Dieses Salz entsteht dabei wahrscheinlich unter dem Einfluß des Ammoniaks und Wassers aus zuerst gebildetem oxaminsaurem Aethyl. Auch scheidet sich das Salz nicht sofort ab, sondern krystallisirt erst bei längerem Stehen der Flüssigkeit in schönen glänzenden nadelförmigen Säulchen aus, die oft sternförmig gruppirt sind; die Ausbeute ist reichlich.

Bei der Analyse durch Verbrennen mit Kupferoxyd gaben 0,2126 Grm. Substanz 0,1751 Kohlensäure und 0,1127 Wasser, ent-

sprechend 22,42 pC. C und 5,89 pC. H; die Formel $\Theta \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{N} \\ \text{H} \\ \text{NH}_4 \end{array} \right. \text{C}_6\Theta_4$

verlangt 22,64 pC. C und 5,66 pC. H.

Das oxaminsaure Ammonium ist in kaltem Wasser und in Alkohol sehr wenig löslich, so dafs dadurch die Reindarstellung anderer schwerlöslicher Salze der Oxaminsäure aus dem Ammoniumsalze sehr erschwert wird. Vermischt man z. B. heifse verdünnte Lösungen von oxaminsaurem Ammonium und überschüssigem Chlorbaryum, so scheidet sich ein Krystallpulver von oxaminsaurem Baryum ab, welches aber mehrere pC. Ammoniumsalz eingemengt enthält.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. Carius.

Untersuchung der Mineralquellen des Inselbades bei Paderborn;

von L. Carius.

Das Inselbad besitzt zwei völlig verschiedene Arten von Quellen; die einen sind kohlensäurearme Eisenquellen, die anderen, wichtigeren dagegen sehr stickstoffreiche Thermen von außerordentlicher Mächtigkeit. Diese letzteren gehören

der grossen Zahl Quellen an, welche bei Paderborn am Fusse des an den Teutoburger Wald angelehnten, in die Münstersche Ebene abfallenden, aus Plänerkalk bestehenden Höhenzuges entspringen. Diese Quellen sind nach der Temperatur und nach der Zusammensetzung ihres Wassers besonders quantitativ verschieden, so dafs die in und nahe bei Paderborn entspringenden meist zu den gewöhnlichen Zwecken benutzt werden können, während die Quellen des Inselbades zu Heilzwecken dienen.

Von den Quellen der ersten Art, den Eisenquellen, habe ich nur eine, die Marienquelle, näher untersucht. — Die Quellen der zweiten Art, die Thermen, entspringen in grosser Zahl auf einem Raume von etwa 25 Quadratfufs; es sind von diesen nur zwei, die Ottilienquelle und die Badequelle, gefafst. Diese letzteren sind in der Höhe der Temperatur und der Zusammensetzung ihres Wassers fast ganz gleich, und dasselbe findet statt mit den sich in einem gemeinschaftlichen Bassin sammelnden Abflüssen der übrigen Quellen, woraus mit Sicherheit hervorgeht, dafs diese Quellen der zweiten Art nur Arme desselben grossen Quellenstranges sind, der sich erst in geringer Tiefe theilt. Die ganze Wassermasse, die diese Quellen liefern, scheint, älteren Messungen zufolge, ungefähr 77,91 *Cubikmeter* in einer Stunde zu betragen.

Einer besonderen Beschreibung der bei den analytischen Bestimmungen befolgten Methoden bedarf es nicht, da dieselben im Wesentlichen die bekannten waren. Das Auffangen und die Analyse der in dem Wasser absorbirten wie der frei aufsteigenden Gase geschah nach den von Bunsen angegebenen Methoden *). Die Bestimmung der Gesammtmenge der Kohlensäure wurde in bekannter Weise durch Fällung mit Chlorcalcium und Ammoniak ausgeführt.

*) R. Bunsen, gasometrische Methoden; Braunschweig 1857.

Es scheint eine sehr verbreitete Ansicht zu sein, daß bei dieser Bestimmung der Kohlensäure sich durch das Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak zuerst carbaminsaures Ammonium,

$\Theta \left\{ \begin{array}{c} \Theta \Theta \\ \text{H} \\ \text{N} \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{NH}_4 \end{array} \right. \end{array} \right.$, bilde, welches durch Chlor-

calciumlösung erst allmähig unter Fällung von kohlensaurem Kalk zersetzt werde, und daß darin der Grund der in der Kälte erst allmähig erfolgenden vollständigen Abscheidung der Kohlensäure als kohlensaurer Kalk zu suchen sei. Diese Ansicht beruht hauptsächlich auf einer unvollständigen Kenntniss des carbaminsauren Ammoniums, welches sich nicht darstellen läßt durch Vermischen wässriger Lösungen von Kohlensäure und Ammoniak, sondern allein durch Zusammenbringen beider Körper im wasserfreien Zustande. Carbaminsaures Ammonium zieht außerdem an der Luft Wasser an, und verwandelt sich damit in kohlensaures Ammonium :

Uebergießt man carbamins. Ammonium mit einer Säure, z. B. verdünnter Essigsäure, so entwickelt sich sofort Kohlensäure. Um diese Frage endgültig zu entscheiden, habe ich frisch auf das Sorgfältigste dargestelltes carbaminsaures Ammonium in gewogener Menge in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung sofort kalt mit Chlorcalcium gefällt. Es entstand sofort ein amorpher Niederschlag, der sich bei kurzem Stehen ($1\frac{1}{2}$ Stunde) in mikroskopische Rhomboëder verwandelte, dieselbe Erscheinung wie sie unter gleichen Umständen mit kohlensaurem Ammonium erhalten wurde. Sobald der Niederschlag krystallinisch geworden war, wurde er kalt filtrirt, ausgewaschen, auf etwa 200° erhitzt und gewogen;

das Filtrat von dem kohlensauren Kalk schied auch beim Erhitzen Nichts mehr ab.

0,6815 Grm. carbaminsaures Ammonium gaben so 0,8558 kohlensauren Kalk; die Theorie erfordert 0,8736 desselben.

Der Verlust ist hauptsächlich aus einem kaum zu vermeidenden kleinen Gehalt des carbaminsauren an kohlensaurem Ammonium zu erklären (0,6815 Grm. des letzteren entsprechen nur 0,7098 kohlen. Kalk).

Der einzige Grund der allmäligen und oft unvollständigen Fällung der Kohlensäure liegt in dem Vorhandensein einer mehr oder weniger grossen Menge von Chlorammonium in der Lösung, indem eine Mischung von ClCa und NH_3 in Wasser sich als $\text{ClNH}_4 + \text{CaH}\Theta$ verhält. In der That kann man durch reichlichen Zusatz von Chlorammonium erhebliche Mengen von Kalk vor der Fällung durch kohlensaures Ammonium schützen. Versetzt man ferner eine verdünnte Lösung von Chlorcalcium und Ammoniak mit überschüssigem kohlensaurem Ammonium, so fällt sofort kohlensaurer Kalk; stellt man den Versuch aber unter sonst gleichen Umständen mit grossem Ueberschuss von Chlorcalcium und Ammoniak an, so entsteht der Niederschlag allmähig oder gar nicht.

Es ist also durchaus nöthig, bei Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern einen grossen Ueberschuss von Chlorcalcium und Ammoniak zu vermeiden; hat man dies gethan, so giebt die Methode genaue und zuverlässige Resultate.

Im Folgenden finden sich die Resultate der Untersuchung der drei obengenannten Quellen zusammengestellt, wobei die unmittelbaren Resultate der Gewichtsbestimmungen unter den üblichen Annahmen im Wasser enthaltener Verbindungen berechnet sind.

Die unmittelbaren Versuchsergebnisse halte ich nicht für nöthig, hier mitzutheilen; sie sind in meinem Bericht über die Untersuchung an die Administration des Inselbades ausführlich beschrieben. Die Temperatur der Badequelle läßt sich nicht genau messen, da ihr Abfluß durch das Wasser des großen Bassins aufsteigt. Von in Spuren vorkommenden Körpern wurden Baryum, Lithium und Rubidium mit Hilfe des Spectralapparates und Schwefelwasserstoff im Wasser und Gas der Marienquelle durch die Schwärzung von blankem Silber nachgewiesen. Die freie Kohlensäure ist aus der Gewichtsbestimmung der Gesamtmenge der Kohlensäure, Stickstoffgas und Sauerstoffgas durch Auskochen bekannter Mengen Wasser in dem luftleeren Raum, Messung und Analyse des Gases bestimmt.

	Ottilien- quelle	Bade- quelle	Marien- quelle
Temperatur der Quellen	17,85° C.	?	12,4° C.
Spec. Gew. b. d. Temp. der Quelle (Wasser bei 4,1° = 1)	1,0010	1,0010	1,0005
Liefert Wasser in 1 Minute . . .	75,00 Ltr.	18,75 Ltr.	2,961 Ltr.
„ „ in 1 Stunde	4,50 CM.	1,13 CM.	—

Bestandtheile in Grm. in 10000 Grm. Wasser.

Zweif.-kohlens. Kalk $[\text{CaO}, (\text{CO}_2)_2]$	4,243	4,200	3,041
„ „ Magnesia	0,521	0,516	0,216
„ „ Eisenoxydul	0,043	0,041	0,449
„ „ Manganoxxydul	0,0072	Spur	0,058
Dreibas.-phosphors. Kalk $[(\text{CaO})_3, \text{PO}_5]$	0,0019	Spur	0,015
Schwefelsaurer Kalk	0,801	0,777	0,378
Schwefelsaurer Baryt	0,0005	Spur	Spur
Chlorcalcium	0,259	0,336	0,012
Chlornatrium	7,214	7,187	0,590
Chlorkalium	0,273	0,277	0,100
Chlorlithium	0,0008	Spur	Spur
Thonerde	0,009	0,009	0,004
Kieselsäure	0,161	0,164	0,133
Arsensaure Salze	—	—	Spur
Rubidiumverbindungen	Spur	—	—
Brom- und Jod-Metalle	Spur	Spur	—
Humusartige Stoffe	Spur	Spur	Spur

	Ottilien- quelle	Bade- quelle	Marien- quelle
Freie Kohlensäure	1,107	1,060	0,279
Freier Stickstoff	0,332	0,316	0,112
Freier Sauerstoff	0,061	0,056	0,022
Schwefelwasserstoff	—	—	Spur
Summe der Bestandtheile	15,269	14,939	5,409.

Vol. in CC. b. 0° u. 0,76 M. Druck der gasförmigen Bestandtheile in 10000 Grm. Wasser.

Freie Kohlensäure	562,84	539,15	141,8
Freier Stickstoff	264,37	251,40	89,1
Freier Sauerstoff	43,37	39,16	15,7
Schwefelwasserstoff	—	—	Spur
Gesammtvolum	870,58	829,71	246,6.

Berechnet man mit Hülfe der von Bunsen gegebenen Formeln und der für den Druck 0,76 M. und die Temperatur der Quelle geltenden Absorptionsgrößen von Kohlensäure, Stickstoff und Sauerstoff aus der Zusammensetzung des frei aufsteigenden Gases den *Gehalt des Wassers der Ottilienquelle* an diesen Gasen, so erhält man

	in 1 CC.	in 10000 Grm. Wasser
Kohlensäure	0,026446	264,20 CC. b. 0° u. 0,76 M.
Stickstoff	0,012921	129,08 „
Sauerstoff	0,001991	19,89 „
	0,041358	413,17 CC. b. 0° u. 0,76 M.

Da das Wasser in 10000 Grm. 870,58 CC. freies Gas bei 0° und 0,76 M. wirklich enthält, so ergibt sich, daß diese Absorption erfolgt ist unter dem Druck

$$P = \frac{870,58 \times 0,760}{413,17} = 1,6014 \text{ M.},$$

der den mittleren Atmosphärendruck um mehr als das Doppelte übersteigt. Beim Abfließen perlt das Wasser der Thermen in der That sehr stark, und entwickelt ziemlich rasch auch ohne Erwärmung ein erhebliches Volumen Gas.

Zieht man von dem eben berechneten Druck 0,76 M. ab, so bleibt von dem Druck, unter dem die Absorption der

Gase wahrscheinlich erfolgte, der Theil übrig, welcher durch die *Wassersäule im Quellschachte selbst ausgeübt* wird; er ist :

$$1,6014 - 0,760 = 0,8414 \text{ M.},$$

entsprechend einer Säule des Mineralwassers selbst von

$$11,425 \text{ M.} = 36,402 \text{ Fufs preufs. Höhe.}$$

Die Thermen, Ottilienquelle und Badequelle führen eine große Menge frei aufsteigenden Gases mit; dasselbe findet bei den nicht gefassten in das gemeinsame Bassin mündenden Quellen statt. Die Analyse dieser Gase zeigte, dass sie alle von fast völlig gleicher Zusammensetzung sind.

100 Vol. frei aufsteigendes Gas enthalten :

	Ottilienquelle	Badequelle
Kohlensäure	2,82	2,95
Stickstoff	90,29	90,10
Sauerstoff	6,89	6,95
	100,00	100,00.

Aus der Zusammensetzung dieses frei aufsteigenden Gases berechnet sich die des im Wasser absorbirten nach den von Bunsen gegebenen Gleichungen, unter Bezugnahme auf die schon bekannte Menge der frei absorbirten Kohlensäure, in genügender Uebereinstimmung mit der oben gegebenen Beobachtung.

Die freien Gase der Thermen werden von der Kuranstalt zu Zwecken der Inhalation benutzt, hauptsächlich in der Weise, dass *alles* frei aufsteigende Gas in zur Inhalation bestimmte Räume geleitet wird, in denen ausserdem das Wasser der Quellen über ein Gradirwerk fliesst, welches einige Zeit vor und während der Inhalation thätig ist. — Da es nicht gelang, eine genaue Messung der Menge des in den Quellen frei aufsteigenden Gases anzustellen, und ausserdem alle Anhaltspunkte fehlen, um die Grösse und Art des Gasaustausches zwischen der Luft der Inhalationsräume und dem über das Gradirwerk fliessenden Wasser sicher beurtheilen zu können,

so ist es nicht möglich, ohne Weiteres die Zusammensetzung der Luft in den Inhalationsräumen aus der Dauer der Einströmungen von Gas und Wasser abzuleiten, was auch schon wegen der *ungleichen Mischung* der Gase mit der Luft der Inhalationsräume nicht angeht. Ich habe daher eine Versuchsreihe angestellt über die Aenderung der Zusammensetzung der Luft in den Inhalationsräumen bei verschiedener Dauer der Einströmungen von Gasen und Wasser, wobei natürlich die Luft an den Orten aufgefangen wurde, wo sich die Kranken während der Inhalationen aufhalten.

Als Beispiel führe ich einen Versuch an, der unter den Umständen ausgeführt wurde, wie sie für die Inhalationen durch die Kranken gewöhnlich eingehalten werden. Das Gradirwerk und die freie Einströmung der Quellengase wurden zugleich $\frac{1}{2}$ Stunde lang in Thätigkeit erhalten, und darauf Proben der Luft des Zimmers an dem Orte, wo sich bei Inhalationen die Kranken aufhalten, genommen.

	Luft d. Zimmers	Atm. Luft	Veränderung durch d. Versuch
Kohlensäure	0,70	0,04	+ 0,66
Stickstoff	79,33	79,02	+ 0,31
Sauerstoff	19,97	20,94	— 0,97
	100,00	100,00.	

Schließlich spreche ich dem Administrator des Inselbades, Herrn H. Becker, für die freundliche Hülfe bei den Versuchen an der Quelle, und meinem Assistenten, Herrn Dr. v. Gilnhausen, für seinen Beistand bei der Analyse der Wasser, meinen besten Dank aus.