

## Schwefel und Pyrit als Absatz von Karlsbader Thermalwasser.

Von Josef Knett.

Karlsbad, 10. Januar 1899.

### I.

Gelegentlich der Neufassung der Curhausquelle (jetzt Franz Josefs-Quelle) im März 1898 wurde südlich von der jetzigen Fassungsstelle, unmittelbar vor der neben dem alten Fremdenhospital auf den Schlossberg führenden Stiege ein kleiner Aufschluss von 5—6 m Tiefe bewerkstelligt, der, seiner ganzen Ausdehnung nach, dem unmittelbar auf Granit lagernden und an dieser Stelle durch keine früheren Eingriffe noch berührten quartären Bildungen angehörte.

Dieselben bestanden dort durchwegs aus mehr gröberen (Korngrösse 0—5 mm), durch dazwischen feinvertheilten, eisenoxydulreichen Kaolin grün gefärbtem Granitdetritus, der von angestautem Thermalwasser (55° C.) erfüllt war.

In diesem, dem Fusse des Bernhardfelsens angelagerten „Schwimm-sand“ waren, besonders in der Tiefe, grössere (50 cm) Hornstein- und Granitbrocken vereinzelt eingebettet; auch fanden sich darinnen, jedoch ziemlich spärlich, vermoderte Pflanzenreste, wie Stengeln, Früchte u. s. w.

Auf einigen der erwähnten Granitbrocken konnte ich eines Tages Absätze von **gediegenem Schwefel**, in Form einer ca.  $\frac{1}{2}$  mm dünnen und etwa im Ganzen 1 dm<sup>2</sup> Fläche einnehmenden, aus winzigen rhombischen Kryställchen bestehenden Haut wahrnehmen. Sie unterschied sich durch ihre hellgelbe Farbe auffallend von der Umgebung, und die erste Vermuthung, dass hier ein Schwefelabsatz vorliege, konnte bald als richtig erkannt werden.

Dieser Fund war, wenn auch erklärlich, doch ziemlich überraschend, zumal dergleichen im engeren Thermalgebiete von Karlsbad bislang noch nie beobachtet worden und der Sachlage nach jede andere Deutung denn eine natürliche Entstehungsweise von vornherein ausgeschlossen war.

Was die letztere anbelangt, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass diese Neubildung durch chemischen Absatz auf Reductionsvorgänge zurückzuführen ist.

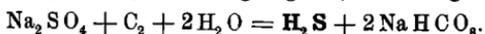
Schon DAVID BECHER erwähnt in seinen „Neuen Abhandlungen über das Karlsbad“ (Leipzig 1789) p. 50 eines solchen Processes: „Das Wasser des Neubrunnen hat von ältern Zeiten her keinen Schwefelgeschmack gehabt, bis im Jahre 1749 sein Behältniss mit Holz eingefasset, und endlich durch drei Klafter hohe kieferne Röhren zum Steigen gebracht werden musste; von dieser Zeit erhielt es einen Schwefellebergeschmack, aus welchem SPRINGSFELD in seiner Abhandlung vom Karlsbad dieses Wasser für schwefelhaltig angab. Ich wusste gewiss, dass dieser Geschmack dem Wasser nicht eigen, sondern nur zufällig war. Die kiefernen Röhren enthalten viel Harz, und geben das Brennbare her, welches die Vitriolsäure angreift, sich mit derselben vereinigt, und demselben einen Schwefellebergeschmack — weil das Wasser alkalisch ist — mittheilet. Ich liess im Herbst die Röhre mit Bley ausfüttern; aber wie sehr befremdete es mich, da ich im Frühjahr sahe, dass die Säure des Wassers das Bley ganz schwarz gefärbt, und in ein schmieriges Wesen aufgelöset hatte. Ich liess daher die kieferne Röhre abnehmen, und statt deren andere von Lindenholz, welches wenig oder gar kein Harz enthält, aufsetzen; und von der Zeit hat der Neubrunnen fast allen Schwefelgeschmack verloren.“

Also fast! Denn wie später auch bei anderen Quellen wiederholt beobachtet werden konnte, ist es nicht nur das Harz, sondern hauptsächlich das Holz, welches das im Thermalwasser in grösserer Menge enthaltene schwefelsaure Natron reducirt und dem Wasser einen schwachen Geruch und Geschmack nach Schwefelwasserstoff verleiht.

Aus diesem Grunde wird auch in neuester Zeit jedwede organische Substanz bei Quellneufassungen peinlichst vermieden. (Zinn, Asbest und Cement sind die heutigen Fassungs- und Verbaumaterialien, gegenüber Holz, Werg und Letten unserer Vorfahren.)

Die vielfach in älteren Analysen zahlreicher von Natur aus schwefelfreien Mineralwässer gemachten Angaben über einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff wird z. Th. auf derlei — anderwärts mitunter heute noch geübte — Fassungsverfahren, z. Th. auf die früher gebräuchliche Art des Verkorkens von Wasserproben zurückzuführen sein.

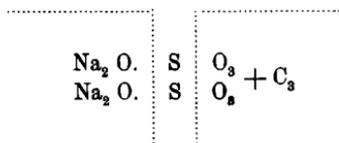
BECHER'S Vorstellung, als die eines Phlogistikers, über die Entstehung des Schwefelgeschmackes ist leicht verständlich, und das „schmierige Wesen“ war ohne Zweifel: Schwefelblei, schwefelsaures und basischkohlensaures Bleioxyd. Der chemische Process der Bildung von Schwefelwasserstoff geht nach folgender (zusammengzogener) Gleichung vor sich:



Auf ganz analoge Weise erklärt sich der Absatz von Schwefel:



Hiebei ist noch deutlicher als aus der ersten Gleichung ersichtlich, dass eigentlich nur eine Reduction der Schwefelsäure und nicht des Glaubersalzes stattfindet, indem die 3 Atome Kohlenstoff nur die 6 Atome Sauerstoff des Säureanhydrids binden, während der Rest in Schwefel und Natron zerfällt, letzteres also in derselben Oxydationsstufe verbleibt:



Beigefügt muss noch werden, dass im Bereich des Aufschlusses auch nicht eine Spur von Schwefelkies gefunden wurde.

## II.

**Pyrit** ist als Neubildung durch Vermittlung des Mineralwassers von Karlsbad bereits seit längerer Zeit bekannt, von HOCHSTETTER und TELLER („Über einen neuen geologischen Aufschluss im Gebiete der Karlsbader Thermen.“ Denkschr. Akad. Wien 1878) beschrieben und gelegentlich der Neufassung des Mühlbrunnens im Februar 1897, sowohl auf Hornstein, als auch in der HOFF'schen Hornstein-Granit-Breccie, der diese Quelle entspringt, in geringen Mengen wiedergefunden worden.

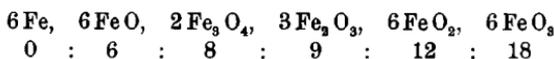
Auch in den schwarzen, steilen Hornsteingängen und im Granite der Neubaustelle „Annaberg“ am Markt (No. 384, 385) wurde er, vor wenigen Tagen erst, angetroffen.

Bezüglich seiner Entstehungsweise dürften hier ebenfalls einige theoretische Erwägungen am Platze sein.

Das Reductionsprincip gilt wohl auch in diesem Falle, nur dient zur Umsetzung des intermediär gebildeten Schwefelnatriums nicht — wie bei der Entstehung von Schwefelwasserstoff — Kohlensäure, sondern Eisenoxyd des Granites oder Mineralwassers, und zwar nur ein gewisser die Rolle der  $\text{CO}_2$  gleichsam vertretender Antheil ( $\text{FeO}_2$ ).

- a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2 = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$   
 b)  $\text{Na}_2\text{S} + \text{FeO}_2 \cdot \text{FeO} = \text{FeS}_2 + \text{FeO} + \text{Na}_2\text{O}$   
 c)  $\text{FeO} + \text{Na}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{NaHCO}_3$

Da sich die Sauerstoffmengen in den Oxydationsstufen des Eisens: Oxydul, Oxyduloxyd, Oxyd, „Superoxyd“ und Eisensäure verhalten wie:



so kann der Pyrit, der dem hypothetischen  $\text{FeO}_3$  entspricht, kein Reductionsproduct sein, wie zuweilen angenommen wird; denn das in die Reaction eingetretene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  stellt sogar eine niedrigere Oxydationsstufe vor als er selbst.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist eben hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes das Mittel von  $\text{FeO}_3$  und  $\text{FeO}$  ( $9 = \frac{12 + 6}{2}$ ), als welches dasselbe in der obigen Gleichung b) auch aufgefasst wurde. Dadurch wird der Process anschaulicher: der Pyrit, sowie das hiebei gebildete Oxydulsalz sind keine Reductionsproducte; deren Entstehung wird bloss durch einen (anderen) Reductionsvorgang eingeleitet, und beruht in diesem Falle vielmehr auf einer verdeckten Zerlegung des Eisenoxydes und Substitution des Sauerstoffs des einen Spaltungsproductes durch Schwefel.

Bezüglich des Eisens herrscht daher auf beiden Seiten der Gleichung (theoretisch) Sauerstoff-Gleichgewicht.

---