

Lösung zusammen in der Form, die man an einem Homocinchonidinsulfat beobachtet, während andererseits das Homocinchonidinsulfat bei einem gewissen Chiningehalt wieder in Formen des Cinchonidinsulfats aus seiner Lösung anschießt.

Das Chinin haftet ferner dem Cinchonidin äusserst hartnäckig an, weniger dem Homocinchonidin. Wenn daher ein Gemisch von Chinin, Cinchonidin und Homocinchonidin mit Aether behandelt wird, um das Chinin zu entfernen, so trifft es sich nur zu leicht, dass damit auch das Cinchonidin entfernt wird.

Skraup zweifelt allerdings an der Verschiedenheit von Cinchonidin und Homocinchonidin; zu seiner Beruhigung mag angeführt werden, dass beide Alkaloide in einigen deutschen und amerikanischen Chininfabriken seit einiger Zeit nach Thunlichkeit für sich dargestellt werden. Indess bestehen gegen das Homocinchonidin, das als Sulfat in den Handel gelangt, noch gewisse Bedenken, die zunächst darin gipfeln, dass sich das Homocinchonidinsulfat in der jetzigen Form zur Verfälschung von Chinin, die leider in einigen Gegenden geübt wird, nicht eignet.

Eine einfache Probe, um zu sehen, ob ein gegebenes Cinchonidinsulfat Homocinchonidinsulfat oder wirklich Cinchonidinsulfat ist, bestehen darin, dass man 1 g des fraglichen Salzes in 50 ccm (50 Thl.) Wasser bei gelinder Temperatur auflöst und diese Lösung auf etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden (bei 15—20°) bei Seite stellt. War das Präparat Cinchonidinsulfat, so krystallisiren lange, glänzende Prismen, die in verschiedener Weise, jedoch nicht um einen Punkt gruppiert sind, war es aber Homocinchonidinsulfat, so bilden sich zarte, mattweisse Prismen, die durchgehends concentrisch gruppiert sind. Im Fall ein Gemisch von beiden Salzen vorlag, so bilden sich beide Formen neben einander.

Diese Prüfung gelingt aber nur dann, wenn das fragliche Präparat entweder chininfrei ist oder doch von Chinin höchstens nur Spuren enthält.

389. Richard Meyer: Analyse der Mineralquelle „Tenniger Bad“ im Somvixer Tobel (Bündner Oberland).

(Eingegangen am 20. Juli; vorgelesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das „Somvixer Tobel“ ist ein wildes, bisher wenig besuchtes Seitenthal des Vorderrheinthales, welches in dieses etwa 7 km unterhalb Dissentis auf der rechten Seite des Rheins einmündet. In demselben entspringen, ziemlich nahe bei einander, 2 anscheinend gleichartige Mineralwässer, von denen das eine schon seit dem sechszehnten Jahrhundert in der Gegend als Heilquelle geschätzt und zeitweilig

zum Baden benutzt wurde. (Siehe Meyer-Ahrens, die Heilquellen und Kurorte der Schweiz p. 462) Auch jetzt befindet sich dort eine, freilich höchst primitive Badeeinrichtung, welche alljährlich von einigen Bewohnern der benachbarten Ortschaften benutzt wird. Das Bad führt den Namen „Tenniger Bad“ und hat eine Lage von 1273 m über dem Meeresspiegel.

Wegen eines kräftigen Eisenockers, den sie absetzt, wird die Quelle in den balneologischen Schriften als Eisensäuerling aufgeführt; auch hepatisch Geschmack und Geruch, bezw. Schwefelgehalt wird ihr zugeschrieben (Gamser, die Heilquellen Graubündens p. 107); ihre Temperatur fand Chr. Brügger am 9. August 1858 Abends 6 Uhr $13,1^{\circ}$ C., bei einer Lufttemperatur von 15° C. Die Wirksamkeit des Bades gegen chronische Rheumen, Schwächezustände, Haut- und Gelenkaffectionen wird sehr hervorgehoben. („Rhätische Mineralwässer, ausgestellt an der Wiener Weltausstellung von der naturforschenden Gesellschaft Graubündens“ p. 27.)

Mit der Analyse der Quelle beauftragt, begab ich mich, behufs Einfüllung des Wassers, am 16. Sept. vorigen Jahres in das Tenniger Bad, in dessen unmittelbarer Nähe sie entspringt. Das in dem Thale anstehende Gestein ist, wo es zu Tage tritt, ein bisweilen von ockerigen Adern durchzogener Talgschiefer. Die Quelle sprudelt mit grosser Gewalt aus dem Rasen hervor und wird von einer hölzernen Rinne aufgenommen, aus der sie in heftigem, mehr als armdickem Strahle herabströmt. Beim Aufhauen des Rasens zeigte sich, dass das Wasser 2 m unterhalb desselben hinfließt, schliesslich aber aus einer kleinen Höhle hervorquillt, in welcher es reichlich starkverästelte Sinter absetzt. Diese sowohl, wie das unterirdische Bett und die hölzerne Rinne fand ich von einem braunen, ockerigen Schlamm überzogen.

Die Temperatur des Wassers war am Ausfluss aus der $5\frac{1}{2}$ m langen Rinne $14,2^{\circ}$ C.; beim Ursprung der Quelle $14,3^{\circ}$ C. Die Wassermenge wurde zu ungefähr 175 l in der Minute bestimmt.

Das Wasser ist klar, nicht moussirend, von weichem Geschmack, ohne Geruch. Es zeigt neutrale Reaction; beim Kochen und noch deutlicher beim Eindampfen tritt eine schwache, aber unverkennbare alkalische Reaction ein. — Eisen liess sich nur in sehr geringer Menge nachweisen, während meines Aufenthaltes an der Quelle fast gar nicht; erst über Nacht zeigten Gerbsäure und Gallussäure schwache Reaction. — Schwefelwasserstoff und alkalische Schwefelverbindungen etc. waren nicht vorhanden. Dagegen wurde schon an der Quelle festgestellt, dass das Wasser sehr bedeutende Mengen von Calciumsulfat neben etwas Calciumcarbonat enthält.

Die Bindung der Kohlensäure geschah an der Quelle nach Fresenius mittelst Kalk; die Analyse wurde gleichfalls im wesent-

lichen nach der von Fresenius angegebenen Methode ausgeführt; hier mögen, ohne auf die Einzelheiten der Arbeit einzugehen, nur die Resultate folgen.

Das spezifische Gewicht beträgt 1.002522 bei 10.5° C., bezogen, auf Wasser von gleicher Temperatur. Um eine möglichst gute Controle zu haben, wurde nicht nur die Summe der fixen Bestandtheile direct bestimmt, sondern der fixe Rückstand nach der Wägung mit Schwefelsäure behandelt, diese abgedampft, geglüht und nochmals gewogen. Der so erhaltene Rückstand, welcher alle, im Wasser an flüchtige Säuren gebundenen Basen als Sulfate enthält, ist in der folgenden Zusammenstellung kurz als „Sulfate“ bezeichnet.

In 10000 g Wasser wurde gefunden:

Natriumoxyd	0.0847 g
Kaliumoxyd	0.0532
Ammoniumoxyd	0.0273
Calciumoxyd, Total	8.3688
Davon beim Kochen gelöst bleibend . .	7.6641
Strontiumoxyd	0.0957
Magnesiumoxyd	1.1428
Eisenoxydul	0.0016
Manganoxydul	Spuren
Aluminiumoxyd u. Phosphorsäure . . .	0.0008 g
Schwefeltrioxyd	13.4723
Chlor	0.0049
Siliciumdioxyd	0.1980
Kohlendioxyd Total	1.7182

Organische Substanzen:

In Alkohol löslich	0.0042 g	} 1.1130 g
In Alkohol und Wasser löslich	0.0070	
In Wasser	1.1018	
Blei, Kupfer, Zink (?)		} Spuren
Arsen (nur im Ocker nachweisbar) . .		
Salpetersäure		
Trockenrückstand bei 180°	25.1431 g	
Sulfate	24.3448	

Werden diese Ergebnisse der Analyse in üblicher Weise auf Salze berechnet, und nimmt man zunächst auf die Bestimmung des, beim Kochen gelöst bleibenden Kalks keine Rücksicht, so ergibt sich:

In 10000 g Wasser:

Chlornatrium	0.00816 g
Kaliumsulfat	0.09844
Natriumsulfat	0.18421
Ammoniumsulfat	0.06943

Calciumsulfat	18.56675 g
Strontiumsulfat	0.16965
Magnesiumsulfat	3.42834
Calciumcarbonat (neutral)	1.29236
Eisencarbonat (neutral)	0.00259
Aluminiumoxyd und Phosphorsäure	0.00076
Siliciumdioxyd	0.19803

Organische Substanzen:

In Alkohol löslich	0.00424 g	} 1.11298 g
- Wasser u. Alkohol	0.00697	
- Wasser	0.10177	
Blei, Kupfer, Zink (?), Arsen, Salpetersäure	Spuren	
Summe fixer Bestandtheile	25.13170 g	
Direct bestimmt	25.1431	
Kohlendioxyd, frei	0.57896	
	= 293.8 ccm v. 0° u. 760 mm	
frei u. halbgeb.	1.14858 g	
	= 582.8 ccm v. 0° u. 760 mm.	

Die an flüchtige Säuren gebundenen Basen als Sulfate berechnet,
ergibt 24.42034 g
direct bestimmt 24.3448

Wird bei der Berechnung die Bestimmung des, durch Kochen nicht fällbaren Kalks berücksichtigt, so ergibt sich, dass das Wasser eine kleine Menge Alkalicarbonat enthält. Unter der Annahme, dasselbe sei Natriumcarbonat, berechnen sich die folgenden Zahlen:

Natriumsulfat	0.13612 g
Calciumsulfat	18.61281
Natriumcarbonat	0.03589
Calciumcarbonat	1.25849

Die übrigen Zahlen bleiben unverändert. Dieses Ergebniss ist mit der gewöhnlichen Annahme, über die Bindungsweise der salzbildenden Bestandtheile in den Mineralwässern im Widerspruche, nach welcher Alkalicarbonate neben den auch in kohlenstoffreiem Wasser löslichen Salzen der alkalischen Erdmetalle nicht vorkommen können. Es ist gleichwohl mit der oben angeführten Thatsache in Uebereinstimmung, dass das Somvixer Wasser beim Eindampfen schwach alkalische Reaction annimmt. Ich werde sogleich auf diesen Umstand zurückkommen.

Die Analyse charakterisirt das Tenniger Mineralwasser als eine starke Gypsquelle, welche einen nicht unbedeutenden Gehalt an Bittersalz besitzt, und ausserdem durch eine verhältnissmässig bedeutende

Menge von Strontium ausgezeichnet ist, wie sich dieses Metall nur in einer kleinen Anzahl anderer Quellen findet. Es ist dies um so bemerkenswerther, als bisher Strontiummineralien im Bündner Oberlande nur vereinzelt gefunden worden sind.

Auffallend ist der sehr geringe Eisengehalt, welcher selbstverständlich die Frage nach der Entstehung des, von der Quelle abgesetzten Ockers anregt. Der letztere besteht, wie die Untersuchung zeigte, zum grössten Theile aus Eisenoxydhydrat, und enthält ausserdem eine bedeutende Menge organischer Substanzen (ferner die oben erwähnten Spuren von Arsen; einer weiteren Untersuchung wurde er nicht unterworfen). Ob er sich aus der eisenarmen Quelle in sehr langen Zeiträumen absetzte, oder ob er trotz des schwachen Eisengehaltes unter dem Einflusse niederer Organismen ausgeschieden ist, wie es bereits mehrfach beobachtet wurde; oder ob endlich der Eisengehalt der Quelle ein wechselnder und zeitweilig höherer ist als zur Zeit der Fassung des Wassers, könnte nur durch besondere Untersuchungen entschieden werden.

Die ungewöhnlich grosse Menge organischer Substanzen sollte ferner in einer hauptsächlich Sulfate enthaltenden Quelle die Gegenwart von Schwefelwasserstoff, von löslichen Schwefelmetallen oder anderen sauerstoffärmeren Schwefelverbindungen erwarten lassen, und ihr gänzlich Fehlen ist einigermassen überraschend. Die eingangs erwähnte Angabe über hepatischen Geschmack des Wassers lässt vielleicht, in Verbindung mit der, nach der Analyse unerklärlich erscheinenden Ockerbildung, eine ziemlich starke Variabilität in der Zusammensetzung der Quelle vermuthen. Die alkalische Reaction des Wassers, welche beim Eindampfen entsteht, wurde mehrfach durch besondere Versuche bestätigt. Dampft man bis auf ein kleines Volumen ein und filtrirt dann, so ist die Flüssigkeit schwach alkalisch und enthält, wie sich von selbst versteht, gleichwohl bedeutende Mengen Calcium und Magnesium. Ja selbst wenn man vollkommen zur Trockne bringt und mit Wasser wieder aufnimmt, so zeigt die filtrirte Lösung dieselben Reactionen. Leider stand bei der Ausführung dieser Versuche nur noch eine kleine Menge des Wassers zu Gebote, so dass eine genaue Titrirung des löslichen Carbonates nicht mehr ausführbar war.

Ich stellte nun die folgenden Versuche an: Gypswasser wurde mit einer zur vollständigen Fällung bei weitem unzureichenden Menge Sodalösung versetzt. Es entstand eine Trübung, aber die Lösung zeigte alkalische Reaction. Nach etwa zwölfstündigem Stehen hatte sich Calciumcarbonat körnig abgeschieden, aber noch immer war schwach alkalische Reaction vorhanden. Es wurde dann filtrirt und gekocht; von neuem fand Trübung statt, aber nachdem das meiste Wasser verdampft war, wurde durch Filtration wiederum eine klare,

Calcium enthaltende Lösung von geringer, aber deutlich alkalischer Reaction erhalten. Wendet man statt Gypswasser eine Lösung von Magnesiumsulfat an, so sind die Erscheinungen noch prägnanter. Eine solche bleibt beim Vermischen mit einer ungenügenden Menge Sodalösung vollkommen klar, während natürlich sofort alkalische Reaction eintritt. Auch nach zwölfstündigem Stehen zeigt sich keine Veränderung. Kocht man, so tritt Trübung ein, aber man kann mehrmals zur Trockne bringen, und erhält immer beim Aufnehmen mit Wasser und Filtriren alkalisch reagirende und zugleich Magnesium haltende Lösungen. Die angewandten Flüssigkeiten waren vor den Versuchen ausgekocht; freie Kohlensäure konnte also nicht dabei im Spiele sein, und sie führen daher zu dem Schlusse, dass kleine Mengen von Alkalicarbonaten sehr wohl neben löslichen Salzen der alkalischen Erdmetalle in einer Flüssigkeit bestehen können. Erst durch sehr lang anhaltendes Kochen, oder mehrfach wiederholtes Eindampfen und wieder Auflösen scheint allmählig eine vollkommene Umsetzung einzutreten. Mangel an Zeit nöthigt mich, auf eine weitere experimentelle Untersuchung dieser interessanten Frage zu verzichten.

Schliesslich noch ein Wort über die Bestimmung der Alkalicarbonate in den Mineralwässern. Meines Erachtens sollte dieselbe stets durch directe Titration ausgeführt werden. Viele Analytiker stellen für diesen Zweck gar keinen besonderen Versuch an, sondern nehmen bei alkalischen Wässern einfach die Menge Alkali, für welche andere Säure nicht mehr disponibel ist, als an Kohlensäure gebunden an. Nach Fresenius soll ausser der Totalmenge des Kalks auch die Menge des beim Kochen gelöst bleibenden bestimmt werden. Ich hege einigen Zweifel, dass sich hieraus mit Sicherheit die in Rede stehende Frage beantworten lässt. Wenigstens fand ich, dass der sorgfältig gewaschene Eindampfungsrückstand des Somvixer Wassers, ausser Calciumcarbonat auch Magnesiumcarbonat enthielt, ein Beweis, dass das von mir, nach dem Vorgange von Fresenius, als Sulfat in Rechnung gebrachte Magnesium theilweise als Bicarbonat im Wasser gelöst war. Aus Mangel an Material konnten keine weiteren Versuche in dieser Richtung mehr angestellt werden.

Die Analyse ist schon im vergangenen Winter ausgeführt worden, konnte aber, besonderer Umstände halber erst jetzt mitgetheilt werden.

Chur, 16. Juli 1878.

390. W. v. Miller: Ueber Angelikasäuren verschiedenen Ursprungs.

(Eingegangen am 20. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

R. Meyer hat (diese Ber. XI, 1286) bei Oxydation der Cumin-säure den seltenen Fall directer Hydroxyilirung constatiren können. Ich habe schon vor geraumer Zeit eine Hydroxysäure erhalten, die