die Ansichten, welche ich über die Constitution der Verbindung $C_{17}H_{22}O_3$ entwickelt habe, in Betreff der Bildung von Methanthrachinon bei der trocknen Destillation mit Zink, vollständig mit denen übereinstimmen, welche Fittig (Ber. Berl. chem. Ges. 6, 178) über die Structur des Anthrachinons ausgesprochen hat.

Analyse des Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnens;

von

R. Fresenius.

Der Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnen liegt im Oedenburger Comitate in Ungarn unweit des Marktfleckens Deutsch-Kreutz in freundlicher, fruchtbarer Gegend, welche Wiesenflächen, Wald, Weinberge und Ackerland in angenehmer Abwechslung bietet.

Die auf einer Wiesenfläche zu Tage tretende Quelle ist schon sehr lange Zeit bekannt und benutzt und erfreute sich in allen benachbarten Orten grossen Rufes.

Sie war früher in sehr unvollkommener Weise gefasst und die wenig entwickelten Verkehrswege liessen eine bedeutende Versendung des Wassers in weitere Ferne nicht zu.

Seit aber das nur $\frac{3}{4}$ Meilen von der Quelle entfernte Oedenburg durch die ungarische Südbahn in den Weltverkehr gezogen worden ist und seit die Quelle an einen neuen, intelligenten und energischen Pächter überging, hat auch die Versendung des Deutsch-Kreutzer Mineralwassers in weitere Ferne bereits grosse Dimensionen angenommen.

Es galt nun vor Allem die Zusammensetzung des Wassers genau kennen zu lernen und ich unternahm daher, dem Wunsche des Quellenpächters, des Herrn Albert Göbl in Wien, gerne entsprechend eine genaue und umfassende Untersuchung des Wassers. Die erhaltenen Re-

sultate theile ich nachstehend mit und bemerke zuvor, dass die Beobachtungen an der Quelle von meinem Sohne und Mitarbeiter, Dr. Heinrich Fresenius, angestellt worden sind, welcher die Quelle in meinem Auftrage besuchte, die Arbeiten an derselben ausführte und die Füllung des zur Analyse bestimmten Wassers überwachte.

A. Physikalische Verhältnisse.

Die Quelle kommt in einem viereckigen, mit Eichenholz ausgekleideten Schachte zu Tag, welcher oben mit einem aus Eichenbohlen bestehenden Deckel verschlossen ist und sich in einem Brunnenhause befindet. Der Schacht erhebt sich etwa 1 Meter über die Erdoberfläche. Der quadratische Querschnitt desselben hat 88 Centimeter Länge jeder Seite im Lichten. Bleibt die Quelle unbenutzt, so fließt das Wasser durch eine seitliche Oeffnung in einen Kanal ab, der unter dem Fussboden liegt, — wird sie benutzt, so geschieht dies mittelst zweier Pumpen, von denen die eine im Brunnenhause das Wasser liefert, welches in den Handel kommt, während die andere ausserhalb des Brunnenhauses den Bewohnern von Deutsch-Kreutz und Umgegend zur Benutzung frei gegeben ist.

Die Menge des Wassers, welches bei längerer Nichtbenutzung der Quelle aus der Seitenöffnung des Schachtes, welche 2,03 Meter über den Schachtboden liegt, in den Kanal abfließt, beträgt in 46 Secunden 4,25 Liter, somit in einer Minute 5,54 Liter. Aber diese Wassermenge ist kein richtiges Maass für die Quantität, welche die Quelle zu liefern vermag. Die Wassermenge steigert sich in hohem Grade, sobald die Pumpen benutzt und hierdurch der Wasserspiegel der Quelle vertieft wird.

So lieferte dieselbe, als durch Pumpen der Wasserspiegel um 12 Centimeter tiefer gelegt und das Auspumpen so ausgeführt wurde, dass der Wasserspiegel auf gleicher Höhe blieb, in einer Minute etwa 24 Liter.

Das Wasser erscheint im Quellschachte klar und ruhig, Blasen freien Gases steigen in demselben nur dann

und wann auf. Im Glase erscheint das Wasser ebenfalls ganz klar, kleine Kohlensäureperlen steigen in demselben auf. Beim Stehen im Glase setzen sich zahlreiche Gasperlen an den Wänden an.

Beim Schütteln einer mit dem Wasser zur Hälfte gefüllten Flasche entbindet sich eine reichliche Menge Gas, welches erkennbar aber schwach nach Schwefelwasserstoff riecht. Bei grösseren Wassermengen ist der schwache Geruch nach Schwefelwasserstoff schon ohne Schütteln des Wassers wahrnehmbar.

Der Geschmack des Wassers ist weich, angenehm, prickelnd säuerlich, schwach an Schwefelwasserstoff erinnernd.

Die Temperatur desselben betrug am 15. Juli 1873, bei 20° R. = 25° C. Lufttemperatur, $9,8^{\circ}$ R. = $12,25^{\circ}$ C.

Das specifische Gewicht des Wassers ergab sich, nach der von mir angegebenen Methode ¹⁾ bestimmt, bei 25° C. zu 1,002459.

B. Chemisches Verhalten.

Beim Stehen in nicht ganz gefüllter Flasche fängt das anfangs ganz klare Wasser allmählich an zu opalisiren, nach zwölfstündigem Stehen erscheint es weisslich getrübt, auch zeigt sich schon ein Absatz von Ockerföckchen; bei längerem Stehen wird das Wasser wieder klar, während sich auf dem Boden ein bräunlicher Niederschlag abgesetzt findet. Alle diese Erscheinungen erklären sich einfach aus der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das gelöste Eisenoxydul, und untersucht man den Niederschlag, so findet man, dass er im Wesentlichen aus Eisenoxydverbindungen besteht. Die anfangs sich abscheidenden Verbindungen sind phosphorsaures und kieselbares Eisenoxyd, denen sich später Eisenoxydhydrat beimischt.

Beim Kochen liefert das Wasser unter reichlicher Ent-

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1, 178.

bindung von Kohlensäure einen starken gelblich-weißen Niederschlag und nimmt dabei stark alkalische Reaction an.

Zu Reagentien verhält sich das der Quelle frisch entnommene Wasser also:

Blaues Lackmuspapier nimmt beim Eintauchen schwache Rothfärbung an, welche beim Liegen an der Luft wieder verschwindet.

Roths Lackmuspapier zeigt im Wasser keine Veränderung; beim Liegen an der Luft nimmt das eingetaucht gewesene schwach blaue Färbung an.

Curcumapapier zeigt im Wasser keine Veränderung; beim Liegen an der Luft wird das eingetaucht gewesene schwach braun.

Salzsäure bewirkt erhebliche Kohlensäureentwicklung.

Ammoniak bewirkt sofort weisse Trübung, bald eine starke flockige Fällung.

Chlorbaryum erzeugt in dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser sofort weisse Trübung, nach einiger Zeit setzt sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt ab.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser sofort milchige, weisse Trübung, bald weissen käsigen Niederschlag.

Oxalsaures Ammon bewirkt starke weisse Fällung.

Gerbsäure veranlasst nach einiger Zeit violettrothe Färbung, welche allmählich dunkler wird.

Gallussäure färbt nach kurzer Zeit blauviolett, bald dunkler, zuletzt schwärzlich.

Ferridcyankalium färbt das mit Salzsäure angesäuerte Wasser bald grünlich, dann blau. Nach langem Stehen bildet sich ein geringer blauer Niederschlag.

Jodkalium-Stärkekleister unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bewirkt keine Blaufärbung. Salpetrigsaure Salze sind somit nicht zugegen.

Feuchtes Bleipapier, in einer grossen mit dem Wasser halbgefüllten Flasche aufgehängt, zeigte nach längerer Zeit schwache Bräunung.

Die qualitative Analyse des Wassers, nach der Methode ausgeführt, welche ich in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, 13. Aufl. §. 211 ff. ausführlich beschrieben habe, liess bei Verwendung von etwa 60 Liter Wasser folgende Bestandtheile erkennen.

Basen:	Säuren und Halogene:
Natron	Schwefelsäure
Kali	Kohlensäure
Lithion	Phosphorsäure
Ammon	Kieselsäure
Kalk	(Salpetersäure)
Strontian	(Borsäure)
(Baryt)	Chlor
Magnesia	Brom
Eisenoxydul	Jod
Manganoxydul	(Schwefelwasserstoff)

Indifferente Bestandtheile:

(Stickgas)

(Organische Substanzen)

Die eingeklammerten Bestandtheile wurden ihrer geringen Menge wegen nicht quantitativ bestimmt.

Das Wasser zur quantitativen Analyse, am 15. Juli 1873 von meinem Sohne der Quelle entnommen, wurde in mit Glasstopfen verschlossenen Glasflaschen in mein Laboratorium transportirt. Jede Flasche war an der Quelle mit besonderer Sorgfalt geprüft worden, ob in dem darin enthaltenen Wasser nicht etwa Ockerflockchen sich fänden. — Die Bestimmung der Kohlensäure wurde nach der von mir angegebenen Methode¹⁾ vorgenommen und von meinem Sohne an der Quelle vorbereitet. Die Methode der Analyse war die in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse 5. Aufl. §. 206 ff. beschriebene. Alle irgend wesentlichen Bestimmungen wurden doppelt ausgeführt.

¹⁾ Zeitschr. anal. Chem. 2, 56.

Ich theile im Folgenden nur die Zusammenstellung der Resultate mit, indem ich mich in Betreff der Originalzahlen, der Berechnung und Controle der Analyse auf die bei C. W. Kreidel in Wiesbaden 1874 unter gleichem Titel erschienene Brochüre beziehe.

In dem Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnen sind in 1000 Gewichtstheilen enthalten:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Kohlensaures Natron	0,616796 p. M.
„ Lithion	0,000069 „
„ Ammon	0,002367 „
Schwefelsaures Kali	0,047061 „
„ Natron	0,076982 „
Chlornatrium	0,096746 „
Bromnatrium	0,000229 „
Jodnatrium	0,000011 „
Phosphorsaures Natron	0,000561 „
Kohlensaurer Kalk	0,669365 „
„ Strontian	0,001117 „
Kohlensaure Magnesia	0,209605 „
Kohlensaures Eisenoxydul . . .	0,006916 „
„ Manganoxydul . . .	0,000753 „
Kieselsäure	0,061242 „
Summe der festen Bestandtheile	1,789820 p. M.
Kohlensäure, mit den Carbonaten	
zu Bicarbonaten verbundene	0,664518 „
Kohlensäure, völlig freie . . .	1,669805 „
Summe aller Bestandtheile	4,124148 p. M.

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Kohlensaurer Baryt, Spuren.
 Salpetersaures Natron, Spuren.
 Borsaures Natron, Spuren.
 Organische Substanzen, Spuren.
 Schwefelwasserstoff, Spuren.
 Stickstoff, Spuren.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Doppelt kohlensaures Natron	. 0,872631 p. M.
„ „ Lithion	. 0,000110 „
„ „ Ammon	. 0,003451 „
Schwefelsaures Kali	0,047061 „
„ Natron	0,076982 „
Chlornatrium	0,096746 „
Bromnatrium	0,000229 „
Jodnatrium	0,000011 „
Phosphorsaures Natron	0,000561 „
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,963886 „
„ „ Strontian	0,001450 „
„ kohlensaure Magnesia	0,319398 „
„ kohlensaures Eisenxydul	0,009539 „
„ „ Manganoxydul	0,001041 „
Kieselsäure	0,061242 „
Summe	2,454338 p. M.
Kohlensäure, völlig freie	1,669895 „
Summe aller Bestandtheile	4,124143 p. M.

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Siehe a.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur (12,25°) und Normalbarometerstand:

die völlig freie Kohlensäure in 1000 Cc.

Wasser 887,19 Cc.

die freie und halbgebundene Kohlensäure

in 1000 Cc. Wasser 1240,26 Cc.

C. Charakter der Quelle.

Der Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnen gehört zu den alkalischen Sauerlingen, und zwar nicht zu denen, welche in der Balneologie alkalisch-muriatische Quellen genannt zu werden pflegen, wie Niederselters, auch nicht zu denen, welche man alkalisch-salinische Quellen nennt, wie Marienbad, sondern zu den rein alkalischen Sauerlingen, bei denen somit Chlornatrium und schwefelsaures Natron zurücktreten, und zwar unter diesen zu denjenigen mit mässigem Gehalt an doppelt-kohlensaurem Natron wie Giesshübel, Geilnau, Teinach, Mont-d'or.

Stellt man die Bestandtheile der Geilnauer Quelle, der Teinacher Quelle (Bachquelle) und des Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnens zusammen, wie ich es in der hier folgenden Tabelle gethan habe, so ergibt sich sofort, dass der letztere in Betreff fast aller Bestandtheile zwischen den beiden andern steht.

Bestandtheile in 1000 Gewichtstheilen:

	Geilnauer Quelle (nach Fresenius).	Deutsch- Kreutzer Sauerbrunnen (nach Fresenius).	Teinacher Bachquelle (nach Fehling).
Doppelt kohlensaures Natron	1,060190	— 0,872631	— 0,8451
„ „ Lithion	Spur	— 0,000110	— —
„ „ Ammon	0,001295	— 0,003451	— —
Schwefelsaures Kali	0,017623	— 0,047061	— 0,0324
„ „ Natron	0,008532	— 0,076982	— 0,1445
Chlornatrium	0,036115	— 0,096746	— 0,0739
Bromnatrium	—	— 0,000229	— —
Jodnatrium	—	— 0,000011	— —
Phosphorsaures Natron	0,000372	— 0,000561	— —
Doppelt kohlenaurer Kalk	0,490452	— 0,963886	— 1,2181
„ „ Strontian	Spur	— 0,001450	— —
„ „ Magnesia	0,363055	— 0,319398	— 0,2774
„ „ Eisenoxydul	0,038305	— 0,009539	— 0,0105
„ „ Manganoxydul	0,004625	— 0,001041	— 0,0016
Kieselsäure	0,024741	— 0,061242	— 0,0577
Summe	2,045341	— 2,454338	— 2,6612

Freie Kohlensäure in 1000 Cc.

Wasser 1468,30 Cc. — 887,19 Cc. — 1235,65 Cc.

Man erkennt aus der Zusammenstellung, dass der obige Ausspruch zutrifft in Betreff des doppelt kohlen-sauren Natrons, des schwefelsauren Natrons, des doppelt kohlen-sauren Kalks, der doppelt kohlen-sauren Magnesia und der Summe der gelösten Salze, während an Chlornatrium, schwefelsaurem Kali und Kieselsäure der Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnen von den drei Quellen am meisten, an doppelt kohlen-saurem Eisen- und Manganoxydul am wenigsten und zwar fast so viel als die Teinacher Quelle enthält.

Was den Gehalt an Kohlensäure betrifft, so steht der Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnen den beiden anderen Quellen, wie überhaupt den daran sehr reichen Sauerlingen nach, erreicht aber mit 1,6698 p. M. oder 887,19 Cc. im Liter fast den Gehalt des Fachinger Mineralwassers mit 1,780 p. M. oder 945,02 Cc. im Liter, während das Niederselterse Wasser 2,235 p. M. oder 1204,26 Cc. im Liter enthält.

Dieser geringere Gehalt an freier Kohlensäure bedingt dass das Deutsch-Kreutzer Wasser zwar recht angenehm säuerlich nach Kohlensäure schmeckt, aber nicht moussirt.

Nach seinem ganzen Charakter erscheint das Deutsch-Kreutzer Sauerwasser als ein mildes und angenehmes Wasser, welches als Heilmittel in den Fällen indicirt ist, in welchen man mässig alkalische Wasser anwenden und die stärker erregende Wirkung sehr kohlensäurereicher Wasser vermeiden will. Als Getränk betrachtet, vereinigt das Deutsch-Kreutzer Wasser mit der Annehmlichkeit seines milden angenehmen und schwach säuerlichen Geschmacks den Vorzug, dass es zwar eine erfrischende und wohlthuende aber keine stärker hervortretende arzneiliche Wirkung hat und sich lange aufbewahren lässt, ohne zu verderben.

D. Versendung des Deutsch-Kreutzer Wassers.

Wie oben bereits erwähnt, wird das Deutsch-Kreutzer Sauerwasser von Seiten des Brunnenpächters, des Herrn Albert Göbl in Wien, in grossem Massstabe versandt. Die Füllung geschieht mit aller Sorgfalt mit Hülfe eines im Brunnenhause angebrachten Pumpwerkes.

Wie bei der Füllung eines jeden kohlensäurereichen Mineralwassers, so findet auch bei der des Deutsch-Kreutzer Sauerwassers ein gewisser Verlust an Kohlensäure statt.

Derselbe ist aber relativ gering, wie sich aus den nachstehenden Resultaten einer eigens angestellten Untersuchung ergibt.

Die Menge der ganz freien Kohlensäure beträgt in dem unmittelbar im Schachte entnommenen Wasser

1,6698 p. M.

während die Menge der ganz freien Kohlensäure in dem Wasser, wie es mit Hülfe des Pumpwerkes in die Flaschen gelangt,

1,5981 p. M.

beträgt, somit gelangen von 100 Theilen freier Kohlensäure, welche in dem im Schachte befindlichen Wasser vorhanden ist, 95,7 Theile in das zur Versendung kommende Wasser und der Verlust an freier Kohlensäure bei dem Füllgeschäfte beträgt somit nur 4,3 p. C.

Entleert man Flaschen des Deutsch-Kreutzer Sauerwassers, wie solche in den Handel kommen, nachdem sie längere Zeit aufbewahrt worden sind, so findet man, dass das Wasser absolut klar ist, nur beim Ausgießen des letzten Restes aus der Flasche beobachtet man, namentlich wenn man zuvor umgeschüttelt hat, einen ockerfarbigen Niederschlag, welcher sich im Trinkglase sehr bald wieder absetzt. Ich bemerke, dass dieser Niederschlag nicht etwa Folge davon ist, dass das Wasser unklar in die Flaschen gelangte, sondern seine Entstehung dem oben bereits besprochenen Umstande verdankt, dass das kohlensaure Eisenoxydul des Wassers unter dem Einflusse der geringen Menge atmosphärischer Luft, welche in den Flaschen enthalten ist, in Eisenoxydverbindungen übergeht, aus welchen denn auch der ockerfarbige Niederschlag besteht. Gelöstes kohlensaures Eisenoxydul findet sich in dem längere Zeit aufbewahrten Wasser nicht mehr..

In Folge hiervon und in Folge des Umstandes, dass die Spur Schwefelwasserstoff, welche in dem der Quelle frisch entnommenen Wasser sich findet, in dem aufbewahrten Wasser ebenfalls fehlt, ist der Geschmack des versendeten Wassers eher noch abgenehmer, als der des der Quelle frisch entnommenen, bei welchen sich der geringe Gehalt an doppelt kohlensaurem Eisenoxydul und die Spur Schwefelwasserstoff fein unterscheidenden Geschmacksorganen schon zu erkennen giebt.

Die Neigung, übelriechend zu werden, die man bei manchen Mineralwassern beobachtet, und welche damit zusammenhängt, dass die schwefelsauren Salze durch organische Materien zu Schwefelmetallen reducirt werden, welche dann unter Auftreten von Schwefelwasserstoff durch die frei Kohlensäure zerlegt werden, bemerkt man an dem Deutsch-Kreutzer Wasser nicht, wenigstens ist mir noch keine einzige Flasche vorgekommen, deren Wasser nicht auch nach längerem Aufbewahren vollkommen geruchlos und wohlschmeckend gewesen wäre.

Ueber Schwefelcyankohlensäure und ihre Derivate.

von

L. Henry (Prof. d. Chem. a. d. Univers. Löwen).

In einer Untersuchung von Delitsch, betitelt „Ueber eine Synthese des Guanidins“¹⁾ theilt derselbe gleich zu Anfang mit, dass er sich u. A. mit der Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Rhodanammonium beschäftigt habe, um den Aether der Schwefelcyankohlensäure,

$\text{CO}^{\text{CNS}}_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})}$ zu gewinnen.

Ich selbst habe bereits vor einigen Jahren mich mit demselben Gegenstande beschäftigt und zwar im Verlaufe der über den Chlorkohlensäureäther angestellten Versuche. Angesichts der Arbeit von Delitsch entschliesse ich mich schon jetzt, die gewonnenen Resultate zu veröffentlichen, da ich dieselben augenblicklich aus verschiedenen Gründen nicht vervollständigen kann.²⁾

¹⁾ Dies. Journ. [2] 9, 1.

²⁾ Diese Untersuchungen wurden zum Theil im Sommer 1869 ausgeführt. Damals und auch später habe ich verschiedene Reactionen mittelst des Chlorkohlensäureäthers studirt. Ich hatte 1869 ebenfalls durch Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf die Natrium-