ältere indirecte verdrängen zu wollen, denn diese wird bei exacter Ausführung der Mineralwasseranalyse, weniger sonstige Fehlerquellen in sich schliessend, immer sehr genaue Zahlen liefern. Meine Methode wird sich aber sehr gut zur Controle der indirecten Methode eignen und als solche dem Analytiker gute Dienste leisten, sie füllt endlich eine vorhandene Lücke insofern aus, als sie die Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure in Mineralwässern ohne vorgängige vollständige Analyse derselben: bekanntlich eine eben so zeitraubende als mühevollen Arbeit, auszuführen gestattet, und zwar um so schneller und sicherer, je weniger Bicarbonate der Alkalien ein Mineralwasser enthält.

Enthält dasselbe ausser Kohlensäure noch Schwefelwasserstoff, so muss das Verfahren natürlich modificirt werden.

Chemische Analyse der Schönbornsquelle bei Kissingen;

von

Dr. E. von Gorup-Besanez.

Der Schönbornsprudel, eine erbohrte gasreiche Soolquelle, circa 3 Kilometer nördlich von Kissingen, am Ausgange des Dorfes Hausen am linken Ufer der fränkischen Saale gelegen, spielt unter den Kurmitteln Kissingens eine bedeutende Rolle. Er wird, sowie die Soole des etwas südlicher gelegenen Soolsprudels in der Salinenbadeanstalt, zur Bereitung von Soolbädern benutzt und kommt die Schönbornsprudelsoole in neuester Zeit auch zur Trinkkur mehr und mehr in Gebrauch, und zwar theils allein, theils combinirt mit Rakoczy und Pandur getrunken. Die Quelle

ist schon seit 1650 bekannt und diente in früherer Zeit zur Salzgewinnung. Bei der Anlage des viereckigen, anfänglich bis zu einer Tiefe von 53 Fuss reichenden Schachtes stiess man schon bei 9 Fuss Tiefe auf verschiedene kleine Salzquellen, welche mehr und mehr zunahmen, bis man bei etlichen 50 Fuss Tiefe auf den festen Buntsandstein traf. Von hier aus wurde das Bohrloch von 4 Zoll Durchmesser bis zur Tiefe von 222 Fuss abgeteuft, wodurch eine etwa $1\frac{1}{2}$ procentige Soolquelle gewonnen wurde, die 6 Cubikfuss Wasser in der Minute lieferte. Um die Menge der Soole, die abgenommen hatte, zu vermehren und vielleicht auch zu einer reicheren Soolquelle zu gelangen, setzte man die Bohrung vom Jahre 1831 an weiter in die Tiefe fort und war im Herbst 1846 bis zu einer Tiefe von 1240 Fuss gelangt, wo die Menge der in der Minute gelieferten Soole mit einem Rohsalzgehalte von ungefähr 2 Proc. 90 Cubikfuss betrug. In der Hoffnung, bei fortgesetzter Bohrung ein Steinsalzlager zu erreichen, setzte man die Bohrung weiter fort, gelangte aber bei 1680 Fuss Tiefe zu einem unerwarteten Ergebnisse. Es kam nämlich eine reine kohlensaure Gasquelle von grosser Mächtigkeit zum Vorschein. Nach Abdämmung dieser letzteren durfte man hoffen, das gewünschte Steinsalzlager bald zu erreichen, denn bei 1812 Fuss erhielt man eine $27\frac{1}{4}$ procentige Soole. Bald aber zeigte sich, dass das Salzflötz eine nur sehr geringe Mächtigkeit besass, und das eigentliche Steinsalzlager noch tiefer liegen musste. Die Bohrarbeit wurde daher fortgesetzt, bis am 1. Mai 1854 in einer Tiefe von 2001 Fuss 9 Zoll das Bohrgestänge abbrach und hierdurch die Bohrung beendet wurde.

Das Bohrloch geht demnach heute bis auf eine Tiefe von 2001' 9" (bair. Fuss) = 584,22 Meter von der Hängebank des Schachtes gerechnet nieder, und wurden, wie die von Prof. Sandberger in Würzburg mit dem Bohrmehl angestellten Untersuchungen ergaben, nachbenannte Schichten aufgeschlossen:

Zeit der Bohrung.	Mäch- tigkeit in Fuss.	Tiefe in Fuss.	G e s t e i n e.
	56'		Schutt.
27. Dec. 1831	274'	56'	Buntsandstein. (Bei 222' Soolquelle mit sehr ge- ringem Gasgehalte.)
Herbst 1832		330'	360'
Herbst 1845	910'		Buntsandstein. 1097' (Bei 1240' Soolquelle ohne Gas.)
Herbst 1846		1240'	
26. Juni 1848	350' 9"		Buntsandstein.
	17' 11"	1590' 9"	Kalkstein.
14. Sept. 1848	16' 1"	1608' 8"	Körniger u. krystallis. Gyps.
23. Sept. 1848	4' 1"	1624' 9"	Kalkstein.
29. Sept. 1848	2' 9"	1628' 10"	Dichter Gyps.
2. Oct. 1848		1631' 7"	Rother Schieferthon, abwechs. mit Kalk, Mergel u. Gyps. (Bei 1680' 5" Sprudelquelle mit starkem Gasgehalte.)
27. Dec. 1848	67' 3"	1698' 10"	
	3' 9"		Hier scheint dichter Kalk mit Schwefeleisen anzu- stehen.
2. Jan. 1849		1702' 7"	
	37' 5"		Blauschwarzer Kalk.
10. Febr. 1849		1740'	
	35' 1"		Rother gesalzener Thon m. Gyps.
20. März 1849	35' 5"	1775' 1"	Blauer Salzthon.
26. April 1849	1' 6"	1810' 6"	Bräunlicher Thon mit Gyps, gesalzen.
27. April 1849	12' 3"	1812'	Salzgebirge.
16. Mai 1849	8' 4"	1824' 3"	Salzgebirge mit Gyps.
31. Mai 1849	51' 5"	1832' 7"	Salzgebirge mit Gyps und Anhydrit.
28. Febr. 1853		1884'	
	115'		Anhydrit.
24. April 1854	2' 9"	1999'	
1. Mai 1854		2001' 9"	Anhydrit mit Gyps wechselnd.

Untere Abtheilung des Buntsandsteines.

Leberschiefer mit sogen.
Hornkalk und Gyps.

Bituminöser
Plattendolomit
des obersten
Zechsteines.

Salzmergel.
des mittleren Zechsteines.

Durch die Untersuchungen Prof. Sandberger's¹⁾ ist die früher herrschende Ansicht, dass der Buntsandstein bei Kissingen nur bis zur Tiefe von 1590 Fuss = 464 M. reiche, und die im Schönbornsprudelbohrloche von 1590 bis 1698 Fuss (464 bis 495,56 M.) reichende Gesteinsschichte bereits dem Zechsteine angehöre, als widerlegt zu erachten. Diese Schichte, welche sich durch ihr chemisches Verhalten durchaus von dem nächstliegenden oberen Gliede der Zechsteinformation unterscheidet, und welche vorherrschend aus rothem Schieferthone, abwechselnd mit Kalk (sogenannter Hornkalk), Mergel und Gyps besteht, gehört vielmehr noch dem untersten Buntsandsteine an, während erst in der Tiefe von 495,56 M. der Plattendolomit der obersten Zechsteinformation beginnt, welcher chemisch untersucht, viel Kalk und Magnesia, etwas Eisenoxyd, Kieselerde und Thonerde mit viel Bitumen als Bestandtheile ergab, sich sonach als ein durch Thon und Bitumen verunreinigter Dolomit herausstellte. Diese Schichte reicht bis zur Tiefe von 1740 Fuss (507,84 M.), während die unter derselben gelagerten Bänke von 1740 bis 2001 Fuss (507,84 bis 584 M.) dem tieferen Theile der oberen Region des Zechsteines angehören. Die tiefsten erbohrten Schichten von 1884 bis 2001 Fuss (549,9 bis 584 M.) enthielten blaugrauen Anhydrit, hier und da mit Krystalldrusen des Minerals, die von sehr kleinen Eisenkieskrystallen wie übersät waren.

Auf die Umsetzung des diese Gesteinsschichte imprägnirenden Eisenkieses in Eisenvitriol und freie Schwefelsäure ($\text{FeS}_2 + 7\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{Fe} + \text{SO}_4\text{H}_2$) führt Sandberger das Auftreten der Kohlensäuregasquelle zurück, indem die Schwefelsäure aus dem Dolomit Kohlensäure entwickle, natürlich unter Bildung von Calcium- und Magnesiumsulfat, während durch die freie Kohlensäure ein Theil des Calcium- und Magnesiumcarbonats in Gestalt von Bicarbonaten in Lösung gehe. Andererseits setze sich

¹⁾ Sandberger, Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg. N. F. Bd. I, 162.

das gebildete Ferrosulfat mit den Carbonaten des Calciums und Magnesiums in Ferrocarbonat, Calciumsulfat und Magnesiumsulfat um, von welchen ersteres durch Vermittelung der freien Kohlensäure ebenfalls in Lösung gebracht werde.

Die chemische Zusammensetzung der Schönbornsprudelsoole steht mit dieser Hypothese in voller Uebereinstimmung.

Die beiden Soolquellen des Schönborn- und des Soolsprudels sind sonderbarer Weise chemisch noch wenig untersucht. Vom Soolsprudel liegt eine bereits vor mehr wie 40 Jahren ausgeführte Analyse von Kastner vor. Wenn man berücksichtigt, dass zu jener Zeit die analytischen Methoden noch lange nicht so ausgebildet waren, wie heutzutage, und bei Quellen wie den in Frage stehenden Zusammensetzungsänderungen innerhalb längerer Zeiträume mehr Wahrscheinlichkeit für sich haben, wie die Annahme gleichbleibender Zusammensetzung, so wird man nicht umhin können, der Kastner'schen Analyse nur historischen Werth zuzugestehen. In den letzten Jahren sind von Dr. Heckenlauer Analysen des Soolsprudels und des Schönbornsprudels ausgeführt, und deren Resultate in Balling's Badeschrift: „Die Heilquellen und Bäder zu Kissingen, 8. Aufl. 1876, S. 102“ mitgetheilt. Bezüglich des Soolsprudels wurde es durch die Heckenlauer'sche Analyse zur Gewissheit, dass seit der Zeit der Kastner'schen Analyse die Zusammensetzung der Soolsprudelsoole sich erheblich geändert hat. Vom Schönbornsprudel aber wurde überhaupt vor Heckenlauer eine Analyse nicht ausgeführt. Von den Heckenlauer'schen Analysen sind übrigens, wie es scheint, die analytischen Daten, die Details der zur Anwendung gekommenen analytischen Methoden u. s. w. weder in Fachzeitschriften, noch selbstständig veröffentlicht, und beschränkt sich demnach, was man davon weiss, einfach nur auf die in obiger Badeschrift, und die in Valentiner's Handbuch der allgemeinen und speciellen Balneotherapie, 2. Aufl., 1876, S. 290 gegebene Zusammenstellung der quantitativen

Ergebnisse. Selbstverständlich fällt dadurch die Möglichkeit der Beurtheilung der letzteren weg, was sehr zu bedauern ist.

Seit mehreren Jahren regelmässiger Kurgast von Kissingen, konnte es nicht ausbleiben, dass die chemischen Verhältnisse der dortigen Kurmittel mein Interesse mehr und mehr in Anspruch nahmen. Als daher der Vorstand des dortigen Actienbadeetablissements, Herr Hofrath Dr. Gätschenberger, mich ersuchte, die Schönbornsquelle einer neuen umfassenden Analyse zu unterwerfen, so entschloss ich mich gern dazu.

Es schien mir aber im allseitigen Interesse gelegen, die beiden Sprudelsoolen: jene des Sool- und jene des Schönbornsprudels einer vollständigen Analyse zu unterwerfen, um festzustellen, inwiefern sich dieselben in ihrer quantitativen Zusammensetzung von einander unterscheiden. Da beide Soolquellen, wie sich dies bei verschiedenen Experimenten, die mit der Schönbornquelle gemacht wurden, herausstellte, in genauem Zusammenhange stehen und im gleichen Terrain entspringen, so war auch eine grosse Uebereinstimmung in ihrer Zusammensetzung zu erwarten. Endgültig konnten aber diese Fragen nur durch genaue vergleichende Analysen erledigt werden, welche den in Kissingen sich ungewöhnlich breit machenden abweichenden Meinungen über das Verhältniss beider Soolen ein für allemal ein Ende gemacht hätten. Leider aber scheiterte meine Absicht, auch die Soole des Soolsprudels der Analyse zu unterwerfen, an Verhältnissen, deren Beseitigung nicht in meiner Macht stand, und musste ich mich darauf beschränken, eine genaue Analyse der Schönbornsprudelsoole auszuführen, deren Resultate in vorliegender Abhandlung niedergelegt sind.

Die Vorarbeiten, sowie die an Ort und Stelle vorzunehmenden Bestimmungen wurden am 28. Mai 1877 am Sprudel selbst vorgenommen, das zur Analyse erforderliche Wasser direct dem Sprudel entnommen und in mit gut eingeriebenen Glasstöpseln versehene Glasflaschen gefüllt, die dann sorgfältig mit Blase überbunden wurden. Zum

Nachweise in minimalen Mengen vorhandener Bestandtheile wurden grössere Mengen der Soole in vorher sorgfältig gereinigte Ballons gefüllt. Solche grössere Quantitäten Soole wurden mir auch später noch im Laufe des Sommers und Herbstes 1877 nach Erlangen gesendet; ebenso zur Sicherstellung der Frage der gleichbleibenden quantitativen Zusammensetzung der Soole innerhalb der zur Analyse verwendeten Zeit kleinere Soolemengen am Sprudel selbst auf Glasflaschen gefüllt, nachträglich nach Erlangen geschickt. Hierbei, sowie auch bei meiner wiederholten Anwesenheit in Kissingen hatte ich mich der wirksamsten Unterstützung des Herrn Hofraths Dr. Gätschenberger, sowie des Inspectors des Actienbadeetablissements, des Herrn Demuth, zu erfreuen; ihnen für ihre Bereitwilligkeit auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank zu sagen, ist mir Bedürfniss.

Die Analyse wurde von mir selbst in dem unter meiner Leitung stehenden chemischen Universitätslaboratorium in Erlangen ausgeführt und leistete mir dabei Herr Dr. O. Liezenmayer, erster Assistent am Laboratorium, werthvolle Beihülfe. Sie wurde im Laufe des Herbstes 1877 begonnen und im Winter 1878 beendet. Durch verschiedene Versuche wurde festgestellt, dass sich die Zusammensetzung der Quelle während der Dauer der chemischen Untersuchung, namentlich auch in Bezug auf ihren Gehalt an Kohlensäure und an Kochsalz, nicht geändert hatte.

A. Physikalische Verhältnisse.

Der geräumige Schacht des Schönbornsprudels befindet sich innerhalb eines hohen aus Fachwerk erbauten Pavillons. Die Soole gelangt unter lebhaftem Aufschäumen in denselben, und befindet sich die Wassermasse in beständiger wallender Bewegung. Ein in einiger Entfernung von dem Wasserniveau in den Schacht gesenktes Licht verlöscht in Folge des reichlichen Ausströmens der Kohlensäure sofort. Die Menge des von der Quelle gelieferten

Wassers wird zu 34 bis 35 Cubikfuss in der Minute angegeben.

In Masse, von oben herab gesehen, besitzt die Soole eine hellgrünliche Farbe, im Glase dagegen erscheint sie nahezu farblos und nur schwach opalisirend. Sie perlt etwas und setzt an den Glaswandungen Gasbläschen ab. Ihr Geschmack ist salzig und etwas bitterlich, zugleich schwach prickelnd, durchaus nicht unangenehm. Ausgesprochenen Geruch besitzt sie nicht. Verschliesst man das Glas mit der flachen Hand und schüttelt, so giebt sich nicht der geringste Geruch nach Schwefelwasserstoff zu erkennen.

Lackmuspapier in die Soole getaucht, färbt sich schwach weinroth; beim Trocknen verschwindet die Röthung wieder. Curcuma- und rothes Lackmuspapier werden durch die Soole nicht verändert.

Die Temperatur der Soole wurde durch Einsenken einer Flasche, in welcher ein sehr genaues Thermometer befestigt war, in den Brunnenschacht bestimmt. Nach raschem Herausziehen der Flasche konnten die Grade bequem abgelesen werden.

Am 19. September 1876, Nachmittags 3 Uhr bei $+15^{\circ}$ C. (12° R.) Lufttemperatur war die Temperatur der Soole im Brunnenschachte $+19,2^{\circ}$ C. (15° R.). Die mittlere Lufttemperatur jenes Tages betrug $12,5^{\circ}$ C. (10° R.).

In Hofrath O. Diruf's Brunnenschrift¹⁾: „Kissingen und seine Heilquellen“ wird die Temperatur der Schönbornsprudelsoole zu $+19^{\circ}$ C. angegeben, während sie nach Heckenlauer²⁾ $+20,1$ bis $+20,4^{\circ}$ C. beträgt. Jedenfalls wird ihre Temperatur im Brunnenschachte durch Jahreszeit, Bodenwärme und äussere Lufttemperatur bis zu einem gewissen Grade beeinflusst. Letzterer Einfluss ist leicht verständlich, wenn man berücksichtigt, dass der Brunnenschacht offen, sehr geräumig und die Wassermasse darin

¹⁾ O. Diruf, Kissingen und seine Heilquellen. Kissingen, Schachermayer.

²⁾ A. a. O.

in fortwährender wallender Bewegung ist, wodurch immer neue Wasserschichten mit der Luft in Contact kommen.

Das specifische Gewicht der Schönbornsprudelsoole wurde mit an Ort und Stelle der Quelle entnommener Soole bestimmt. Bei $+18,5^{\circ}\text{C}$. fand ich es = 1,01156.

B. Qualitative Analyse.

Nach einigem Stehen in lufthaltigen Flaschen setzt die Schönbornsprudelsoole einen gelb-röthlichen Bodensatz ab, welcher sämmtliches Eisen als Oxyd enthält.

Salz- oder Salpetersäure zur Soole gesetzt, bewirken Aufbrausen,

Silberniträt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure einen reichlichen weissen, käsigen Niederschlag, löslich in überschüssigem Ammoniak,

Chlorbarium in der ebenfalls angesäuerten Soole weissen feinpulverigen Niederschlag,

Ammoniak Trübung, dann geringe Fällung,

Ammoniumoxalat starke Trübung, dann krystallinischen Niederschlag;

Tanninlösung ruft schwache, aber deutlich dunkelviolette Färbung hervor.

Ein mit Bleilösung getränkter ungeleimter Papierstreifen in eine mit Soole halbgefüllte Flasche gehängt, zeigte bei Stubenwärme auch nach Stunden nicht die geringste Bräunung.

Der Nachweis der in der Schönbornsprudelsoole in wägbarer Menge enthaltenen Bestandtheile geschah nach den allgemein üblichen und bekannten Methoden. Wie der Nachweis der in unwägbarer Menge vorhandenen Bestandtheile geführt wurde, ist weiter unten beschrieben.

Es wurden gefunden:

a) In wägbarer Menge: b) In unwägbarer Menge:

Kalium

Cäsium

Natrium

Barium

Lithium

Strontium

a) In wägbarer Menge: b) In unwägbarer Menge:

Ammoniak	Aluminium
Calcium	Blei
Magnesium	Arsen
Eisen	Antimon (Spur)
Mangan	Zink (zweifelhafte Spur)
Chlor	Borsäure
Brom	Salpetersäure
Schwefelsäure	Bituminöse org. Substanz.
Phosphorsäure	
Kohlensäure	
Kieselerde.	

c) an Gasen: Kohlensäure mit äusserst geringen Mengen indifferenten, nicht weiter berücksichtigter Gase.

Rubidium, Thallium, Kupfer, Zinn, Kobalt, Nickel, Jod und Fluor konnten in den mir zu Gebote stehenden Mengen der Soole und ihrer Absätze nicht nachgewiesen werden.

Zum Nachweise des Cäsiums, Rubidiums und Thalliums wurden 60 Liter Soole in einem blanken eisernen Kessel, nachdem sie bis zur deutlich alkalischen Reaction mit Natriumcarbonat versetzt war, über freiem Feuer so lange verdampft, bis sich die in Wasser löslichen Salze auszuschcheiden begannen. Nach dem Erkalten wurde das gelöst Bleibende abfiltrirt, vollständig abtropfen gelassen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, bis nahe zum Kochen erhitzt, sämtliche Schwefelsäure durch Chlorbarium ausgefällt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol von 90 Proc. erschöpft. Die alkoholische Lösung wurde hierauf abermals verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung mit Platinchlorid gefällt. Der Platinniederschlag schwand nach 12- bis 15maligem Auskochen mit Wasser bis auf einen sehr geringen Rückstand zusammen. Spectralanalytisch geprüft, zeigten sich die beiden für das Cäsiumspectrum charakteristischen blauen Linien $\beta\alpha$ zwischen den Fraunhofer'schen Linien F und

G (bei 110 der Scala, Natriumlinie 50), während die Linie γ im Orange nicht hervortrat. Es war mithin Cäsium vorhanden, aber in minimaler Menge. Die für das Rubidiumspectrum charakteristischen indigblauen und die rothen Linien fehlten gänzlich. Rubidium war sohin nicht nachzuweisen.

Zum Nachweise des Thalliums wurde der in Alkohol von 90 Proc. unlösliche Rückstand in Wasser gelöst und die heisse concentrirte Lösung mit Ammoniak bis zum Vorwalten versetzt; eine entstehende Trübung wurde abfiltrirt, das Filtrat erwärmt und mit Jodkalium versetzt. Weder sogleich, noch nach längerer Zeit entstand ein Niederschlag. Die Lösung zur Trockne gebracht, ergab auch bei der spektroskopischen Prüfung die Abwesenheit des Thalliums.

Barium und Strontium wurden aus grösseren Mengen Soole, 20 Liter, gelegentlich der quantitativen Bestimmung des Lithiums, Mangans und der Phosphorsäure nach dem von Fresenius angegebenen Verfahren (Fresenius: Quantitative chemische Analyse, 5. Aufl. S. 692) spectralanalytisch nachgewiesen. Die blaue Linie δ und die orangen Linien $\beta\gamma$ und α des Strontiums, sowie die zahlreichen grünen Linien des Bariums traten mit grosser Schärfe auf.

Die Mengen der gefundenen Thonerde waren sehr gering, und da das Abdampfen in Porzellanschalen stattgefunden hatte, so ist es fraglich, ob Thonerde als wesentlicher Bestandtheil der Soole überhaupt zu betrachten ist.

Zur Untersuchung auf Arsen, Antimon und schwere Metalle dienten die Sinterabsätze der Soole. Es standen mir davon relativ geringe Mengen, höchstens 100 Grm., zu Gebote.

Dieselben wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt, der Rückstand auf dem Filter gut ausgewaschen, und Filtrat und Waschwasser vereinigt. In die auf $+70^{\circ}$ erwärmte Flüssigkeit wurde etwa 2 Stunden lang gewa-

schenes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, und die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit an einem mässig warmen Orte 12 Stunden lang stehen gelassen. Im Verlaufe dieser Zeit hatte sich ein geringer bräunlicher Niederschlag abgesetzt. Derselbe wurde auf einem kleinen Filter gesammelt, in das Filtrat, auf 70° erwärmt, abermals Schwefelwasserstoffgas eingeleitet und die damit gesättigte Flüssigkeit wieder an einem mässig warmen Orte stehen gelassen. Der sehr geringe nun entstandene Niederschlag wurde mit dem ersten vereinigt, abermals ausgewaschen, hierauf getrocknet, zur Extraction mitgefällten Schwefels mit Schwefelkohlenstoff behandelt, sodann der Niederschlag in einfach Schwefelkalium gelöst, wobei ein geringer dunkelgefärbter Rückstand blieb, und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wurde hierauf mit chlorfreier rauchender Salpetersäure behandelt, nach dem Verdunsten der letzteren der Rückstand mit Natriumcarbonat und Natriumnitrat geschmolzen und die Schmelze mit kaltem Wasser extrahirt. Die wässrige Lösung wurde hierauf filtrirt, das Ungelöste mit einer Mischung von Weingeist und Wasser ausgewaschen und die concentrirte wässrige Lösung auf Arsen geprüft. Man säuerte mit Salpetersäure an und theilte die Lösung in zwei Portionen. In einer Portion rief Silbernitrat, nachdem Ammoniak (1 Thl. Ammoniak, 2 Thle. Wasser) vorsichtig, ohne zu schütteln, zugefügt war, an der Berührungsstelle der beiden Schichten sofort eine bräunlichrothe wolkige Färbung von arsensaurem Silber hervor, während nach dem Versetzen der zweiten Portion mit Magnesiamixtur und Ammoniak und Reiben der Glaswände mit einem Glasstabe sich bereits nach wenigen Stunden der charakteristische Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia abgeschieden hatte. In Salzsäure gelöst lieferte derselbe im Marsh'schen Apparate einen sehr schönen kräftigen Arsenspiegel, der durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff in gelbes Schwefelarsen verwandelt wurde. Arsen war sohin mit aller Bestimmtheit nachgewiesen. Der Rückstand, der alles Antimon und alles Zinn enthalten musste (er war

sehr geringfügig), wurde in einem Platinschälchen mit Salzsäure erwärmt, etwas Wasser hinzugefügt und ein Stängelchen reinen destillirten Zinkes hineingestellt, wobei sich das Platin alsbald deutlich schwärzte: Antimon war demnach ebenfalls, jedoch in nur sehr geringer Menge, zugegen, dagegen konnte Zinn nach dem Erwärmen mit Salzsäure durch Quecksilberchlorid nicht nachgewiesen werden. Der in Schwefelkalium unlösliche Theil des Schwefelwasserstoffniederschlags mit Salpetersäure behandelt, gab eine Lösung, in welcher durch verdünnte Schwefelsäure ein weisser, geringer Niederschlag entstand, der sich durch das Schwarzwerden bei Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser, und durch seine Löslichkeit in basischem weinsaurem Ammoniak zur Genüge als Bleisulfat charakterisirt: Blei war mithin vorhanden. Kupfer dagegen konnte in dem Filtrate auch nicht spurenweise, und zwar auch nicht durch Elektrolyse, nachgewiesen werden.

Zur Prüfung auf die Metalle der IV. Gruppe wurde das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage in einem Kolben mit Salmiak und Ammoniak versetzt und dann mit Schwefelammonium bis zum Halse des Kolbens aufgefüllt, und der letztere mit einem Korke verschlossen an einem warmen Orte stehen gelassen, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rein gelb erschien. Hierauf wurde ersterer abfiltrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen und weiter nach den Regeln der Analyse untersucht. Mit Sicherheit wurde darin neben Eisen nur das auch quantitativ bestimmbare Mangan nachgewiesen, während Kobalt und Nickel nicht nachweisbar waren. Bei der Prüfung auf Zink wurde in der alkalischen Lösung durch Schwefelammonium ein äusserst geringer flockiger, jedoch nicht rein weisser, sondern bräunlich gefärbter Niederschlag erhalten, dessen Menge zu einer Prüfung im Kohlengrübchen nicht hinreichte. (Zweifelhafte Spur von Zink.)

Seit die Borsäure als normaler Bestandtheil des Meerwassers nachgewiesen ist, und da, wie aus den Unter-

suchungen von Dieulafait¹⁾ hervorgeht, dieselbe sich bei seiner Verdunstung erst in den letzten Resten der Mutterlauge aufgehäuft findet, war die Auffindung dieser Säure auch in den kochsalzhaltigen Mineralquellen und den Mutterlaugen der Soolen wahrscheinlich. Hierauf fussend, benutzte ich zur Prüfung auf Borsäure in der Soole des Schönbornsprudels grössere Mengen der löslichen Salze derselben, die sich im Laufe der Analyse von verschiedenen Operationen her ausgeschieden und angesammelt hatten. Dieselben wurden in Wasser gelöst und eingedampft. Die bei dem Erkalten sich ausscheidenden Krystallisationen wurden entfernt, die Mutterlaugen abermals bis zur Krystallisation eingedampft und damit so lange fortgefahren, bis nur mehr geringe Mengen einer syrupdicken Mutterlauge resultirten. Einige Tropfen dieser Mutterlauge mit Salzsäure versetzt, rötheten Lackmus und riefen auf Curcumapapier mit grosser Schärfe die für Borsäure charakteristische, mehr rothe wie braune Färbung hervor. Dieselbe Mutterlauge an der Oese des Platindrahtes in der Gasflamme zur Trockne gebracht und mit Fluorammonium versetzt, lieferte endlich, in der Flamme des Bunsen'schen Brenners mittelst des Spectroskopes untersucht, die charakteristischen grünen Linien des Borsäurespectrums, von welchen die beiden nach dem weniger brechbaren Theile des Spectrums gelegenen und in gleichen Abständen auftretenden hellgrünen besonders deutlich waren.²⁾ Der mit dem Gemenge von Mutterlauge und Fluorammonium beschickte Platindraht an den äussersten Saum der Bunsen'schen Flamme gebracht, gab eine momentane schwachgrüne, leicht zu übersehende Flammenfärbung; Borsäure war demnach mit aller Sicherheit nachgewiesen.

Salpetersäure war in Spuren zugegen, Fluor aber wurde vergeblich gesucht, ebenso Jod.

Die bituminöse organische Substanz gab sich

¹⁾ Ann. ch. phys. [5] Bd. XII, Novembre 1877, p. 318.

²⁾ Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris 1874. Atl. Pl. XXVIII.

durch Geruch und Schwärzung (sehr wenig) beim Glühen der Sinterabsätze und bei gleicher Behandlung der Soolrückstände in gleicher Weise zu erkennen.

C. Quantitative Analyse.

Dieselbe wurde nach den bewährten, namentlich von Fresenius ausgebildeten Methoden ausgeführt, wie dieselben in seiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 5. Aufl., und in zahlreichen Abhandlungen: die Resultate seiner Analysen von Mineralquellen enthaltend, genau beschrieben sind.

Die meisten Einzelbestimmungen wurden zwei bis drei Mal, auch wohl vier Mal ausgeführt und von unter sich gut stimmenden Wägungen das Mittel genommen. Zu den Bestimmungen wurden genau abgemessene Volumina der Soole verwendet.

Zur Controle der Kohlensäurebestimmungen diente eine in meinem Laboratorium von Dr. Willy Borchers studirte und ausgebildete Methode der directen Bestimmung der sogenannten freien, und der zu einfachen Carbonaten gebundenen Kohlensäure, welche, wie zahlreiche Versuche von Dr. Borchers ergaben, sehr gute Resultate liefert, wenn neben Kohlensäure in den Quellengasen Schwefelwasserstoffgas nicht vorhanden ist. Indem wir bezüglich der Details auf die vorstehende Abhandlung des Herrn Borchers verweisen, beschränken wir uns hier darauf zu bemerken, dass mit Anwendung eines modificirten Classen'schen Apparates¹⁾ die freie und halbgebundene Kohlensäure aus dem Wasser durch längeres Kochen und alternirendes Durchleiten von kohlensäurefreier atmosphärischer Luft ausgetrieben und durch Kalilauge und Natronkalk absorbirt wird, während man nach völliger Austreibung dieser Kohlensäure die zu einfachen Carbonaten gebundene, nach Hinzufügung von Salzsäure, in ähnlicher Weise bestimmt.

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 15, S. 288.

D. Zusammenstellung.**A. Fixe Bestandtheile.****a. In wägbarer Menge und zwar:**

Bestandtheile.	Im Liter = 1000 Ccm. in Grammen.	Im Hektoliter = 100,000 Cc. in Grammen.
Chlornatrium	9,50719	950,719
Chlorlithium	0,01595	1,595
Chlorammonium	0,02599	2,599
Chlormagnesium	0,02587	2,587
Brommagnesium	0,00908	0,908
Kaliumsulfat	0,41882	41,882
Calciumsulfat	0,29415	29,415
Magnesiumsulfat	1,15629	115,629
Calciumcarbonat	1,42436	142,436
Magnesiumcarbonat	0,07329	7,329
Ferroc carbonat	0,02695	2,695
Manganocarbonat	0,00183	0,183
Calciumphosphat	0,00303	0,303
Kieselerde	0,01344	1,344
Summa	12,99624	1299,624

Die directe Bestimmung des festen Rückstandes gab 13,04000 pr. M.
 Obige Zusammenstellung liefert 12,99624 „ „

B. Flüchtige Bestandtheile.

Kohlensäure.	Im Liter = 1000 Ccm.	Im Hektoliter = 100,000 Ccm.
Sogenannte freie Kohlensäure .	2,33367 Grm. = 1271 Cc.	233,367 Grm. = 127,100 Cc.
Direct bestimmt	2,32500 „ = 1265 „	232,500 „ = 126,500 „
Wirklich freie Kohlensäure .	1,65764 „ = 903 „	165,764 „ = 903,000 „
Direct bestimmt	1,68670 „ = 918,2 „	168,670 „ = 918,200 „

b. In unwägbarer Menge.

Cäsium, Barium, Strontium, Aluminium, Blei, Arsen,
 Antimon, Zink (zweifelhafte Spur), Borsäure, Salpetersäure,
 bituminöse organische Substanz.

Vergleich der Zusammensetzung der Schönbornsprudelsoole mit jener anderer Soolquellen.

Nach der aus vorstehender Analyse sich ergebenden chemischen Zusammensetzung der Schönbornsprudelsoolquelle sind Chlornatrium, Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat, Gyps und Calciumcarbonat, sowie eine reichliche Menge freier Kohlensäure die vorwaltenden Bestandtheile derselben, und wird durch diese Bestandtheile ihr Charakter bestimmt. Doch ist auch ihr Gehalt an Ferrocarbonat nicht so unerheblich, dass er ohne Einfluss auf ihre therapeutische Verwendung sein sollte. Vergleichen wir die Zusammensetzung der Schönbornsprudelsoole, welche vielfach zu den Soolthermen gestellt wird, obgleich sie durch ihre Temperatur in diese Categorie nicht völlig passt, mit jener der eigentlichen warmen Soolthermen, so ergibt sich als unterscheidendes Merkmal vor Allem ihr weit geringerer Kochsalzgehalt, dann aber der im Verhältnisse zum Kochsalz weit höhere Gehalt an Sulfaten, endlich aber auch ein relativ höherer Eisengehalt.

Dagegen aber zeigt sie bemerkenswerthe Uebereinstimmung mit mehreren Kochsalztrinkquellen, unter welchen wir nennen: die Ferdinandsquelle in Also Sebes, die Elisabethenquelle in Homburg v. d. H., den Carlsbrunnen in Nauheim, die Elisabethen- und Hermannsquelle in Neuhaus und die Salzquelle in Pyrmont. Die Uebereinstimmung bezieht sich bei allen diesen Quellen nicht nur auf den Kochsalzgehalt, sondern auch auf den Gesamttrückstand und auf den Gehalt an Kohlensäure. Doch übertrifft der Schönbornsprudel an letzterem die meisten dieser Quellen und namentlich auch die kohlen-saure Thermalquelle I zu Oeynhaus (Rehme) (Schönbornsprudel 2,33367, Thermalquelle in Oeynhaus 2,03153 Grm.). Dagegen unterscheidet sich der Schönbornsprudel von den meisten dieser Quellen dadurch, dass er ausser Chlornatrium nur sehr geringe Mengen anderer Chlormetalle und namentlich weder Chlorkalium noch Chlorcalcium enthält, demnach diesen Quellen gegenüber

eine reinere Kochsalzquelle darstellt; andererseits aber durch einen erheblichen Gehalt an Sulfaten, namentlich an Bittersalz, welcher den meisten der ihm vergleichbaren Quellen fehlt. Durch diesen Gehalt nähert er sich den Bitterquellen. Am nächsten kommen ihm von diesem Gesichtspunkte aus die der gleichen Formation entstammenden, ihm benachbarten Soolquellen von Neuhaus (Elisabethenquelle und Hermannsquelle), sowie die Pyrmonters Salzquelle. Zur übersichtlichen Darstellung dieser Verhältnisse geben wir nachstehende Zusammenstellung, zu welcher zu bemerken ist, dass die in meiner Analyse des Schönbornsprudels gefundenen und auf 1000 Cubikcentimeter Soole sich beziehenden Gewichtsmengen auf 1000 Gewichtstheile (Grm.) Soole umgerechnet wurden, da sich die übrigen Analysen der in Vergleich gestellten Quellen ebenfalls auf 1000 Gewichtstheile beziehen.

A n h a n g.

Die Schönbornsprudelsoole wird von der Quelle durch eine eiserne Röhrenleitung im Saalthale nach dem Actienbadeetablissement geleitet. Da nun wiederholt die Befürchtung ausgesprochen wurde, es möchte die Soole auf ihrem Wege durch die Leitung Kohlensäure verlieren, so hielt es Herr Hofrath Dr. Gätschenberger für erwünscht, durch Versuche den Grund oder Ungrund jener Befürchtungen ein für allemal festzustellen. Diese Versuche wurden von mir ausgeführt. Am 19. September 1876 entnahm ich drei Proben dem Schönbornsprudel selbst, und drei der Soole bei ihrem Eintritte in das Actienbad. Die Füllungen geschahen mit allen gebotenen Vorsichtsmaassregeln, der zur Bindung der Kohlensäure benutzte Aetzkalk war absolut kohlensäurefrei, und der Classen'sche etwas modificirte Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure, vorher auf seine Zuverlässigkeit geprüft, lieferte bei zwei Bestimmungen der Kohlensäure reinen Kalkspathes 43,96 und 44,06 Proc. Kohlensäure, während die Berechnung 44,00 Proc. verlangt.

Bestandtheile in 1000 Grm.	Schönborn- sprudel (Kissingen) Temp. 19,20 bis 200 C. 1877.	Salzquelle Pymont Temp. + 100 1861 Wiggers.	Neuhaus		Nauheim Carlsbrunnen Temp. 150 1870 Ulloth.	Homburg Elisabethen- quelle Temp. 10,60 1864 Fresenius.
			Elisabethen- quelle Temp. 8,70 1855 Liebig.	Hermanns- quelle Temp. 8,60 1855 Liebig.		
Chlornatrium	9,3985	7,05747	9,0219	12,0806	9,8600	9,86090
Chlorkalium	—	—	0,2746	0,3631	0,0726	0,34627
Chlormagnesium	0,0256	—	—	—	0,2040	0,72886
Chlorcalcium	—	—	0,6629	0,9599	1,0575	0,68737
Chlorammonium	0,0257	—	—	—	—	0,02189
Chlorlithium	0,0157	0,00625	0,0009	0,0009	—	0,02163
Natriumsulfat	—	0,12052	—	—	—	—
Kaliumsulfat	0,4143	0,00173	—	—	—	—
Magnesiumsulfat	1,1429	0,96960	0,7216	1,0446	—	—
Calciumsulfat	0,2907	0,80597	0,8993	1,4009	0,2277	0,01680
Magnesiumcarbonat	0,0724	0,01637	0,9730	0,9827	—	0,02885
Calciumcarbonat	1,4084	1,17263	0,3078	0,2567	0,6565	1,51161
Ferrocacbonat	0,0266	—	0,0106	0,0193	0,0106	0,02317
Manganocarbonat	0,0018	0,01499	—	—	—	0,00152
Calciumphosphat	0,0029	—	—	—	—	0,00094
Brommagnesium	0,0009	—	—	—	0,0014	0,00286
Kieselerde	0,0132	0,00462	0,0257	0,0356	0,0087	0,02635
Fester Rückstand	12,8396	10,17025	12,8988	17,1443	12,1192	13,29731
Sogenannte freie Kohlensäure in Cc.	1271	1237,7	1035,7	1047,7	720,93	1407

Die erhaltenen Versuchsergebnisse waren folgende:

I. Soole vom Schönbornsprudel selbst.

212,5	Grm.	Soole gaben	0,6277	Grm.	Kohlensäure =	2,954	pr. M.
267,5	"	"	"	0,7953	"	"	= 2,973 "
203,0	"	"	"	0,6105	"	"	= 3,007 "
							Mittel 2,978 pr. M.

II. Soole im Actienbade.

231,5	Grm.	Soole gaben	0,6843	Grm.	Kohlensäure =	2,956	pr. M.
229,5	"	"	"	0,6885	"	"	= 3,000 "
230,0	"	"	"	0,6838	"	"	= 2,973 "
							Mittel 2,976 pr. M.

Gesamtkohlensäure am Sprudel selbst	2,978	Grm.
" im Actienbade	2,976	"
Differenz	0,002	Grm.

Die Soole verliert demnach auf ihrem Wege vom Schönbornsprudel bis nach dem Actienbade in Kissingen keine Kohlensäure, denn es liegt die geringe Differenz von 0,002 Grm. innerhalb der Beobachtungsfehler.

Methode einer titrimetrischen Bestimmung des Phenols;

VON

Paul Degener.

Brom in wässriger Lösung wirkt auf Phenol in gleicher Lösung derart ein, dass momentan in glatter Reaction Tribromphenol neben Bromwasserstoff gebildet wird:

Diese seit lange bekannte Einwirkung ist so zuverlässig, dass Fresenius bereits früher einmal auf sie behufs quantitativer Bestimmung des Phenols hingewiesen hat.