

dem Darmkanale, in Berührung mit Schleim u. s. w. so schnell, daß selbst bei galligen Diarrhoen kaum mehr Spuren von Gallenreactionen stattfänden.

In normalen Excrementen konnte ich übrigens so wenig, wie Pettenkofer u. A. cholsaures Natron auffinden, und ich habe schon in einer früheren Abhandlung (1844) aus der Beschaffenheit der Aschen, die der Inhalt verschiedener Darmparthieen bei Thieren mir zeigte, (nur die Asche des *Duodenalinhaltes* enthielt kohlensaure Alkalien, während weder die Asche des übrigens Dünndarms, noch die des Dickdarms mit Säuren aufbrauste), eine experimentelle Stütze der Lehre Liebig's, „daß das gallensaure Natron vom Darne aus resorbirt werde, um der Respiration zu dienen“, erblicken zu müssen geglaubt.

Es scheint mir übrigens die Galle noch einem anderen Zwecke zu dienen; ich halte sie für die Quelle des Hämatins u. s. w. und hoffe, dafür an einem Orte hierfür mehreres beibringen zu können.



Ueber den Zustand, in welchem das Arsen und Mangan im Sinter des Kochbrunnens zu Wiesbaden vorkommt;

von *R. Fresenius*.



Bei einer umfassenden Untersuchung des Kochbrunnenswassers zu Wiesbaden, welche demnächst in den „Jahrbüchern des Vereins für Naturkunde im Herzogthume Nassau“ erscheinen wird, war mein Augenmerk natürlicherweise auch auf eine genaue Bestimmung des Arsens im Sinter und auf die Feststellung der Oxydationsstufe gerichtet, in welcher es vorkommt. —

Die letztere Frage ist es, welche hier zunächst besprochen werden soll.

H. Will, welcher das Augenmerk der Chemiker durch seine Abhandlung „Ueber das Vorkommen von arseniger Säure und anderen Metalloxyden in Mineralquellen und deren quantitative Ermittlung“ (diese Annalen Bd. LXI, S. 192) mit zuerst auf diesen Gegenstand richtete, gab an, daß das Arsen als arsenige Säure in den Sintern der Rippoldsauer und Wiesbadener Quellen vorkomme. Er sagt darüber S. 196 :

„Kocht man den gut ausgewaschenen Ocker, von den Rippoldsauer oder Wiesbadener Quellen z. B., mit reiner Kalilauge aus, filtrirt und versetzt das vorsichtig mit Salpetersäure neutralisirte Filtrat mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man den eigelben Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd.“

Figuier, welcher denselben Gegenstand bearbeitet hat (Pharmaceut. Centralblatt 1846, S. 908) nimmt an, daß das Arsen als arsenigsaures Natron im Kochbrunnenwasser enthalten sey, ohne Angabe directer Versuche, wie er sich überzeugt habe, daß das Arsen als arsenige Säure vorhanden sey.

Meine Resultate stimmen mit der Angabe Will's und der Annahme Figuier's nicht überein, indem sie darthun, daß das Arsen nicht als arsenige Säure, sondern als Arsensäure im Kochbrunnensinter enthalten ist *).

Folgende Versuche lieferten mir darüber Gewißheit :

a) 30 Gramm Sinter, von einem Sprudelbecken im Kochbrunnen abgenommen, wurden sehr fein zerrieben, dann mit einer ziemlich großen Menge Kalilauge eine Stunde lang ge-

*) In den Ockerabsätzen der Eisenquellen des Selkethals am Harz, namentlich der Badequelle (Alexisbad) fand Rammelsberg (Pogg. Ann. LXXII, S. 574) Arseniksäure, keine arsenige Säure, wonach er besonders gesucht hatte. d. R.

kocht, wobei der unlösliche Antheil, in Folge der Bildung von Manganoxyd, braun wurde. Die sehr concentrirte Lauge wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt.

α) Ein Drittel des Filtrats wurde mit Salpetersäure mäfsig sauer gemacht und salpetersaures Silberoxyd im Ueberschufs zugesetzt, wodurch Chlorsilber niederfiel. Nachdem dieses abfiltrirt war, setzte ich vorsichtig Ammoniak zu und erhielt dadurch einen so schönen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd, als man ihn nur mit reiner Arsensäure bekommen kann.

β) Das zweite Drittel des Filtrats wurde mit Salzsäure angesäuert, dann 20 Minuten lang ein ziemlich rascher Strom von Schwefelwasserstoff durchgeleitet, wodurch ein geringer schmutzig-gelber Niederschlag entstand. Derselbe wurde abfiltrirt und auf's Neue Schwefelwasserstoff in das Filtrat geleitet. Es schied sich nun im Laufe des Tages mehr und mehr fein gelbes Arsensulfid aus. — Da jedoch auch der niedergefallene Niederschlag neben Schwefelzinn etwas Schwefelarsen enthielt, so leitete ich — als Gegenversuch — durch eine etwa gleich verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Arsensäure in Wasser ebenfalls 20 Minuten lang Schwefelwasserstoff und überzeugte mich, dafs auch aus dieser Flüssigkeit, nach Ablauf der genannten Zeit, schon eine merkliche Menge Arsensulfid niedergefallen war.

γ) Der Rest des Filtrats wurde mit wenig verdünnter Kupfervitriollösung versetzt, dann anhaltend gekocht; es trat nicht die mindeste Reduction des Oxyds zu Oxydul ein.

b) 100 Grm. Sinter wurden in kalter verdünnter Salzsäure gelöst und die filtrirte Lösung ohne Weiteres mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. — Der nach Verlauf mehrerer Stunden entstandene hellgelbe Niederschlag wurde ausgewaschen, dann mit kalter verdünnter Natronlauge behandelt. — Die Lösung wurde nun mit reinem basisch salpetersaurem Wismuthoxyd im

Ueberschuß gekocht, dann filtrirt. Das Filtrat säuerte ich mit Salpetersäure an, setzte Silberlösung im Ueberschuß zu, filtrirte und erhielt nun bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak wiederum einen sehr deutlichen braunrothen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd *).

Was das, wie in vielen andern Mineralwassern, so auch im Kochbrunnenwasser Wiesbadens, vorkommende doppeltkohlensaure Manganoxydul betrifft, so ist man leicht geneigt, anzunehmen, daß dasselbe — ebenso wie das doppeltkohlensaure Eisenoxydul — sich durch Aufnahme von Sauerstoff zersetze und — unter Abgabe aller Kohlensäure — als Oxydhydrat niederschlage.

Meine Untersuchung des Kochbrunnensinters hat aber ergeben, daß dieß nicht der Fall ist, sondern daß sich das doppeltkohlensaure Manganoxydul nicht durch die oxydirende Wirkung der Luft zersetzt, sondern — ebenso wie die kohlensauen alkalischen Erden — durch bloßes Entweichen des zweiten Aeq. Kohlensäure, und daß sich somit nicht Manganoxydhydrat, sondern kohlensaures Manganoxydul niederschlägt. — Bleibt aber der Sinter längere Zeit der Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt, so geht allmählig das kohlensaure Manganoxydul in Oxydhydrat über, daher ist der Sinter, welcher

*) Fresenius hat mir eine Quantität des von ihm untersuchten Sinters des Wiesbadener Kochbrunnens mit dem Ersuchen zugestellt, mich von der Richtigkeit seiner Angabe über die Gegenwart von Arsensäure in demselben zu überzeugen. Der alkalische Auszug dieses Sinters giebt, mit Salpetersäure übersättigt, mit salpetersaurem Silberoxyd und dann mit Ammoniak versetzt, einen rein rothbraunen Niederschlag; nach dem Neutralisiren mit Salzsäure erhält man auf Zusatz von schwefelsaurer Bittererde, Salmiak und Ammoniak einen beträchtlichen Niederschlag von arsensaurem Bittererde-Ammoniak. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure weder von Schwefelwasserstoff, noch von Goldchlorid getrübt. Der Sinter enthält demnach das Arsen nur in der Form von Arsensäure.

in nicht benutzten Abflusscanälen des Kochbrunnens eintrocknet, an seiner Außenfläche mit einer dunkelbraunen Rinde überzogen.

Den Beweis für diese meine Angaben lieferte ich folgendermaßen :

Eine ziemlich große Portion von der äußeren Schicht befreiten Sinters wurde in Salzsäure unter Erhitzen aufgelöst und die sich entwickelnden Gase in Wasser geleitet. Nachdem sich alles Lösliche gelöst hatte, prüfte ich das vorgeschlagene Wasser auf freies Chlor mittelst Stärkekleisters, der mit Jodkalium versetzt war. Es entstand nicht die mindeste Bläuung, somit hatte sich kein Chlor entwickelt und konnte kein Manganoxyd vorhanden gewesen seyn. — Als derselbe Versuch mit Sinterstücken angestellt wurde, welche von der braunen äußersten Schicht nicht befreit waren, trat sehr deutliche Blaufärbung ein.

Ueber die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu Moskau während der Cholerazeit ; von *N. Laskowsky*.

In einer Inauguralschrift, in welcher auch die verschiedenen Meinungen und Untersuchungen über andere vorgebliche atmosphärische Ursachen der epidemischen Cholera (Richtung des Windes, Luft-Electricität, lebende Organismen und Miasmen) zusammengestellt und beurtheilt sind *), so wie im Bulletin der Moskauer Naturforscher-Gesellschaft **), habe ich die Beweg-

*) De cholerae epidemiae nonnullis causis atmosphaericis. Mosquae 1849. Cap. VI.

**) Bulletin de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou, tome XXIII, année 1850, no. III.