

# Über Mineralwässer.

Von

**Professor E. Ludwig.**

---

Vortrag, gehalten den 27. Februar 1901.

*(Mit Demonstrationen.)*



Die Wässer, denen wir in der Natur begegnen, wie Regenwasser, Quell- und Brunnenwasser, Flusswasser, Meerwasser, unterscheiden sich wesentlich von dem chemisch reinen Wasser. Dieses letztere ist, wie bekannt, eine chemische Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, es enthält außer diesen beiden Elementen keinen anderen Bestandtheil; dagegen sind die natürlichen Wässer Lösungen verschiedener fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe, weil das reine Wasser feste und flüssige Stoffe aufzulösen und Gase zu absorbieren vermag, und weil das Wasser in der Natur überall dergleichen vorfindet.

Wir wissen ja aus dem alltäglichen Leben, dass, wenn wir Kochsalz, Salpeter, Kupfervitriol und verschiedene andere feste Stoffe in Wasser eintragen, oder wenn wir Gase, wie z. B. Kohlensäuregas, Ammoniakgas, Luft u. dgl. mit Wasser in Berührung bringen, diese Stoffe vor unseren Augen verschwinden, indem sie vom Wasser gelöst, beziehungsweise absorbiert werden.

Das Lösungsvermögen des Wassers für verschiedene feste und flüssige Stoffe, sowie sein Absorptionsvermögen für verschiedene Gase ist keineswegs gleich, sondern

bisweilen sehr verschieden, und zwar auch dann, wenn alle äußeren Bedingungen, insbesondere auch Temperatur und Druck gleich sind. So z. B. löst 1 l Wasser bei 20° C. (bis zur vollständigen Sättigung).

310 g Kalisalpeter,  
 350 „ Kupfervitriol,  
 360 „ Kochsalz,  
 1000 „ Bittersalz,

dagegen nur

0·018 „ kohlen sauren Kalk,  
 0·010 „ phosphorsauren Kalk,

1 l Wasser absorbiert (bis zur Sättigung) bei 20° C. und dem Drucke einer Atmosphäre:

654 l Ammoniakgas  
 0·9 „ Kohlensäuregas,  
 0·017 „ Luft.

Demgemäß spricht man von leicht löslichen und von schwer löslichen Stoffen; Kalisalpeter, Kupfervitriol, Kochsalz, Bittersalz, Ammoniakgas gehören zu den ersteren, kohlen saurer Kalk, phosphorsaurer Kalk, Luft zu den letzteren.

Bei seinem Kreislaufe in der Natur kommt das Wasser, wenn es als Regentropfen durch die atmosphärische Luft herabfällt und dann in die feste Erdrinde eindringt, mit verschiedenen Stoffen in Berührung, von denen es je nach ihrer Löslichkeit und der Dauer seiner Einwirkung verschiedene Mengen aufnimmt. Die chemische Beschaffenheit eines natürlichen Wassers, das als Quellwasser oder Brunnenwasser zutage tritt, hängt

daher wesentlich von der chemischen Beschaffenheit der Erdschichten ab, durch welche das Wasser seinen Lauf genommen hat. Finden sich in diesen Schichten leicht lösliche Stoffe, so wird das Wasser reich an gelösten Stoffen, finden sich darin aber nur schwer lösliche Stoffe, so wird es arm an gelösten Stoffen aus diesen Schichten hervorgehen. Das hat schon Plinius erkannt und in dem bemerkenswerten Satze ausgesprochen: *Tales sunt aquae, qualis terra, per quam fluunt.*

Nach der Art und Menge der gelösten Bestandtheile verhalten sich die natürlichen Wässer in Bezug auf Geschmack und Geruch sehr verschieden. Während unsere gewöhnlichen Trinkwässer geruchlos sind und einen kaum nennenswerten Geschmack zeigen, schmeckt das Meerwasser stark salzig, und ebenso zeichnet sich das Wasser bestimmter Quellen durch auffallenden Geschmack, das anderer Quellen durch charakteristischen, oft intensiven Geruch aus; so schmeckt das Wasser der Bitterquellen salzig bitter, das der Eisenquellen tintenartig, das Wasser der Schwefelquellen riecht intensiv nach Schwefelwasserstoff (wie faule Eier), das Wasser mancher Jodquellen riecht schwach, aber deutlich nach Jod.

Die chemische Untersuchung solcher auffallend schmeckender oder riechender Wässer hat nun ergeben, dass dieselben hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung qualitativ oder quantitativ wesentlich verschieden sind von unseren gewöhnlichen Trinkwässern, die wir Quellen, Brunnen oder Flüssen entnehmen. Sie enthalten entweder die Bestandtheile der gewöhnlichen Trink-

wässer in viel größerer Menge als diese, oder sie enthalten Bestandtheile, welche in diesen gar nicht vorkommen, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Bittersalz, lösliche Eisenverbindungen u. dgl.

Wir bezeichnen solche Wässer, aus deren Geschmack und Geruch wir die Anwesenheit großer Mengen gewöhnlicher Bestandtheile oder die Anwesenheit ungewöhnlicher Bestandtheile wahrnehmen können, als Mineralwässer, und insofern dieselben zu Heilzwecken verwendet werden, auch als Heilwässer oder Medicinalwässer; die Quellen, denen solche Wässer entstammen, werden Mineralquellen oder auch Heilquellen genannt. Es ist leicht verständlich, dass nicht jedes Mineralwasser sich zu Heilzwecken eignet, und dass daher nicht jede Mineralquelle als Heilquelle bezeichnet werden darf.

Die Mineralquellen sind auf der ganzen Erde verbreitet, allerdings nicht gleichmäßig; bisweilen trifft man in einem kleinen Gebiete zahlreiche solche Quellen an, während andererseits auf größeren Gebieten gar keine oder nur vereinzelte entspringen; in Europa existieren wohl einige tausend Mineralquellen, von denen ein Theil nur oberflächlich, ein beträchtlicher Theil aber genau untersucht ist.

Geruch und Geschmack der verschiedenen Mineralwässer lassen ohne jedwede chemische Untersuchung in vielen Fällen schon weitgehende Unterschiede in der Zusammensetzung erkennen; es darf nur an die Kochsalzwässer, an die Bitterwässer, an die Eisenwässer und

an die Schwefelwässer erinnert werden. Schon den Alten war diese Verschiedenheit der Mineralwässer bekannt, sie wussten, dass diese Wässer Lösungen fester Stoffe sind, deren Natur sie hauptsächlich aus physikalischen Kennzeichen, insbesondere aus dem Geschmacke erschlossen. Plinius erklärte die Wirkung der Mineralwässer aus ihren verschiedenen Beimischungen: *aliae sulphuris aliae aluminis, aliae salis, aliae nitri, aliae bituminis, nonnullae etiam acida salsave mixtura*. Von Archigenes, einem berühmten Arzte aus Apamea, der in Rom zu Trajans Zeit (um 100 n. Chr.) seine ärztliche Kunst ausübte, stammt die Eintheilung in *aquas nitrosas, aluminosas, salinas* und *sulphuratas*. Diese Eintheilung wird noch heute bisweilen angeführt; um sie richtig zu verstehen, muss man wissen, dass bei den Alten *aluminosus* eisenhaltig und *nitrosus* laugensalzig bedeutete. Die Eintheilung von Archigenes lautet daher: alkalische Wässer (Seifenwässer), Eisenwässer, Salzwässer, Schwefelwässer.

Auch die Ärzte der späteren Jahrhunderte bis auf unsere Tage und nicht minder die Geologen haben sich für die chemische Zusammensetzung der Mineralwässer interessiert, deren Kenntniss selbstverständlich dem jeweiligen Zustande der analytischen Chemie entsprach. In der Periode der medicinischen Chemie haben sich besonders Theophrastus Paracelsus, Leonhard Thurneisser und Tabernaemontanus um das Studium der Mineralwässer verdient gemacht. Der erstgenannte, ein berühmter Arzt und der Führer der Jatro-

chemiker, hat ein Badebüchlein<sup>1)</sup> herausgegeben, in dem er unter anderem Folgendes über die Gasteiner Thermen schreibt:

„Von dem Bad Castein.

Das Bad Castein im Saltzburger Fürstenthumb — nimpt seyn ursprung auß dem kalch der Margazichen — Antimony und deß selbigen salniters — laufft auß dem sechsten theil der Globel on ander einfallende wasser — seyn gang ist durch die matrices der wilden roten Granate auch der göldischen kisigen Granaten mit vil anhangendem ärtz deß silbers und unzeytigen golds — behalt seyn tugend und krafft biß an den tag — auch den grad der hitz am letzten wie am ersten — hat auch ein zugang unnd sterkung auß dem kupfferischen vitriol — unnd zeucht auß den mineralibus den arsenic und das auripigment — schumpt auch von jm ein schwebel fix und unfix.

Seyn tugend vergleichen sich den tugenden Pfäfers — aber mit sorglicherem grad — auß ursach — sein art ist das alle die Geschwär im leib sich in diesem bad eröffnen und brechen mit gewalt — darumb solchen krankten leuten so an geschwäre bresthafftig weren das bad

---

<sup>1)</sup> Baderbüchlin. Sechs köstliche Tractat — armen und reychen — nuczlich und notwendig — von wasserbädern. Durch den hocherfarnen Herrn Theophrastum Paracelsum. Mit Fleyß und müe — Doctor Adams von Bodenstein — zu einem guten neuwen jar publicirt. Gedruckt zu Mühlhausen — im obern Elsaß — durch Peter Schmid 1562.

Castein nicht tiglich ist — es hat ein krafft an jm — das es im dritten jar genügsam ist zu heilen die offnen schäden — mit der correction wie nachuolget. Dergleichen im vierdten jar ist es genügsam zuuertreiben die contractur — mit sampt seiner correction. Solche art nimpts auß dem wachsen des zufallenden salniters — der in das fünfft jahr seyn augmentum gibt. — Der arsenic im vierdten jar — Auripigmentum im dritten jar. Auß diesen dreyen hat es die bemelt tugend und krafft. Die art deß zerbrechens der geschwären nimpt es auß den Margazichen — welcher gleich ist in der wirkung derselbigen — weiter von seinen tugenden — vergleicht es sich den andren bederen unnd warmem wasser — sonderlich im grien zuuertreiben — mit sampt der zugehörenden correction.“

Diese Probe mag genügen, um die bombastische und mystische Darstellungsart jener Zeit zu charakterisieren, die noch geraume Zeit die Oberhand behielt. In der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts war die analytische Chemie schon so weit vorgeschritten, dass nicht nur der qualitative Nachweis der wichtigsten Bestandtheile der Mineralwässer, sondern auch deren quantitative Bestimmung möglich war. So hat der berühmte Karlsbader Badearzt Dr. David Becher im Jahre 1770 eine Analyse des Karlsbader Thermalwassers ausgeführt, deren Ergebnisse die chemische Beschaffenheit desselben kennen lehrten, und die sich bei der wiederholten Nachprüfung im Laufe des 19. Jahrhunderts als richtig erwiesen haben.

Die größte Vervollkommnung und Verfeinerung erfuhren die Methoden der Mineralwasseranalyse im 19. Jahrhunderte; zahlreiche hervorragende Chemiker haben durch wichtige Arbeiten zu diesem Fortschritte beigetragen, insbesondere Berzelius, R. Bunsen und R. Fresenius. Besonders Bunsen verdanken wir zahlreiche Methoden, welche uns in den Stand setzen, solche Bestandtheile, die nur spurenweise in den Wässern vorkommen, mit Sicherheit nachzuweisen, ja, wenn größere Quantitäten Wasser zur Verfügung stehen, auch quantitativ zu bestimmen.

Im Besitze solcher vortrefflichen Methoden, hat sich nun die Chemie daran gemacht, zahlreiche und insbesondere viel gebrauchte Mineralwässer genau zu untersuchen. Dabei hat sich nun herausgestellt, dass die meisten derselben recht compliciert zusammengesetzt sind, d. h. dass sie viele Bestandtheile gelöst enthalten; allerdings nur wenige von ihnen in größeren Mengen, die meisten derselben in kleineren Mengen, häufig nur spurenweise. Charakterisiert werden die Mineralwässer in der Regel durch die in größter Quantität in ihnen gelösten Stoffe. Das Wasser des Karlsbader Sprudels enthält: Kalium, Natrium, Caesium, Rubidium, Lithium, Thallium, Calcium, Strontium, Magnesium, Eisen, Mangan, Aluminium, Zink, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefelsäure, Selensäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Ameisensäure, nicht flüchtige organische Substanzen, ferner absorbiert: Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd.

Von diesen zahlreichen Bestandtheilen sind aber nur wenige in beträchtlicher Menge in dem Sprudelwasser vorhanden, nämlich: Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure und Kieselsäure; alle anderen treten hinsichtlich ihrer Menge in den Hintergrund.

Die Mannigfaltigkeit der Bestandtheile hängt nicht immer mit der Concentration eines Mineralwassers, d. h. mit der Menge der gelösten Bestandtheile zusammen. Das Karlsbader Sprudelwasser enthält im Liter ungefähr 5·5 *g* feste Stoffe gelöst, das Gasteiner Thermalwasser dagegen nur 0·34 *g*, d. i. ungefähr den sechzehnten Theil davon, und doch ist auch das Gasteiner Wasser recht compliciert zusammengesetzt, es enthält nämlich: Kalium, Natrium, Caesium, Rubidium, Lithium, Calcium, Strontium, Magnesium, Eisen, Mangan, Aluminium, Arsen, Chlor, Fluor, Schwefelsäure, Borsäure, Kieselsäure, Titansäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und flüchtige organische Säuren. Davon sind nur Natrium, Calcium, Schwefelsäure, Chlor, Kohlensäure und Kieselsäure in nennenswerten Mengen vorhanden.

In vielen anderen Mineralwässern sind trotz sorgfältiger Analyse bedeutend weniger gelöste Bestandtheile nachgewiesen worden; insbesondere fehlt häufig Caesium, Rubidium, Arsen, Brom, Jod, Fluor, Borsäure und Titansäure.

Sowie die qualitative Zusammensetzung der verschiedenen Mineralwässer große Unterschiede aufweist,

ebenso ist das auch bei der quantitativen Zusammensetzung der Fall; manche Wässer sind sehr reich, andere geradezu arm an gelösten Stoffen, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, in welcher die Mengen der gelösten festen Stoffe für je 10 l Mineralwasser angegeben sind.

Salzsole in Dolnj-Tuzla (Bosnien)	2684	g	feste	Stoffe
Jodwasser von Zablacez (Schlesien)	419	"	"	"
Jodwasser von Hall (Ob.-Österr.)	134	"	"	"
Thermalwasser von Monfalcone (bei Triest) . . . . .	127	"	"	"
Eisen-Arsenwasser von Levico . .	78·5	"	"	"
Karlsbader Sprudelwasser . . .	55	"	"	"
Franzensbader Neuquelle . . . .	47	"	"	"
Thermalwasser von Deutsch-Alten- burg . . . . .	34	"	"	"
Thermalwasser von Baden bei Wien	19·5	"	"	"
Guberwasser von Srebrenica (Bos- nien) . . . . .	7·5	"	"	"
Wilhelmsquelle in Karlsbrunn . .	4·4	"	"	"
Gasteiner Thermalwasser . . . .	3·5	"	"	"
Peterquelle in Dorna Watra (Bu- kowina) . . . . .	3	"	"	"
Wiener Hochquellenwasser . . .	1·8	"	"	"

Die letzte Zahl wurde angefügt, um einen Vergleich verschiedener Mineralwässer mit einem Quellwasser, das als gewöhnliches Trinkwasser verwendet wird, zu ermöglichen.

Es ist bereits erwähnt worden, dass schon die Alten

eine Eintheilung der Mineralwässer nach ihren Hauptbestandtheilen hatten; heute besteht eine solche Eintheilung auf Grund der Ergebnisse sorgfältiger Analysen; nach den wesentlichen, medicinisch wirksamen Bestandtheilen pflegt man folgende Gruppen zu unterscheiden: I. Säuerlinge mit den Unterabtheilungen: *a*) alkalische Säuerlinge, *b*) alkalisch-muriatische Säuerlinge, *c*) alkalisch-salinische Säuerlinge, *d*) erdige Säuerlinge, *e*) Eisensäuerlinge. II. Kochsalzwässer mit Unterabtheilungen je nach dem Kochsalzgehalt und nach dem Gehalte an Jod- und Bromverbindungen. III. Bitterwässer. IV. Vitriolische Wässer. V. Schwefelwässer.

Die Säuerlinge, auch Sauerbrunnen genannt, sind charakterisiert durch einen großen Gehalt an freier Kohlensäure, die sich schon durch den schwach säuerlichen Geruch und den prickelnden Geschmack zu erkennen gibt. Die schlechtweg Säuerlinge genannten Wässer sind arm an festen Bestandtheilen, sie verdanken ihre Verwendung als erfrischendes Getränk lediglich ihrem Kohlensäuregehalt. — Die alkalischen Säuerlinge sind durch einen nennenswerten Gehalt an Natriumbicarbonat ausgezeichnet, auch sie werden vielfach als sogenannte Luxuswässer, als erfrischendes Getränk, vielfach aber auch zur Heilung von Krankheiten verwendet. Als Beispiele mögen dienen die Säuerlinge von Gießhübel (Böhmen), Preblau (Kärnten), Fachingen (Deutsches Reich), Vichy (Frankreich). — Die alkalisch-muriatischen Säuerlinge sind charakterisiert durch ihren Gehalt an Natriumbicarbonat

und Kochsalz. Beispiele: Constantinquelle in Gleichenberg, die Quellen von Luhatschowitz (Mähren), Apatovac (Croatien), Royat (Frankreich). Die alkalisch-salinischen Sauerlinge sind charakterisiert durch ihren Gehalt an Natriumbicarbonat und Glaubersalz (schwefelsaurem Natrium). — Die erdigen Sauerlinge enthalten als wesentliche feste Bestandtheile kohlen-saures Calcium und kohlen-saures Magnesium. Beispiele: Maria Theresienquelle zu Andersdorf (Mähren), ferner die Sauerlinge bei Ljeskovica und Bistrica in Bosnien. — Die Eisensauerlinge sind charakterisiert durch einen großen Gehalt an Eisencarbonat (kohlen-saurem Eisen); sie enthalten außerdem bald mehr, bald weniger an anderen festen Bestandtheilen, wie kohlen-saures Calcium, kohlen-saures Magnesium, schwefelsaure Salze der Alkalien. Das Eisencarbonat kommt wohl in allen Sauerlingen vor, aber doch nur in geringer Menge in denen, welche den früher aufgezählten Gruppen angehören; ist der Eisengehalt eines Sauerlings ein beträchtlich großer, so wird dieser ohne Rücksicht auf seine sonstigen Bestandtheile den Eisensauerlingen zugezählt. Als Beispiele für die Eisensauerlinge gelten die von Dorna Watra in der Bukowina, Franzensbad, Karlsbrunn (Schlesien), Sczliac (Ungarn), Spaa (Belgien).

Die Kochsalzwässer, zu denen auch das Meerwasser gerechnet werden muss, sind charakterisiert durch einen beträchtlichen Kochsalzgehalt. Die hierhergehörigen Wässer, welche nicht über  $1\frac{1}{2}\%$  Kochsalz enthalten, werden vielfach zu Trinkcuren verwendet und deshalb

als Kochsalztrinkwässer bezeichnet. Beispiele: die Klebelsbergquelle bei Ischl, die Quellen von Baden-Baden, Wiesbaden, Kissingen. — Salzsoolen sind Kochsalzwässer mit höherem Salzgehalte; als Beispiele mögen dienen die Salzsoolen von Dolnj-Tuzla in Bosnien und die von Reichenhall. — Das hierher gehörige Meerwasser enthält etwa  $3.5\%$  Salze, davon  $2.7\%$  Kochsalz. — Manche Kochsalzwässer enthalten so erhebliche Mengen von Jodverbindungen, dass dieselben deshalb zu therapeutischen Zwecken, und zwar sowohl für Trinkcuren, als insbesondere für Bäder verwendet werden; in diesen Wässern kommen dann auch regelmäßig ziemlich große Quantitäten von Bromverbindungen vor. Gewöhnlich werden solche Wässer Jodwässer genannt. Beispiele: Adelheidsquelle (Bayern), die Quellen von Csiz (Ungarn), Darkau (Schlesien), Hall, Navioci (Bosnien), Wels, Zablacz (Schlesien).

Die Bitterwässer enthalten als Hauptbestandtheile in großen Mengen Bittersalz (schwefelsaures Magnesium) und Glaubersalz (schwefelsaures Natrium). Beispiele: die Bitterwässer von Ofen, Püllna, Saidschütz, Sedlitz.

Die vitriolischen Wässer sind charakterisiert durch ihren Gehalt an Eisensulfat und freier Schwefelsäure; sie enthalten bisweilen nennenswerte Mengen von arseniger Säure und werden dann auch wohl Arsen-Eisenwässer genannt; außerdem finden sich in ihnen noch die schwefelsauren Salze anderer Schwermetalle (wie Kupfer, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel), sowie die

schwefelsauren Salze der Alkali- und Alkalierdmetalle. Beispiele: die Quellen von Levico-Vetriolo in Tirol und die Quellen von Srebrenica in Bosnien, unter denen die Guberquelle wegen ihrer Ergiebigkeit besonders im Vordergrunde steht.

Die Schwefelwässer enthalten als wesentlichen Bestandtheil Schwefelwasserstoff, von dem sie ihren Geruch haben; sie sind meist reich an schwefelsauren Salzen, bisweilen auch an Kochsalz; manche Schwefelwässer enthalten Metallsulfide, und zwar Kaliumsulfid, Natriumsulfid, Calciumsulfid; diese werden, wenn man ihnen eine Lösung von Nitroprussidnatrium zusetzt, schön violett gefärbt und unterscheiden sich dadurch wesentlich von denjenigen Schwefelwässern, welche solche Sulfide nicht enthalten und daher die Reaction nicht zeigen. Man hat daher die Schwefelwässer in zwei Unterabtheilungen gebracht: Die Schwefelwasserstoffwässer enthalten Schwefelwasserstoff, aber keine Sulfide; hierher gehören die Wässer von Warasdin-Töplitz in Croatien, von der Margareteninsel bei Budapest, von Ilidže in Bosnien. Die Schwefelleberwässer (auch hepatische Wässer genannt) enthalten außer freiem Schwefelwasserstoff die bereits angeführten Sulfide und sind durch die erwähnte auffallende Reaction mit Nitroprussidnatrium leicht zu erkennen. Als Beispiele mögen dienen: die Quellen von Aachen, Baden bei Wien, Deutsch-Altenburg, Jakobenj (Bukowina).

Viele Mineralwässer sind lediglich als die Producte der Auflösung von in der Erde vorhandenen Stoffen in

reinem Wasser aufzufassen, wobei diese Stoffe nach ihrer verschiedenen Löslichkeit von dem Wasser aufgenommen wurden; bei anderen Mineralwässern müssen wir dagegen einen etwas complicierteren Bildungsvorgang annehmen, denn wir finden in ihnen von gewissen Stoffen, wie z. B. kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, kohlensaurem Eisen u. dgl. m. Quantitäten vor, welche von reinem Wasser nicht gelöst werden könnten. So enthält 1 *l* Wasser der Maria Theresienquelle in Andersdorf 1 *g* kohlensauren Kalk und 1 *l* Karlsbader Sprudelwasser 0·32 *g* kohlensauren Kalk, während 1 *l* reinen Wassers nur 0·018 *g* davon aufzulösen vermag. Wenn nun auch das reine Wasser nur so geringe Mengen von kohlensaurem Kalk löst, so nimmt das Wasser, wenn es freie Kohlensäure enthält, wesentlich größere Mengen davon auf. 1 *l* Wasser, das bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke mit Kohlensäure gesättigt ist, löst 0·88 *g*, und wenn es bei höherem Drucke mit Kohlensäure gesättigt ist, bis zu 3 *g* kohlensauren Kalk auf. Die beiden genannten Mineralwässer enthalten reichlich freie Kohlensäure, diese hat bei der Auflösung des kohlensauren Kalkes im Boden als ein wesentlicher Factor mitgewirkt, sie spielt überhaupt bei den Lösungsvorgängen in der Erde, also beim Entstehen aller natürlichen Wässer eine hervorragende Rolle. Aber die Kohlensäure wirkt auch zersetzend auf viele Minerale ein, z. B. auf Feldspate und andere Silicate (kieselsaure Verbindungen), die an sich im Wasser fast unlöslich sind, deren Zersetzungsproducte aber, die durch die Einwir-

kung der Kohlensäure entstehen, theils schon in reinem Wasser löslich sind, wie die kohlen-sauren Alkalien (kohlen-saures Kalium, kohlen-saures Natrium), oder doch in Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, wie kohlen-saures Calcium, kohlen-saures Magnesium. Auch diese zersetzende, aufschließende Wirkung der Kohlensäure ist, wie leicht begreiflich, von der größten Bedeutung für die Bildung der Mineralwässer.

Auch dem oxydierenden Einflusse des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft kommt eine wichtige Rolle zu bei der Umwandlung gewisser unlöslicher Minerale in lösliche Stoffe; so z. B. ist der Schwefelkies, eine Verbindung von Eisen und Schwefel, im Wasser unlöslich; unter dem Einflusse der atmosphärischen Luft nimmt er Sauerstoff auf und geht in schwefelsaures Eisen und freie Schwefelsäure über, welche beide im Wasser leicht löslich sind. Die freie Schwefelsäure kann, wenn sie mit Mineralien in Berührung kommt, diese zersetzen und auf diese Weise neuerdings lösliche Verbindungen bilden. Die oxydierende Wirkung der Luft kann auch den gasförmigen Schwefelwasserstoff betreffen. In der sogenannten Gifthöhle auf dem Búdös in Siebenbürgen strömt aus Erdspalten in ungeheuren Mengen ein Gasgemische hervor, welches hauptsächlich aus Kohlensäure besteht und ungefähr  $\frac{1}{2}$  Volumprocent Schwefelwasserstoff enthält. Ein Theil dieses Schwefelwasserstoffes wird durch den Sauerstoff in Wasser und freien Schwefel umgewandelt, welcher letztere an der Wandung der Höhle einen gelben Überzug bildet; ein anderer Theil des Schwefel-

wasserstoffes wird aber zu Wasser und Schwefelsäure oxydiert, dies geschieht, wenn das Gasgemenge durch das poröse Gestein wandert. Das von außen eindringende Regenwasser löst die entstandene Schwefelsäure auf, und diese Lösung kann weiter auf das Gestein zersetzend einwirken. Von der Decke dieser Gifthöhle tropft an verschiedenen Stellen eine farblose, klare, stark sauer reagierende Flüssigkeit herab, die sowohl freie Schwefelsäure, als auch schwefelsaure Salze enthält, welche durch die Einwirkung der Säure auf das Gestein entstanden sind.

Die Zersetzungs- und Lösungsvorgänge, welche mit dem Entstehen der natürlichen Wässer zusammenhängen, vollziehen sich in ungeheurem Maßstabe und fördern kolossale Quantitäten von festen Stoffen aus dem Innern der Erde an die Oberfläche. Die Karlsbader Thermen liefern zusammen in der Secunde 34 *l* Wasser, 1 *l* desselben enthält 5·5 *g* feste Stoffe, es werden also in einem Jahre ungefähr 60.000 *g* von diesen festen Stoffen zutage gefördert. Das Thermalwasser in Ilidže (Bosnien) setzt bei der Berührung mit der Luft einen weißen Sinter ab, der fast reiner kohlensaurer Kalk ist; in der Umgebung der Thermen findet man Sinterablagerungen, deren Mächtigkeit bis zu 7 *m* beträgt. Die in Ilidže erst vor einigen Jahren erschlossene Hauptquelle liefert pro Secunde 11 Liter Wasser; die in einem Jahre ausströmende Wassermenge enthält ungefähr 9000 *g* feste Bestandtheile. In der Nähe von Srebrenica in Bosnien besteht ein Quellengebiet, in welchem zahlreiche vitriolische

Quellen entspringen; das Gestein, in welchem sich diese Quellen bilden, ist ein zur Trachytgruppe gehöriger Quarzpropylit und hat eine Ausdehnung von 14 *km* in der Länge und 9 *km* in der Breite. In diesem Gesteinstocke findet ununterbrochen ein Oxydationsprocess statt, dem insbesondere der reichlich vorhandene Schwefelkies unterliegt, die Producte dieses Processes lösen sich in dem Wasser, welches in das Gestein eindringt, auf, und so entstehen die Srebrenicaer Mineralwässer. Diese scheiden, wenn sie mit der Luft in Berührung kommen, infolge eintretender weiterer Oxydation Eisenocker aus; man findet daher in dem genannten Quellengebiete ausgedehnte Ockerlager. Die Menge des daselbst vorhandenen Ockers wird nach vorgenommenen Messungen auf ungefähr 20 Millionen Kilogramme geschätzt.

Die Temperatur der verschiedenen Mineralquellen ist sehr verschieden; man bezeichnet jene Quellen, deren Temperatur unter 25° C. beträgt, als Kaltquellen, die mit einer Temperatur von 25° bis 37·5° C. als warme Quellen und die mit einer Temperatur über 37·5° C. als Heißquellen oder Thermen; manche machen den Unterschied zwischen Warmquellen und Thermen nicht, sondern bezeichnen alle mit einer Temperatur über 25° C. als Thermen. Die Temperaturen der folgenden berühmten Thermen betragen:

Karlsbader Sprudel . . . . .	73·8 ° C.
Wiesbadener Kochbrunnen . .	68·75 „ „
Therme von Warasdin-Töplitz .	58 „ „
Therme von Ilidže (Bosnien) .	57·5 „ „

Gasteiner Therme . . . . . 49·1 ° C.

Vichy . . . . . 45 „ „

Als heißeste Quelle der Welt bezeichnet Arago La Trinchenas bei Puerto Cabello in Venezuela, ihre Temperatur beträgt 96 ° C.

Die Temperatur sehr vieler Mineralquellen, welche vor dem Zuflusse der Tagwässer geschützt sind, hat sich nach vorgenommenen Messungen im Laufe einer langen Zeit als constant und auch von der Lufttemperatur unabhängig gezeigt; wenn aber das Mineralwasser aus den oberen Erdschichten Zufluss von Wasser erhält, so kann seine Temperatur, besonders, wenn es sich um eine Therme handelt, so lange dieser Wasserzufluss dauert, wesentlich verändert werden, und eine solche Änderung wird immer wiedereintreten, wenn der oberflächliche Wasserzufluss wiederkehrt, der von starken Regengüssen oder von der Schneeschmelze im Frühling herrühren kann. Ein solcher Wasserzufluss verändert selbstverständlich auch die chemische Zusammensetzung des Mineralwassers, in der Regel tritt dadurch eine Verdünnung desselben ein. Wird ein solcher Zufluss von Tagwasser abgehalten dadurch, dass die Quelle von Natur aus oder künstlich gut gefasst ist, so bleibt, wie die Erfahrung lehrt, die Zusammensetzung vieler Mineralquellen constant. Das Karlsbader Thermalwasser ist seit dem Jahre 1770 wiederholt analysiert worden, die Ergebnisse aller Analysen haben die constant gebliebene Zusammensetzung derselben erwiesen; gleiche Resultate wurden auch für viele in ihrer Zusammensetzung sehr ver-

schiedene andere Mineralwässer erhalten. Am empfindlichsten gegen Regengüsse, besonders aber gegen die Frühjahrs-Schneesmelze sind die Bitterwässer und die vitriolischen Wässer, die in dieser Zeit eine sehr merkliche Verdünnung gegenüber ihrer sonstigen Zusammensetzung erleiden.

---

Alle Mineralwässer sind als Salzlösungen aufzufassen, sie entstehen ja, indem Salze wie Kochsalz, Glaubersalz, Bittersalz, kohlensaures Calcium, kohlensaures Magnesium, borsäures Natrium u. s. w. von Wasser aufgelöst werden; wenn wir uns also über die Constitution der Mineralwässer unterrichten wollen, so müssen wir die Kenntnisse über die Salzlösungen heranziehen, welche in der jüngsten Zeit bedeutende Fortschritte gemacht haben.

Wenn der Chemiker ein Mineralwasser analysiert, so bestimmt er die in einem Kilogramm dieses Wassers enthaltenen Mengen der Salzbestandtheile, z. B. des Chlors, des Jods, des Broms, der Schwefelsäure, der Borsäure, der Kohlensäure, des Natriums, des Kaliums, des Calciums, des Magnesiums, des Eisens u. s. w. Mehr als dies ist durch die chemische Analyse nicht herauszubringen, insbesondere erfährt man durch dieselbe keineswegs, welche Mengen des Natriums an Chlor gebunden als Chlornatrium, welche Mengen an Schwefelsäure gebunden als schwefelsaures Natrium, wie viel von dem gefundenen Magnesium als Chlormagnesium, wie viel als schwefelsaures Magnesium in dem untersuchten Wasser enthalten sind. Dennoch ist es, seitdem man angefangen

hat, Mineralwässer zu analysieren, bis jetzt allgemein gebräuchlich gewesen, die bei der Analyse gefundenen Salzbestandtheile zu Salzen zu gruppieren und daher die Zusammensetzung der Wässer als Lösungen dieser Salze anzugeben. Da diese Gruppierung eine völlig willkürliche ist und von verschiedenen Chemikern nach verschiedenen Grundsätzen vorgenommen wurde, so hat sie selbstverständlich Resultate geliefert, die zu einer Vergleichung mehrerer Mineralwässer in Hinsicht auf ihre chemische Zusammensetzung nicht zu verwenden waren; ein solcher Vergleich war nur dann möglich, wenn die Salzbestandtheile nach demselben Principe gruppiert wurden.

Professor C. v. Than in Budapest hat schon im Jahre 1865 die übliche Darstellung der Zusammensetzung von Mineralwässern als ganz unberechtigt erklärt und dafür ein neues Verfahren vorgeschlagen, demzufolge in diese Darstellung nur die Salzbestandtheile, also z. B. die Metalle Kalium, Natrium, Calcium, Eisen einerseits und die Halogene Chlor, Brom, Jod, sowie die Säurereste, z. B. der Schwefelsäurerest ( $\text{SO}_4$ ), der Kohlensäurerest u. s. w. aufgenommen werden sollen. Die Zusammensetzung eines Mineralwassers kann sodann nach dem Resultate der Analyse entweder so ausgedrückt werden, dass man die für 1 *kg* des Wassers ermittelten Mengen der Salzbestandtheile angibt, oder dass man diese Salzbestandtheile in Procenten ihrer Äquivalente (chemisch gleichwertige Mengen) ausdrückt. Die letztere Art der Darstellung ist insbesondere als Grundlage für

eine wissenschaftliche Eintheilung der Mineralwässer, die wir Prof. v. Than verdanken, wichtig geworden.

Als Beispiel für die verschiedene Art der Darstellung einer Mineralwasseranalyse wähle ich die im Jahre 1900 ausgeführte Analyse des Gasteiner Thermalwassers.

I. Die durch die Analyse gefundenen Bestandtheile zu Salzen gruppiert.

Auf 10.000 *g* des Wassers kommen:

Schwefelsaures Kalium . . . . .	0·067 <i>g</i>	
Schwefelsaures Natrium . . . . .	1·859 „	
Borsaures Natrium . . . . .	0·059 „	
Phosphorsaures Natrium . . . . .	0·002 „	
Chlornatrium . . . . .	0·416 „	
Fluornatrium . . . . .	0·012 „	
Fluorlithium . . . . .	0·007 „	
Fluorcalcium . . . . .	0·030 „	
Kohlensaures Calcium . . . . .	0·496 „	
Kohlensaures Strontium . . . . .	0·009 „	
Kohlensaures Magnesium . . . . .	0·015 „	
Kohlensaures Eisen . . . . .	0·029 „	
Kohlensaures Mangan . . . . .	0·004 „	
Kieselsäureanhydrid . . . . .	0·410 „	
Organische Substanz . . . . .	0·008 „	
Caesium, Rubidium . . . . .	} Spuren	
Aluminium, Arsen . . . . .		
Titansäure, flüchtige . . . . .		
Organische Säuren . . . . .		

Kohlensäure, halb gebunden <sup>1)</sup>	. . . . .	0·242 g
Kohlensäure, frei	. . . . .	0·023 „
Summe der festen Bestandtheile	. . . . .	3·415 „

II. Darstellung in Äquivalentprocenten  
der Bestandtheile nach C. v. Than.

K	. . . . .	1·636	}	100
Na	. . . . .	72·849		
Li	. . . . .	0·616		
1/2 Ca	. . . . .	22·796		
1/2 Sr	. . . . .	0·234		
1/2 Mg	. . . . .	0·701		
1/2 Fe	. . . . .	1·062		
1/2 Mn	. . . . .	0·106	}	100
1/2 SO <sub>4</sub>	. . . . .	57·340		
1/2 B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	. . . . .	1·253		
CO <sub>3</sub> H	. . . . .	23·476		
Cl	. . . . .	15·148		
Fl	. . . . .	2·783		
CO <sub>2</sub>	. . . . .	1·126		
S <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	. . . . .	14·531		

So berechtigt auch v. Thans Vorschlag ist, die alte Gewohnheit ließ ihn nicht recht gedeihen; alles, was er erzielte, war, dass man in den letzten Jahren die Mineralwasseranalysen sowohl in der althergebrachten Art, als

<sup>1)</sup> In den doppelt kohlensauen Salzen.

nach dem Vorschlage v. Thans darstellte und beide Darstellungen nebeneinander anführte.

Die großen Fortschritte, welche die wissenschaftliche Forschung der letzten zwei Decennien in der Erkenntnis der Constitution der Salzlösungen gemacht hat, rechtfertigen vollständig den Vorschlag v. Thans; derselbe ist nicht nur eine zweckmäßige Convention, sondern er repräsentiert ein Verfahren, welches bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft auch zur Darstellung der wahren Constitution der meisten Mineralwässer berechtigt und sogar unabweislich geworden ist.

Die physikalische Untersuchung der Salzlösungen hat nämlich zu der Annahme geführt, dass die Salze in der Lösung eine Spaltung erleiden, die elektrolytische Dissociation genannt wird; dieselbe ist in concentrirten Lösungen geringer, in verdünnten Lösungen größer und wird bei bestimmtem Verdünnungsgrade eine vollständige. Die durch diese elektrolytische Dissociation getrennten Componenten der Salze werden Jonen genannt, sie sind mit ungeheuren positiven, beziehungsweise negativen elektrischen Ladungen versehen und mit sehr großer chemischer Reactionsfähigkeit ausgerüstet.

Da die Mineralwässer fast durchgehends verdünnte Lösungen von Salzen sind, so ist man berechtigt, anzunehmen, dass in ihnen die Salze ganz oder größtentheils in das metallische Jon und in das Jon des Säurerestes dissociirt sind. Das sind aber gerade jene Bestandtheile, die v. Than zur Darstellung der Mineralwasseranalysen gewählt hat.

Die Anwendung der Mineralwässer zu Heilzwecken hat namentlich im 19. Jahrhunderte einen enormen Aufschwung genommen und zu einem ungeahnten Emporblühen der Curorte geführt, in deren Territorium Heilquellen entspringen. Allmählich hat sich das Verlangen herausgebildet, die Heilwässer auch fern von ihrem Ursprung verwenden zu können, und so hat man denn zuerst im kleinen Maßstabe versucht, diese Wässer mit der nöthigen Sorgfalt in Flaschen zu füllen, um sie gegen Zersetzung geschützt zu versenden; diese Versuche sind gelungen, die Versendung hat immer größere Dimensionen angenommen, und heute werden von zahlreichen berühmten Mineralwässern, wie Karlsbader-, Vichywasser, Ofener Bitterwasser u. s. w. alljährlich viele Millionen Flaschen in alle Welttheile verschickt, es ist das Mineralwassergeschäft für manches Land von großer wirtschaftlicher Bedeutung geworden. Wenn man von Mineralwasserversendung hört, so drängen sich zwei Fragen auf, nämlich: Sind alle Mineralwässer zur Versendung geeignet? und erleiden dieselben beim Transporte und der Aufbewahrung keine Veränderungen? Darauf ist Folgendes zu antworten: Nicht jedes Mineralwasser eignet sich zur Versendung, die Eignung hängt selbstverständlich von der Haltbarkeit ab, und da hat denn die Erfahrung gelehrt, dass viele Wässer, wenn sie auch mit aller Sorgfalt in Flaschen gefüllt und diese sehr gut verkorkt werden, meist schon wenige Tage nach der Füllung die Symptome der eingetretenen Zersetzung durch Trübwerden und Ausscheiden von Niederschlägen,

eventuell durch Auftreten des unangenehmen Geruches nach Schwefelwasserstoff zeigen. Dagegen gibt es Mineralwässer, die sich in gut verkorkten Flaschen jahrelang unverändert halten, diese sind zum Versenden geeignet. So wurde z. B. Gießhübler Wasser, das, in gewöhnlicher Weise gefüllt, eine nahezu zwei Jahre dauernde Seereise mitgemacht und zweimal den Äquator passiert hatte, sowohl in Bezug auf sein Aussehen, als auch auf seinen Geschmack und, wie die chemische Untersuchung lehrte, in Bezug auf seine chemische Zusammensetzung unverändert befunden.

Mit der Versendung der Mineralwässer waren noch nicht alle Wünsche derjenigen befriedigt, welche der Wirkung dieser Wässer fern von der Quelle und zu jeder beliebigen Zeit theilhaftig werden wollten, es sollte auch noch die Unbequemlichkeit des flüssigen Zustandes und des großen Volumens beseitigt werden; man verlangte also ein Präparat, das nicht flüssig, sondern fest ist, einen kleinen Raum einnimmt, so dass man es überall mit sich führen kann, und das doch die Wirkungen des Wassers ausübt. Dieser Wunsch hat zur Herstellung verschiedener Quellenproducte, insbesondere der sogenannten Quellsalze geführt, von denen das Karlsbader und Marienbader Salz wohl die bekanntesten und am meisten gebrauchten sind; sie dürften die zuerst dargestellten Quellsalze sein, denn schon im Jahre 1708 theilte Gottfried v. Berger mit, man könne aus einem Medicinalpfunde Sprudelwasser 25 Grane eines Salzes erhalten; das mit dem Salpeter zu vergleichen sei und 1749 unternahm es der Tepler Chor-

herr und Stiftsapotheker P. Damian Schulz, aus dem Marienbader Kreuzbrunnen durch Abdampfen ein Salz zu gewinnen und zu Heilzwecken zu benützen. Diese Quellsalzbereitung wurde anfangs primitiv und wenig rationell betrieben der Karlsbader Brunnenarzt Becher wandte ihr seine Aufmerksamkeit zu und förderte dieselbe, aber erst in den letzten 20 Jahren hat sie sich vollkommen zeitgemäß ausgestaltet. Jetzt besteht sowohl in Karlsbad, als auch in Marienbad je ein zweckmäßig eingerichtetes Salzsudhaus, in dem aus dem Sprudelwasser und aus dem Marienbader Wasser die betreffenden Quellsalze erzeugt werden, die alle wesentlichen Bestandtheile dieser Wässer enthalten; einige Gramme eines dieser Salze bringen ungefähr dieselbe Wirkung hervor, wie ein Liter des Wassers, aus dem dasselbe bereitet ist.

Dass die natürlichen Mineralwässer durch die sogenannten künstlichen Mineralwässer eine Concurrenz erfahren haben, darf wohl als bekannt vorausgesetzt werden. Versuche, die natürlichen Wässer nachzubilden, datieren bis in das 16. Jahrhundert zurück; die Ergebnisse dieser Versuche waren sicher sehr mangelhaft, weil ja auch die Zusammensetzung der Wässer damals nur sehr unvollkommen bekannt war. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts hatte aber die Fabrication künstlicher Mineralwässer schon bedeutende Fortschritte gemacht und in England und Frankreich auch größere Dimensionen angenommen. Am intensivsten beschäftigte sich mit diesem Zweige der Mineralwasserindustrie Dr. Friedrich Ad. Aug. Struve, der 1820 in Dresden, bald

darauf in Leipzig und 1823 in Berlin eine Mineralwasseranstalt errichtete, in denen er auf Grund der vorhandenen Mineralwasseranalysen die natürlichen Wässer nachbildete. Die Frage, ob die künstlich dargestellten Mineralwässer mit den natürlichen Mineralwässern bezüglich ihrer Wirkungen auf den menschlichen Organismus gleichwertig sind, ist oft gestellt und bald bejaht, bald verneint worden, es haben sich da zwei gegnerische Parteien gebildet, die sich mit Ausdauer bekämpfen, die einen negieren auf das entschiedenste die Gleichwertigkeit, während die anderen für dieselbe mit gleicher Entschiedenheit eintreten. In diesem Streite haben die Vertreter der natürlichen Wässer jedenfalls die auf Grund der ausgedehnteren Anwendung gewonnene reichere Erfahrung voraus.

---