

Gleiche Gewichte Amylen und Acetylchlorür in zu geschmolzenem Rohre 30 Stunden lang bei 100° erhitzt, lieferten, ohne dass in dem Rohre Druck vorhanden war, eine Flüssigkeit, welche durch fractionirte Destillation in eine Portion, die bei 55° und eine solche, die höher siedete, geschieden wurde. Die letztere hatte keinen bestimmten Siedepunct, sondern das Thermometer stieg ununterbrochen bis zu 160°, wobei das Gefäss trocken war. Beim Versetzen desselben mit Wasser schied sich unter Bildung von Salzsäure und Essigsäure eine aromatisch riechende Flüssigkeit ab, welche nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium destillirt wurde. Sie fing bei 50° an zu sieden, das Thermometer stieg aber unaufhörlich bis 140°. Derselbe Versuch wurde noch mehrmals wiederholt, eine Portion wurde auch bei 120° längere Zeit erhitzt, aber in keinem Falle konnte eine Flüssigkeit von constantem Siedepunct erhalten werden.

Gleichzeitig wurden ähnliche Versuche mit Amylen und Aethyljodür vorgenommen, die aber zeigten, dass sich die beiden Körper wenigstens nicht bei der Temperatur des Wasserbades miteinander verbinden.

Herr Dr. Ernst wurde in diesen Versuchen unterbrochen, weil er eine Stelle in einer chemischen Fabrik annahm und ich habe auch bis jetzt diese Versuche nicht von einem Anderen weiter fortsetzen lassen.

Künstliches Aachener Badesalz.

Bis vor Kurzem wurde in hiesiger Stadt durch Abdampfen des Wassers der Kaiserquelle das Aachener Thermalsalz dargestellt, welches schon vor 28 Jahren von hiesigen Herren Aerzten zu Bädern verordnet wurde, indem in der Apotheke für jedes Bad auch ein Gläschen Schwefelnatriumlösung beigelegt werden musste. Seit einigen Jahren hat man aufgehört, jenes Aachener Thermalsalz anzufertigen, und ist der Vorrath desselben nun

vergriffen; dagegen hat man angefangen, ein ganz lösliches künstliches Aachener Badesalz zusammen zu mischen, und wurde ich veranlasst, dieses ebenfalls darzustellen. So war es denn meine Pflicht, das Salz auch so zu liefern, dass die im gehörigen Verhältnisse bereitete Auflösung desselben so genau wie möglich dem Aachener Thermalwasser gleichkommt. Die Frage war also aufzuwerfen, ob das von Liebig publicirte Resultat seiner Analyse der Kaiserquelle als Norm zur Zusammensetzung des Salzes genommen werden dürfe, und musste ich diese Frage verneinen; denn da die Schwefelbestimmungen, wie Liebig dieses auch in einer Anmerkung auf Seite 6 der hier bei J. A. Mayer 1851 gedruckten „Chemische Untersuchung der Schwefelquellen Aachens von Professor Justus von Liebig“ angiebt, durch Herrn Dr. Hasenclever und mich nach der von Herrn Professor Will vorgeschriebenen Methode ausgeführt sind, so weiss ich recht gut, dass diese Schwefelbestimmungen auf mich gar nicht den Eindruck von Genauigkeit machten. Dieses habe ich aber auch dem Herrn Professor Will, welcher mit Liebig zur Untersuchung der Mineralwässer in Aachen war, dessen Unterstützung bei Vornahme der Analysen Liebig Seite 97 des 79. Bandes der Annalen der Chemie und Pharmacie in der Anmerkung zu seinem Aufsätze „Untersuchung der Aachener Schwefelquellen“ gehörig erwähnt, bei Mittheilung der Resultate ausführlich geschrieben; denn nur selten wird man bei Anwendung dieser Methode zur Bestimmung des Schwefels in den Aachener Thermen ein genaues Resultat erzielen, weil eine Titrirung mit Jodlösung in warmem Wasser kein genaues Resultat geben kann, man daher das zu titirende Wasser zuerst erkalten lassen muss, wobei sich schon leicht etwas Schwefelnatrium zersetzt. Ich war damals auch gerne bereit, den Herren Professoren Liebig und Will die Schwefelbestimmungen nach einer anderen Methode zu liefern, wenn sie dieses gewünscht hätten, doch haben sie sich mit den

ihnen mitgetheilten Resultaten nach der Titrimethode begnügt.

Ich muss hier freilich hervorheben, dass Herr Dr. Wings bei drei genauen maassanalytischen (Titirungs-) Bestimmungen im Jahre 1862 fast dieselbe Menge Schwefel gefunden hat, wie Herr Dr. Hasenclever und ich im Jahre 1850. Wir fanden, wenn die Berechnungen dieser Mittheilung nach den von Fresenius 1864 angenommenen Atomgewichten angestellt werden, in 1000 Theilen Wasser der Kaiserquelle 0,00395 Schwefel; Herr Dr. Wings fand 1862 einmal 0,00384 und zweimal 0,00387 Schwefel in der eigentlichen Kaiserquelle und 0,00394 in der auf dem Büchel vor dem Kaiserbade liegenden Quelle, die in den gedruckten Berichten stets Quelle Nro. 10 genannt worden ist. Nun sagt aber auch Herr Dr. Lersch Seite 244 seiner im vorigen Jahre erschienenen Hydro-Chemie, dass Fontan in 1000 Theilen des Thermalwassers circa 0,046, und er selbst einmal noch mehr Schwefel gefunden habe. Ferner theilte Herr Dr. Lersch mir eine Notiz des Herrn Dr. N. P. Hamburg aus Stockholm mit, wonach derselbe durch eine Titrirung den Schwefelgehalt in 10000 Theilen des bis 21,5° R. abgekühlten Wassers zu 0,0518 bestimmte. Betrachte ich dann noch die verschiedenen Resultate, welche Mohr Seite 302 seines Lehrbuchs der chemisch-analytischen Titrimethode bei den Titrirungen mit Jodlösung behufs Schwefelbestimmungen hervorhebt, so konnte ich meine Ueberzeugung nicht ändern, dass eine neue Schwefelbestimmung nach der älteren Methode durchaus erwünscht sei.

Um nun eine neue Gewichtsbestimmung des Schwefelgehaltes vorzunehmen, habe ich an der Kaiserquelle 13,25 Kilo Wasser nach der von Lyte empfohlenen Methode sofort mit einer Auflösung von Chlorsilber in unterschwefligsaurem Natron nach Zusatz von mehreren Tropfen Salmiakgeist versetzt. Später wurde das gebildete Schwefelsilber durch rauchende Salpetersäure in

schwefelsaures Silberoxyd verwandelt, welches mit dem nöthigen Wasser gelöst und mit salpetersaurem Baryt gefällt wurde. Nach gehörigem Aussüssen des schwefelsauren Baryts ergab derselbe ein Gewicht von 0,540 Grammen, die sich auf angegebene Weise aus den 13250 Grammen Wasser der Kaiserquelle gebildet hatten. Da nun in 116,5 schwefelsaurem Baryt 16 Schwefel vorhanden sind, so sind hiernach in 1000 Theilen Wasser 0,0056 Schwefel zugegen, die einem Gehalte von 0,01365 Schwefelnatrium entsprechen.

Aus den verschiedenen Resultaten der Schwefelbestimmungen scheint hervorzugehen, dass in der Kaiserquelle eben sowohl, wie in manchen anderen Schwefelquellen, der Schwefelgehalt kein constanter ist, und werde ich die vielen Gründe für diese Annahme anderwärts auseinander setzen. Ist man aber genöthigt, einen variirenden Schwefelgehalt in der Kaiserquelle anzunehmen, so versteht es sich von selbst, dass behufs Darstellung des künstlichen Aachener Badesalzes dasjenige Resultat als Norm angenommen werden muss, welches den grössten Schwefelgehalt gegeben hat, weil das Schwefelnatrium im Bade stets in rascher Oxydation begriffen ist, also mit jedem Augenblick abnimmt.

In das von Liebig publicirte Resultat der Analyse haben sich aber auch noch manche andere Unrichtigkeiten eingeschlichen, die ich vor der Berechnung, wie das künstliche Salz richtig darzustellen sei, zu ändern verpflichtet war. So folgt z. B. aus der Bestimmung des Chlorlithiums (Seite 6), dass 0,0029, und nicht, wie angegeben, 0,00029 kohlensaures Lithion in 1000 Theilen Wasser vorhanden sind. Ferner ist bei der Chlorbestimmung der ganze Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd nach dem Ansäuern mit Salpetersäure als Chlorsilber berechnet, während er Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber und Schwefelsilber enthält. Da auch sonst noch mehrere irrige Annahmen und manche kleine Ungenauigkeiten im Rechnen in dem durch Liebig der Stadt Aachen

mitgetheilten Berichte, der bei J. A. Mayer 1851 in Druck erschienen ist, vorhanden sind, ebenfalls manche Atomgewichte eine Aenderung erlitten haben, so musste ich die Berechnungen aufs Neue machen, und ergaben diese nun folgende Resultate in 1000 Theilen Wasser der Kaiserquelle, wobei ich mit Liebig den Gang der Analyse verfolge.

Seite 6, Bestimmung des kohlensauren Lithions.

282 Pfd. = 131900 Grm. Wasser geben 0,442 Grm. Chlorlithium. Da nun 42,46 Chlorlithium entsprechen 37 kohlensaurem Lithion, so sind in 1000 Th. Wasser 0,00292 kohlensaures Lithion zugegen.

Seite 7, Bestimmung der Schwefelsäure.

2428,58 Grm. Wasser geben 1,626 schwefelsauren Baryt. Weil in 116,5 schwefelsauren Baryt 40 Schwefelsäure zugegen sind, so sind in 1000 Th. Wasser 0,22988 Th. Schwefelsäure vorhanden.

Die Bestimmungen des Chlors und des kohlensauren Natrons muss ich später folgen lassen.

Seite 8, Bestimmung des schwefelsauren Kalis und Natrons.

a.	607,17	Grm.	Wasser	geben	0,269	Kalium- platin- chlorid.
b.	910,75	"	"	"	0,391	
c.	5646,50	"	"	"	2,410	
	<u>7164,42</u>	"	"	"	3,070	

1000 Grm. Wasser geben also durchschnittlich 0,42851 Kaliumplatinchlorid. 244,43 Kaliumplatinchlorid entsprechen 87,11 schwefelsaurem Kali, folglich sind in 1000 Grm. Wasser 0,15271 schwefelsaures Kali enthalten, worin 0,07012 Schwefelsäure. Es sind also noch 0,15976 Schwefelsäure an Natron gebunden zu 0,28357 schwefelsaurem Natron.

Seite 9, Kieselerde in 1000 Th., wie angegeben, 0,06611; kohlensaures Eisenoxydul bleibt, wie angegeben, 0,00955.

Bestimmung des kohlensauren Kalks und kohlensauren Strontians.

Diese betragen zusammen die für den kohlensauren Kalk angegebene Menge von 0,15811 in 1000 Th. Wasser.

Bestimmung der kohlensauren Magnesia.

2125,09 Grm. Wasser geben 0,142 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, von welcher 111 Th. 84 Th. kohlensaurer Magnesia entsprechen. Es sind mithin in 1000 Th. Wasser 0,05057 kohlensaure Magnesia (Mg O , CO_2) enthalten, worin sich 0,02649 Kohlensäure befinden.

Fixe Bestandtheile sind, wie angegeben, 3,9242 in 1000 Th. Wasser. Bei der Bestimmung der organischen Materie berechnet sich der Verlust auf 1000 Th. Wasser zu 0,10344 und $0,10344 - 0,02649$ bleibt 0,07695; da aber beim Abdampfen einer Auflösung von kohlensaurer Magnesia nicht neutrale kohlensaure Magnesia fällt, sondern kohlensaure Magnesia mit Magnesiahidrat, wovon die constante Zusammensetzung wohl noch nicht hinlänglich ermittelt ist, so kann es auch nicht richtig sein, die Kohlensäure der neutralen kohlensauren Magnesia behufs Bestimmung der organischen Materie abziehen. Es wird indessen Niemand dem künstlichen Salze auch die organische Materie des Aachener Wassers zusetzen können, daher dieses für die anzustellende Berechnung ohne Bedeutung ist.

Bromnatrium wird angenommen mit Liebig zu 0,0036.

Bestimmung des Jodnatriums: 75300 Grm. Wasser lieferten 0,048 Jodpalladium, wovon 180 Th. 150 Th. Jodnatrium entsprechen. Hieraus berechnet sich, dass 0,00053 Th. Jodnatrium in 1000 Th. Wasser zugegen sind.

Das Schwefelnatrium habe ich, wie oben angegeben, neuerdings bestimmt zu 0,01365 in 1000 Th. Wasser.

Nun kann die Chlorbestimmung näher betrachtet werden.

Da dieselbe mit salpetersaurem Silberoxyd nach dem

Ansäuern der Flüssigkeit mit Salpetersäure vorgenommen wurde, so geben auf diese Weise 404,364 Grm. Wasser einen Niederschlag von 2,616 Grm., bestehend aus Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber und Schwefelsilber, also 1000 Theile geben 6,46942 Th. dieses Niederschlages. Da nun 0,00360 Bromnatrium geben 0,00657 Bromsilber und 0,00053 Jodnatrium 0,00083 Jodsilber und 0,01365 Schwefelnatrium 0,04339 Schwefelsilber, zusammen also 0,05079 Bromsilber, Jodsilber und Schwefelsilber, so werden 1000 Th. Wasser 6,46942 — 0,05079, also 6,41863 Chlorsilber geben, die einem Gehalte von 2,61614 Chlornatrium entsprechen.

Hierauf kann die Bestimmung des kohlensauren Natrons folgen, wobei ebenfalls verschiedenartige Berichtigungen statt finden müssen.

1214,34 Grm. Wasser geben nach dem Einkochen, Abfiltriren der Erden und des gebildeten Eisenoxydhydrats, Verdampfen des Filtrats mit überschüssiger Salzsäure und gelindem Glühen, wobei also alles im Wasser vorhandene kohlensaure Natron, Bromnatrium, Jodnatrium und Schwefelnatrium in Chlornatrium verwandelt wurde, und das kohlensaure Lithion in Chlorlithium, beim Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd Chlorsilber 9,995, also 1000 Th. Wasser Chlorsilber 8,23081 hiervon mussten mittelst des im Wasser vorhandenen Chlornatriums gefällt werden Chlorsilber 6,41863

bleiben Chlorsilber 1,81218

Die vorhandenen 0,00292 kohlensaures Lithion hatten nach Umwandlung in Chlorlithium gegeben Chlorsilber 0,01132

mithin war die Differenz von Chlorsilber 1,80086 aus dem kohlensauren Natron, dem Bromnatrium Jodnatrium und Schwefelnatrium entstanden.

Auf angeführte Weise behandelt, geben aber:

	Chlorsilber...	1,80086
0,00360	Bromnatrium an Chlorsilber...	0,00501
0,00053	Jodnatrium "	0,00051
0,01365	Schwefelnatrium an Chlorsilber	0,05020

zusammen Chlorsilber 0,05572

es hatte mithin das kohlensaure Natron gegeben

Chlorsilber 1,74514

woraus die Anwesenheit von 0,64486 kohlensaurem Natron hervorgeht.

Bestimmung des kohlensauren Strontians.

Der Gehalt der Kaiserquelle an kohlensaurem Strontian berechnet Liebig aus dem Verhältnisse des kohlensauren Strontians zum kohlensauren Kalk im Sinter. Bei dieser Bestimmung geht derselbe also von der Voraussetzung aus, dass das Wasser bei der Sinterbildung die vermittelt freier Kohlensäure gelösten kohlensauren Salze in demselben Verhältnisse absetze, in welchem sie im Wasser enthalten sind, welche Ansicht indessen eine durchaus irrig ist. Dieses geht schon aus der 1849 im 6. Bande Seite 1—23 der Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preussischen Rheinlande und Westphalens gedruckten Abhandlung „Ueber die Ablagerung der verschiedenen am Altenberge bei Aachen vorkommenden Galmeispecies und über die künstliche Bildung des Kieselzinkerzes“ hervor, und ist dieses auch neuerdings durch einen Versuch des Herrn Dr. Wings aufs Positivste bestätigt worden. Ich hatte nämlich gesagt, dass im Absatze eines Wassers, welches kohlensauren Kalk und eine ganz kleine Menge kohlensauren Zinkoxyds vermittelt freier Kohlensäure gelöst enthielt, das Verhältniss des Zinks zum Kalk bedeutend grösser sei als im Wasser selbst. Die Richtigkeit hiervon wurde bezweifelt, und Herr Dr. Wings veranlasst, hierüber einen Versuch anzustellen. Dieser Versuch bestätigte, dass, wenn das Wasser bis zum Kochen erhitzt und der dann gebildete Absatz gesammelt wurde, in demselben viermal so viel Zink im Verhältnisse zum Kalk enthal-

ten war als im Wasser selbst. Eine fernere Bestätigung findet sich Seite 18 der gedruckten Bemerkungen, welche Herr Dr. Lersch und ich als Mitglieder des städtischen Bade-Comités der Stadt Aachen „Ueber die Zweckmäßigkeit einer Bohrung im Bereiche der Kaiserquelle zu Aachen“ eingereicht haben. Es muss daher eine neue Bestimmung des kohlensauren Strontians nach einer anderen Methode vorgenommen werden. Für den vorliegenden Fall handelt es sich aber nur um äusserst geringe Mengen desselben, denn da Liebig im Sinter der Kaiserquelle den kohlensauren Kalk zu 13,46 und den kohlensauren Strontian zu 0,0177 bestimmt hat, so war hiernach nur der 0,00131. Theil des zu 0,15811 bestimmten kohlensauren Kalks und kohlensauren Strontians von letzterem vorhanden, mithin war nach Liebig's Bestimmungsweise 0,00021 kohlensaurer Strontian und 0,15790 kohlensaurer Kalk in 1000 Theilen Wasser zugegen. Dieses wird für ein Bad von 500 Pfd. Wasser circa 1 Gran kohlensauren Strontian ausmachen.

Die neue Berechnung ergibt nun folgende Zusammensetzung der Kaiserquelle in 1000 Th. Wasser:

Chlornatrium	2,61614
Bromnatrium	0,00360
Jodnatrium	0,00053
Schwefelnatrium	0,01365
Kohlensaures Natron	0,64486
Schwefelsaures Natron	0,28357
Schwefelsaures Kali	0,15271
Kohlensaurer Kalk	0,15790
Kohlensaures Lithion	0,00292
Kohlensaure Magnesia	0,05057
Kohlensaurer Strontian	0,00021
Kohlensaures Eisenoxydul	0,00955
Kieselerde	0,06611
Organische Materie	0,07695
	<hr/>
	4,07927

Das Resultat dieser Berechnung denke ich nun einstweilen als Norm zu nehmen zur Darstellung des künstlichen Aachener Thermalsalzes, und werde ich 500 Pfd. Wasser (20 ordentliche Eimer voll) als die zu einem Bade erforderliche Menge betrachten, bin übrigens stets bereit, auch zu kleineren oder grösseren Mengen Wasser das Salz zu verabfolgen.

Sollte später im Bereiche der Kaiserquelle eine Bohrung vorgenommen werden, wozu jetzt noch viel dringendere Gründe vorhanden sind, als zu der Zeit, wo Herr Dr. Lersch und ich eine Bohrung beantragten, so wird wahrscheinlich ein an Schwefelnatrium und Schwefelwasserstoffgas reicheres Wasser zum Vorschein kommen, welches dann wohl eine neue vollständige Analyse erfordern wird. Uebrigens ist im Gemeinderathe die Frage des Bohrens noch immer nicht zur Sprache gekommen, in dieser Angelegenheit also auch noch kein Beschluss gefasst worden.

So gut, wie dieses Aachener Badesalz von hiesigen Apothekern so dargestellt werden kann, dass das Salz eine gehörige Auflösung giebt, kann auch jedes andere künstliche Badesalz hier aus den bekannten neuesten Analysen der verschiedenen Badewässer berechnet und zusammengemischt werden.

Aachen, den 18. April 1865.

Victor Monheim *).

*) Als Separatabdruck aus der Kur- und Bade-Liste für Aachen und Burtscheid, Nro. 2. 23. April 1865 vom Hrn. Verfasser eingesandt.
D. Red.

