stark beim Schütteln oder Ausgießen und reagirt gegen Lackmustinctur schwach röthend, wie alle mit kohlensaurem Gas übersättigte Flüssigkeiten. In den Fassungen der Quellen steigt eine reichliche Menge von Gasblasen in die Höhe, die nach einem mit dem Gase der Leopoldsquelle angestellten Versuche fast nur aus Kohlensäure bestehen. Eine in der Quelle selbst aufgefangene Portion des Gases wurde bis auf einen sehr unbedeutenden Rückstand von Kalilauge absorbirt. — Auch das versendete Wasser der Josephsquelle setzt, in Folge der in Anwendung gebrachten zweckmäßigen Füllungsmethode, mit der Zeit nur eine geringe Menge von kohlensauen Erden und Eisen-oxyd an den Wänden der Flasche ab.

In der Leopoldsquelle ist dem aufsteigenden kohlensauren Gase eine äußerst kleine Menge von Schwefelwasserstoff beigemischt, weshalb das Wasser derselben einen schwachen Geruch nach diesem Gase besitzt. Dieser Gehalt an Schwefelwasserstoff ist so unbedeutend, daß bei einem Versuche, denselben quantitativ mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber-oxyd in 360 C.C. Wasser zu bestimmen, nicht so viel Schwefelsilber erhalten wurde, daß dasselbe nach der sorgfältigsten Behandlung mit Salpetersäure und Zusatz von salpetersaurem Baryt als schwefelsaurer Baryt fällbar gewesen wäre.

Die Temperatur der Quellen war am 15. October 1845, bei einer äußeren Lufttemperatur von 9° C., mit einem genauen Thermometer ausgemittelt, bei der :

Josephsquelle . 9°,9 C.

Wenzelquelle . 9°,6 „

Leopoldsquelle . 9°,9 „

Läßt man das vollkommen klare Wasser der drei Quellen einige Zeit in einem offenen Gefäße stehen, so entsteht nach und nach ein zuerst bräunlicher, später heller und krystallinischer

Niederschlag, der der größeren Menge nach aus Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde, kohlensaurem Kalk und Bittererde besteht. In dem Wasser der Leopoldsquelle entsteht dieser Absatz leichter und in reichlicherer Menge, als in dem Wasser der beiden anderen, er ist außerdem verhältnißmäßig reicher an Eisenoxyd und Kieselerde. Die nähere Untersuchung des Absatzes der drei Quellen, sowie er sich an ihren Abflusströhren in beträchtlicherer Menge erzeugt, gab ferner einen Gehalt von mehreren schweren Metalloxyden, namentlich von Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinnoxidul, Antimonoxyd und arseniger Säure.

Beim Erhitzen der Mineralwasser zum Sieden erfolgt die Abscheidung des oben erwähnten Niederschlags rascher und reichlicher, filtrirt man, nach halbstündigem Kochen, die Flüssigkeit von dem Niederschlag klar ab, so findet man darin bei genauer qualitativer Untersuchung folgende Bestandtheile als in Wasser lösliche Salze :

Basen	Säuren
Natron	Schwefelsäure
Kali	Salzsäure.
Bittererde	
Kalk.	

Das Natron, Kali und der Kalk sind als schwefelsaure Salze vorhanden, die Bittererde theils als schwefelsaures Salz, theils als Chlormagnesium. Die beim Kochen niederfallenden Bestandtheile sind in freier Kohlensäure gelöst in dem Wasser vorhanden.

Die sorgfältige Prüfung des flüssigen Theils des Verdampfungsrückstandes von 100 Flaschen = 50 bad. Maafs Wasser, ergab weder einen Gehalt von Jod, noch von Brom oder Lithion. Ebenso wenig konnte in dem in Wasser unlöslichen Theile des Verdampfungsrückstandes ein Gehalt an Phosphorsäure oder Fluor nachgewiesen werden, er enthielt dagegen nachweisbare

Spuren von Mangan, sowie bestimmbare Mengen der oben genannten Metalloxyde. In Betreff der Quantitäten, in welchen diese Metalloxyde in dem Ocker vorhanden sind, verweise ich auf die unten mitgetheilten Bestimmungen. — Quell- und Quellsalzsäure konnten weder in dem Eisenoxydabsatze, noch in dem unlöslichen Theil der Mutterlauge nachgewiesen werden, dagegen fand sich, wie fast in jeder Quelle, eine Spur sogenannter „organischer Materie“ vor.

Bei der quantitativen Analyse der drei Mineralwasser, wurde das bei den Quellen dieser Klasse übliche Verfahren eingehalten.

Zur Bestimmung der Gesamtmenge der fixen Bestandtheile wurde eine genau gewogene Menge Mineralwasser in einer tarirten Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft und der trockne Rückstand seinem Gewicht nach bestimmt.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde ein bekanntes Gewicht Wasser mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbarium gefällt; die Ausmittelung des Chlors wurde durch Fällung des mit Salpetersäure angesäuerten Wassers mittelst salpetersaurem Silberoxyd vorgenommen.

Um die Menge der Kieselerde, des Eisenoxyds, der Thonerde, sowie die Totalquantität des Kalks und der Bittererde zu erfahren, wurden bekannte Gewichte der Mineralwasser mit Salpetersäure schwach angesäuert und zur Trockne verdampft. Der nach dem Wiederaufnehmen der trocknen Masse in Salzsäure bleibende Rückstand war Kieselerde. Er wurde gegläht, gewogen und auf seine vollkommene Reinheit geprüft. Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salmiak versetzt und mit Ammoniak gefällt. Es fiel Eisenoxyd und Thonerde nieder, die bei Luftabschluß abfiltrirt, ausgewaschen, wieder in Salzsäure aufgelöst und durch Kochen mit starker Kalilauge von einander getrennt wurden. Das rückständige Eisenoxyd

wurde, nach zweimaliger Behandlung mit Kali, wieder in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Aus der kalischen Lösung erhielt man durch Neutralisiren mit Salzsäure und dann mit Ammoniak die Menge der Thonerde.

In der vom Eisenoxyd und der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Zusatz von oxalsaurem Ammoniak der Kalk als oxalsaurer Kalk gefällt und derselbe nach dem Auswaschen gegläht und als kohlen-saurer Kalk gewogen. Im Filtrat, welches durch Verdampfen etwas eingeengt war, erhielt man durch Zusatz von phosphorsaurem Natron und Ammoniak den ganzen Bittererdegehalt, der aus dem geglähten phosphorsauren Salze derselben berechnet wurde.

Um die Quantität des Kalks und der Bittererde zu erfahren, die als lösliche Salze in den Quellen vorhanden sind, wurde ein bekanntes Gewicht Wasser so lange im Sieden erhalten, als noch ein Niederschlag von kohlen-sauren Erden entstand. In der von den letzteren abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Kalk und die Bittererde genau wie oben bestimmt.

Durch Auflösen der auf dem Filter gebliebenen kohlen-sauren Verbindungen in verdünnter Salzsäure erhielt man, nach Abscheidung der Kieselerde, des Eisenoxyds und der Thonerde auf dem obigen Wege, durch successive Fällung mit oxalsaurem Ammoniak und mit phosphorsaurem Natron die Menge des Kalks und der Bittererde, die als kohlen-saure Salze in der freien Kohlensäure des Wassers gelöst sind.

Zur Bestimmung des Kalis und Natrons wurde eine bekannte Gewichtsmenge des Wassers eine halbe Stunde gekocht, alsdann Barytwasser bis zur Ausfällung aller Schwefelsäure und bis zur stark alkalischen Reaction hinzugefügt. Aus dem Filtrat wurde der Barytüberschuß durch kohlen-saures Ammoniak und freies Ammoniak gefällt und die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Salmiak versetzt im Wasserbade verdampft, der Rückstand

gelinde geglüht und gewogen. Er enthielt nun Chlornatrium und Chlorkalium; letzteres wurde mittels Platinchlorid ausgefällt.

Alle diese quantitativen Versuche wurden, um eine sichere Controlle ihrer Richtigkeit zu erhalten, doppelt ausgeführt.

Die in den Quellen vorhandene freie Kohlensäure wurde durch Fällung eines an der Quelle selbst abgemessenen Volums Wasser mittelst Chlorcalcium und Ammoniak u. s. w. bestimmt.

Die Ergebnisse der quantitativen Analyse sind :

I. Josephsquelle.

a) in 10,000 Theilen.

Schwefelsaures Natron .	12,4776
" Kali . .	0,5114
Schwefelsaure Bittererde .	2,3801
Schwefelsaurer Kalk . .	0,8463
Chlormagnesium	0,7957
Kohlensaurer Kalk . . .	11,1835
Kohlensaure Bittererde .	0,2416
Kohlensaures Eisenoxydul	0,4037
Thonerde	0,0953
Kieselerde	0,5180

Summe der fixen Bestandtheile 29,4532

Freie Kohlensäure 28,8095.

Specifisches Gewicht = 1,00385.

b) In einem Pfunde = 7680 Gran.

	Grane
Schwefelsaures Natron . . .	9,582
„ Kali . . .	0,392
Schwefelsaure Bittererde . .	1,827
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,649
Chlormagnesium	0,611
Kohlensaurer Kalk	8,568
Kohlensaure Bittererde . .	0,185
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,320
Thonerde	0,073
Kieselerde	0,397
	<hr/>
	22,604

Freie Kohlensäure 22,125.

Die Josephsquelle enthält dem Volum nach in 100 Vol. bei der Temperatur der Quelle 151,22 Vol. oder in 1 Pfund (= 32 Cubikzoll) 48,4 Cubikzoll freier Kohlensäure.

II. Wenzelquelle.*a) In 10,000 Theilen.*

Schwefelsaures Natron . .	9,8039
„ Kali . . .	0,2265
Schwefelsaure Bittererde .	1,8273
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,8335
Chlormagnesium	0,7498
Kohlensaurer Kalk	9,5400
Kohlensaure Bittererde . .	0,2500
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,2650
Thonerde	0,0840
Kieselerde	0,4340
	<hr/>
	24,0140

Freie Kohlensäure 25,6037.

Specifisches Gewicht der Wenzelquelle = 1,00359.

b) In einem Pfunde = 7680 Gran.

Schwefelsaures Natron . .	7,529
„ Kali . . .	0,173
Schwefelsaure Bittererde .	1,403
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,640
Chlormagnesium	0,575
Kohlensaurer Kalk . . .	7,326
Kohlensaure Bittererde . .	0,192
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,203
Thonerde	0,064
Kieselerde	0,333
	<hr/>
	18,438

Freie Kohlensäure 19,663.

Die Wenzelquelle enthält (bei der Temperatur der Quelle = 9°,6 C.) in 100 Vol. Wasser 134,20 Vol. Kohlensäure oder in 32 Cubikzoll 42,94 Cubikzoll.

III. Leopoldsquelle.

a) In 10,000 Theilen.

Schwefelsaures Natron . .	5,9411
„ Kali . . .	0,2440
Schwefelsaure Bittererde .	3,6423
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,2203
Chlormagnesium	0,4421
Kohlensaurer Kalk . . .	13,3300
Kohlensaure Bittererde . .	1,4312
Kohlensaures Eisenoxydul	0,6250
Thonerde	0,0822
Kieselerde	0,6790
	<hr/>

Summe der fixen Bestandtheile 26,6372

Freie Kohlensäure 29,8420.

Specifisches Gewicht = 1,00371.

b) In einem Pfunde = 7680 Gram.

Schwefelsaures Natron . .	4,562
„ Kali . . .	0,187
Schwefelsaure Bittererde .	2,797
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,169
Chlormagnesium	0,339
Kohlensaurer Kalk	10,237
Kohlensaure Bittererde . .	1,099
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,480
Thonerde	0,063
Kieselerde	0,521

Fixe Bestandtheile 20,454

Freie Kohlensäure 22,918.

Die Leopoldsquelle enthält in 100 Vol. Wasser 157,35 Vol. Kohlensäure oder in 32 Cubikzoll 50,36 Cubikzoll bei 9°,9 C.

Ueber das Vorkommen von arseniger Säure und anderer Metalloxyde in Mineralquellen und deren quantitative Ermittlung; von *Denselben*.

In dem „siebenten Theil der Bücher und Schriften des edlen hochgelehrten und bewährten Philosophi und Medici, Philippi Theophrasti Bombasti von Hohenheim, Paracelsi genannt,“ findet sich folgende Stelle von dem Bad Gastein :

„Das Bad in Gastein, im Salzburger Fürstenthumb, nimmt sein Ursprung aus dem Kalch der Margaziten, Antimonii und desselbigen Salniters; Lauft aus dem sechsten Theil der Globel,