

Gasteiner Therme<sup>1)</sup> ließ sich feststellen, daß die Radiumemanation den Wässern schon auf der Gebirgsoberfläche aus dem verwitterten Gestein, durch und über das es strömt, zugeführt wird. Dieser Umstand konnte allerdings gerade auf den Gedanken bringen, daß die erwähnten, in verwittertem Diabas sich entwickelnden Quellwässer emanationsreich wären. Vielleicht fließen dieselben aber zu oberflächlich und ist besonders vor ihrem Austritte aus Trümmerwerk Gelegenheit zu einem Kontakt mit Luft gegeben, was den Verlust der aufgenommenen Emanation bedingen würde.

Da der Steinacher Glimmerdiabas ein tief hinein zerklüftetes Gestein ist, könnten sonach die tiefer in ihn eindringenden Wässer emanationsreicher sein als jene, die nur seine stark zertrümmerten oberflächlichen Lagen durchfließen. Diese tiefer eindringenden Wässer müssen nun wohl in den an den unteren Jochabhängen austretenden und aus diesen genährten Quellen mitenthalten sein. Es wäre aber möglich, daß diese Wässer auf ihren verschiedenen Wegen und Umwegen zur Terrainoberfläche Emanationsverluste durch radioaktiven Zerfall erleiden und daß sich so kaum Gelegenheit ergeben wird, den Einfluß des Diabases auf die Quellenaktivität klar zu erkennen. Nicht unerwähnt möge es übrigens bleiben, daß von den zwei aus Diorit entspringenden Quellen in der Spiluck im Schalderertale, welche in bezug auf ihr radioaktives Verhalten untersucht wurden, die eine nur 0.36 Mache-Einheiten zeigte und die andere als absolut inaktiv befunden wurde<sup>2)</sup>.

### Vorträge.

**Dr. Ing. O. Hackl.** Analysen-Berechnung und chemische Beurteilung von Mineralwässern.

Bei der Bearbeitung des speziellen chemischen Teiles des „Österreichischen Bäderbuches“ habe ich Erfahrungen gewonnen, über welche hier einiges berichtet werden soll. Dazu ist es jedoch notwendig, wenigstens die allgemeinsten Grundzüge der modernen Berechnungsweise von Mineralwasseranalysen an einem Beispiel auseinanderzusetzen. Ich wähle hierzu aus einem später ersichtlichen Grund die von Herrn kais. Rat Eichleiter und mir ausgeführte Analyse des Heiligenstädter Mineralwassers, welche auf umstehender Seite wiedergegeben ist.

Es werden hierbei die direkten Analysenresultate nicht wie früher auf Metalloxyde und Säureanhydride (z. B.  $CaO$  und  $SO_3$ ) umgerechnet, sondern dem Vorschlag v. Thans folgend auf Metalle und Säurereste (z. B.  $Ca$  und  $SO_4$ ), und zwar in Gramm pro 1 kg Wasser. Die so erhaltenen Zahlen werden durch den tausendsten Teil der entsprechenden Atomgewichte der Elemente respektive Molekulargewichte der Komplexe und Säureradikale dividiert und ergeben

<sup>1)</sup> H. Mache u. M. Bamberger. Sitzber. d. kaiserl. Akad. d. Wiss. Math.-nat. Kl. CXXIII. Abt. IIa. Febr. 1914.

<sup>2)</sup> Mitteilungen, . . . IV., pag. 5 u. 6.

1 kg Wasser enthält:

	<i>g</i>	Milli-Mol	Milligramm-Äquivalente	relative Äquivalent-Prozente
$NH_4$	0·0001855	0·01027	0·01027	0·06
$K$	0·001773	0·04529	0·04529	0·26
$Na$	0·02368	1·027	1·027	6·00
$Ca$	0·1549	3·861	7·722	45·13
$Mg$	0·09899	4·064	8·128	47·50
$Fe$	0·00092	0·01646	0·03292	0·19
$Al$	0·001291	0·04765	0·14295	0·83
			17·11	100·0
$NO_3'$	0·02296	0·3701	0·3701	2·16
$Cl'$	0·02355	0·6643	0·6643	3·88
$SO_4'$	0·5238	5·453	10·906	63·74
$HCO_3'$	0·3151	5·165	5·165	30·19
	1·1672	20·72	17·11	100·0
$H_2 SiO_3$	0·01350	0·1718		
	1·1807	20·90		
$CO_2$ frei	0·0906	2·059		
	1·2713	22·95		

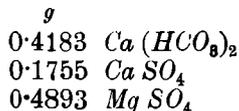
	<i>g</i>
$NH_4 Cl$	0·0005494
$KNO_3$	0·004583
$Na NO_3$	0·02764
$Na Cl$	0·03826
$Na_2 SO_4$	0·003454
$Ca SO_4$	0·5257
$Mg SO_4$	0·1803
$Mg (HCO_3)_2$	0·3756
$Fe (HCO_3)_2$	0·002929
$Al_2 (SO_4)_3$	0·008155
	1·1672
$H_2 SiO_3$	0·01350
	1·1807
$CO_2$ frei	0·0906
	1·2713

so die Millimoltablelle, aus welcher durch Multiplikation der einzelnen Posten mit der entsprechenden Wertigkeit die Milligrammäquivalente berechnet werden. Setzt man nun die Summe der Milligrammäquivalente gleich 100, so erhält man durch Umrechnung der *mg*-Äquivalent-Zahlen auf dieser Basis die Tabelle der relativen Äquivalentprozente, welche dem Geübten die beste Orientierung über den chemischen Charakter des Wassers verschafft. Fehlt jedoch diese Kolonne, wie es z. B. im Deutschen und auch Österreichischen Bäderbuch der Fall ist, so ist zur Beurteilung hauptsächlich die *mg*-Äquivalent-

Tabelle zu benützen, denn man ersieht daraus auf den ersten Blick, welche Bestandteile überwiegen, nicht nach der absoluten Menge — auf welche es hier weniger ankommt —, sondern nach chemisch stöchiometrischen Maßen. Aus der ersten Kolonne wird dann noch die sogenannte Salztabelle berechnet. Das Ganze erfordert zwar in jedem einzelnen Fall eine Riesenrechnung und ist überdies in manchem sehr zweifelhaft, aber doch der älteren Berechnungsart vorzuziehen aus Gründen welche sich bald zeigen werden.

Angeblich hat die Ionentheorie die Schwierigkeiten beseitigt, welche mit der Darstellung der Analysenergebnisse in Form einer Salztabelle verbunden waren und zur Aufstellung sehr verschiedenartiger konventioneller Regeln führten; doch sind diese Schwierigkeiten auch heute nur dann weggeräumt, wenn man überhaupt auf die Aufstellung einer solchen Tabelle verzichtet. Geschieht dies nicht, so ergibt sich noch immer eine Menge von Unsicherheiten, welche dadurch, daß man neue Bindungsregeln aufstellte, die nicht weniger konventionell sind als die früheren, sachlich nicht weggeschafft sind. So ist es z. B. rein konventionell, das  $NH_4$  an  $Cl$ ,  $NO_3$  an  $K$ ,  $J$  an  $Na$  zu binden; und die Berechnungen der freien und gebundenen Anteile von  $CO_2$  und  $H_2S$  basieren in der jetzigen Ausführung auf der keineswegs gesicherten Annahme der vollständigen Äquivalenz.

Die Willkürlichkeiten in der Berechnung der Salztabelle wären nicht von so großem auch praktischen Belang, wenn sie nicht manchmal auch in der Beurteilung des betreffenden Wassers zu erheblichen Schwierigkeiten führen würden. In unserem Beispiel beträgt die Summe der gelösten festen Bestandteile 1.18 g und nach den Tabellen der *mg*-Äquivalente und relativen Äquivalent-Prozente sind *Ca* und *Mg* in annähernd gleichen Mengen bedeutend überwiegend vorhanden und von den Säuren  $SO_4$  und auch  $HCO_3$  entschieden vorwiegend. Dieses Wasser ist also als erdalkalisch-sulfatische Bitterquelle (mit bemerkenswertem  $NO_3$ -Gehalt) zu bezeichnen. Sehen wir uns aber die Salztabelle an. Die vorwiegenden Bestandteile sind hier 0.5257 g *Ca*  $SO_4$  und 0.3756 g *Mg*  $(HCO_3)_2$ ; demnach wäre das Wasser nicht als erdalkalisch-sulfatische Bitterquelle, sondern erdalkalisch-sulfatische Quelle zu bezeichnen, weil *Mg*  $SO_4$  stark zurücktritt. Berechnet man aber die Salztabelle nicht nach den Regeln des Deutschen Bäderbuches, sondern bindet man das Hydrokarbonat an *Ca* und den Rest des letzteren an  $SO_4$ , was chemisch nicht unberechtigt ist, so bekommen wir folgende Hauptposten:



und müßten danach das Wasser als erdalkalische Bitterquelle bezeichnen.

So hätten wir also drei verschiedene Namen für eine und dieselbe Sache, und wer den heutigen Stand der Chemie der Lösungen im allgemeinen, der Mineralwasseranalyse und der Berechnungsarten

nicht durch und durch kennt, wer nicht genau weiß, was Theorie und Tatsache, was Konvention und was sicheres Ergebnis ist, steht einem solchen Fall, der nicht sehr selten vorkommt, ratlos gegenüber, denn ähnlich wie hier kann man für jede Mineralwasseranalyse eine Unzahl verschiedener Salztabelle berechnen. In unserem Beispiel ist zweifellos die Bezeichnung erdalkalisch-sulfatische Bitterquelle zu wählen, und zwar aus folgenden Gründen:

Das Ergebnis der *mg*-Äquivalent-Tabelle ist zwar nicht in jeder Beziehung völlig einwandfrei, weil unter anderem die gleichen Summen der Äquivalente der „positiven“ und „negativen“ Bestandteile kein Untersuchungsergebnis sind, sondern die Rechnung unter der Annahme dieser Gleichheit ausgeführt wird; welche ebensowenig wie die Gleichheit der Summen der *g*-Tabelle und Salztabelle eine Kontrolle über die Richtigkeit der Analyse ist, sondern nur ein Beweis dafür, daß kein Rechenfehler unterlaufen ist. Diese Annahme der vollständigen Äquivalenz ist eine Behauptung der Ionentheorie, und zwar eine hauptsächlich durch Hypothesen erzwungene, denn da die Ionentheorie lehrt, daß die Bestandteile in der Lösung entgegengesetzt elektrisch geladen sind, tatsächlich aber keine Elektrizität nachgewiesen werden kann, so muß sie notgedrungen auch annehmen, daß die entgegengesetzten Ladungen gleich groß seien und sich kompensieren<sup>1)</sup>. Wird die Nichtäquivalenz nachgewiesen, so ist also der Ionentheorie der Boden entzogen. Nun haben sich aber gerade die Ionentheoretiker, welchen doch am meisten daran liegen müßte, die Richtigkeit ihrer Behauptungen zu beweisen, gar nicht mit experimentellen Untersuchungen darüber beschäftigt, ob die Äquivalenz auch wirklich vorhanden ist; ja es ist sogar durch die Arbeiten von Hensgen diesbezüglich ein sehr berechtigtes Mißtrauen erweckt worden. Und da sich die moderne Mineralwasser-Analyse darstellung überhaupt auf die Ionentheorie stützt, so ist es wichtig zu bemerken, daß diese auch von anderen Seiten her ziemlich erschüttert wurde; ich erinnere bloß an die Arbeiten von Armstrong und Kahlenberg und verweise auch auf meine Untersuchung „Über die Anwendung der Ionentheorie in der analytischen Chemie“<sup>2)</sup>.

Trotzdem ist aber die Berechnung von  $Na$ ,  $SO_4$  etc. dem früheren Verfahren — auf Oxyde und Säureanhydride zu rechnen — vorzuziehen, nur ist es überflüssig und erweckt falsche Vorstellungen, wenn man überall das Anhängsel „Ion“ hinzufügt; jedoch wäre es dann empfehlenswert, zur Unterscheidung vom freien, elementaren und festen Zustand andere, hypothesenfreie Bezeichnungen und Benennungen einzuführen<sup>3)</sup>. Auch ist die *mg*-Äquivalent-Tabelle als entscheidend anzusehen; und all das deshalb, weil dies praktisch die einfachste und übersichtlichste Art ist, um den Knoten, den wir noch

<sup>1)</sup> Fraglich ist aber dabei, warum sie sich dann nicht auch neutralisieren und gänzlich verschwinden.

<sup>2)</sup> Jahrb. d. k. k. geol. R.-A. 1912, Heft 4.

<sup>3)</sup> Besonders für die „gebundenen“ einfachen Bestandteile, Metalle und Halogene; zusammengesetzte Komplexe wie  $NH_4$ ,  $HCO_3$ ,  $SO_4$  können ohnedies nicht verwechselt werden, weil gleich zusammengesetzte freie Verbindungen nicht vorkommen.

nicht lösen können, für die Zwecke der Darstellung zu zerhauen und die Frage der wirklichen Konstitution der Mineralwässer für die Forschung offen zu lassen. Es ist dies ähnlich, wie wenn noch keine Methode bekannt wäre, um die Mineralbestandteile eines Gesteins qualitativ zu bestimmen und wir uns deshalb mit der Vollanalyse allein begnügen würden; nur daß vergleichsweise in unserem Fall das, was die Petrographie bisher erreicht hat, die qualitative Bestimmung der wichtigsten „Gemengteile“, noch nicht durchführbar ist, und eine auch nur angenäherte wirkliche Bestimmung der quantitativen Verhältnisse der „Gemengteile“ noch nicht möglich ist. Und wie der Petrographie die wenn auch nur qualitative Bestimmung der Gesteinsgemengteile wichtiger ist als die gänzlich zerlegende Vollanalyse allein, weil mehrere Gesteine, welche qualitativ aus verschiedenen Mineralien und verschiedenen Quantitäten davon zusammengesetzt sind, genau dieselbe Vollanalyse ergeben können, so wäre auch für die Balneologie und die Chemie der gemischten Salzlösungen die richtige Salz-, resp. Verbindungs- und Zustands-Tabelle wichtiger als die Äquivalent-Tabelle. Wir sind leider noch lange nicht so weit, um diese Forderung erfüllen zu können, doch ist es, wie ich in meinem vorjährigen Vortrag<sup>1)</sup> gezeigt habe und nach meinen seitherigen Untersuchungen sehr wahrscheinlich, daß die Mikrochemie ganz wesentlich an der Lösung der betreffenden Fragen beteiligt sein wird.

Aus all dem ist klar ersichtlich, daß die chemische Beurteilung von Mineralwässern und deren Analysen ausschließlich dem Chemiker zu überlassen ist der selbst in der Mineralwässeranalyse versiert ist und die Untersuchungs- und Darstellungs-Methoden genau kennt. Demgemäß sind denn auch Nicht-Chemikern die haarsträubendsten Schnitzer passiert. Es ist ja sogar von manchen Chemikern welchen man mehr Sachkenntnis zugetraut hätte, beinahe Unglaubliches an Irrtum und Unkenntnis geleistet worden, so daß man ein ganzes Werk darüber schreiben könnte. Ganz unbesprochen dürfen diese Dinge nicht bleiben, weil sie zuviel Verwirrung angerichtet haben, und ich will deshalb hier eine kleine Blumenlese geben. So hat z. B. manch berühmter Name in der Grammtabelle bis zu elf Dezimalstellen gerechnet, was gänzlich Unverständnis analytischer Verhältnisse bekundet. Ein anderer führte unter den Bestandteilen „Arsen-Ionen“ an, was um so sonderbarer ist, als der Betreffende ein enragierter Anhänger und Nachbeter der Ionentheorie ist und als solcher doch wissen sollte, daß nach der Ionentheorie in Mineralwässern nicht As-Ionen, sondern Hydroarsenit- ( $HAsO_3$ ) oder Hydroarsenat-Ionen ( $HAsO_4$ ) vorhanden sind. Besonders köstlich sind aber die Namen und Formeln, die man öfter in Mineralwasser-Analysen findet. Aus meiner Sammlung solcher chemischer Ausstellungsobjekte sei das „Ferrihydrokarbonat“ sowie Ferrikarbonat (buchstäblich mit der Formel  $Fe_2(CO_3)_3$ ) erwähnt, und als besondere Monstrosität ein Magnesiumarsenat mit der Formel  $Mg_2(AsO_4)_3$ . Noch viel ärgere Dinge passieren aber Nicht-Chemikern.

<sup>1)</sup> „Bedeutung und Ziele der Mikrochemie.“ Verhandl. d. k. k. geol. R.-A. 1914, Nr. 3.

So wurde z. B. schon von mehreren Seiten allen Ernstes behauptet, die Analysen der Badener Schwefelquellen müssen falsch sein, weil sich in ihnen die Angabe findet, daß freier Schwefelwasserstoff nicht vorhanden ist, tatsächlich aber der Schwefelwasserstoff schon durch den Geruch unzweifelhaft von jedem Laien festgestellt werden kann. In Wirklichkeit ist aber der Gesamt-Schwefelwasserstoff in den Originalanalysen als Calciumhydrosulfid [ $Ca(HS)_2$ ] verrechnet, und die Angabe, daß freier Schwefelwasserstoff nicht vorhanden, resp. nicht nachweisbar ist, bezieht sich auf die der Quelle in Form von Blasen frei entströmenden Gase. Das hindert aber keineswegs, daß freier Schwefelwasserstoff im Wasser gelöst enthalten ist und nach dem Entweichen durch den Geruch wahrgenommen wird. Und wäre auch nach einer richtigen Analyse kein freier Schwefelwasserstoff gelöst und auch nicht in den Quellgasen vorhanden, so kann trotzdem Schwefelwasserstoff-Geruch wahrnehmbar sein, nämlich durch die allmähliche Zersetzung der Hydrosulfide. Ein solcher Geruch beweist also keineswegs, daß im frischen Wasser (auf welches die Analysen bezogen werden) freier Schwefelwasserstoff vorhanden ist.

Zum Schluß möchte ich zur Kennzeichnung des Zieles der balneologischen Chemie zitieren, was Ortner im Österreichischen Bäderbuch über die praktische Anwendung der Mineralwässer schreibt; es heißt dort (pag. 65):

„Leider sind wir als Vertreter der praktischen Medizin trotz der großen Fortschritte, welche die physikalisch-chemische Erfahrung gerade über Mineralwässer in den letzten Jahren zeitigte, noch immer nicht in der Lage, im wesentlichen uns von empirisch festgestellten Tatsachen loszusagen.

Die chemisch-physikalische Betrachtungsweise, die Darstellung der Analyseergebnisse nach Ionen, die Bestimmung des osmotischen Druckes, des Kolloidcharakters gewisser Salze, der elektrischen Leitfähigkeit, endlich auch der Radioaktivität, sind nur Anfänge, aus denen sich einst die moderne Balneologie entwickeln wird. Sicher gestellt ist nach Köppe und Meyerhofer nur die praktisch wichtige Tatsache, daß die natürlichen Mineralquellen in ihren pharmakologischen Wirkungen sich anders verhalten als künstliche Salzlösungen gleicher Zusammensetzung.“

Ich glaube man kann das auffassen wie man will, für die physikalische Chemie und Ionentheorie ist es jedenfalls keine Anerkennung, denn es ist damit ausgedrückt, daß das Wesentliche der Sache nicht erkannt und gelöst ist. Und das kommt daher, weil die physikalische Chemie sich von der Empirie loszusagen versucht und rettungslos fast gänzlich der rationalistischen Pseudologik, Rechenmaschine, Füllfeder und dem Schreibtisch verfallen ist. Dagegen wäre es der bedeutendste Fortschritt auf diesem Gebiet, wenn wir in jedem einzelnen Fall die Bestandteile in der entsprechenden Menge und in Form derjenigen Zustände und Verbindungen angeben könnten, in welcher sie wirklich im Wasser vorhanden sind. Diesem, Chemie und Medizin gleich stark interessierenden, Ziel näherzurücken, dazu würden auch Versuche wesentlich beitragen, welche die Frage behandeln, ob künstlich hergestellte Salzlösungen mit gleicher Grammtabelle, aber nach ver-

schiedenen Salztabelle synthetisch bereitet, untereinander auch pharmakologisch verschiedene Wirkungen haben und ob sich alle diese, oder mit einer Ausnahme, von dem natürlichen Wasser gleicher Grammtabelle verschieden verhalten.

### Literaturnotizen.

**E. Spengler.** Untersuchungen über die tektonische Stellung der Gosauschichten. I. Teil. Die Gosauzone Ischl—Strobl—Abtenau. Mit einer Karte und zwei Profiltafeln. Sitzungsberichte d. Kais. Akad. d. Wissensch. Matmhe.-naturw. Klasse. Bd. CXXI. Abt. 1, 1912.

Von der Erwägung ausgehend, daß die Lagerung der Gosauschichten es ermöglicht, mindestens zwei Phasen der nordalpinen Gebirgsbildung zu unterscheiden, nämlich einerseits solche Bewegungen, die bereits vollzogen waren, ehe jene Schichten abgelagert wurden, andererseits die Summe aller nachträglichen Verschiebungen, hat es der Verfasser unternommen, zunächst die Gosaubecken des Salzkammergutes in dieser Hinsicht näher zu untersuchen. Er wurde dabei durch eine aus der A. Boué-Stiftung gewährte Subvention der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften unterstützt. Als erster Teil dieser Studien bringt vorliegende Publikation die Resultate der das Gosauterrain von St. Wolfgang—Ischl und seine kanalartige, schmale Verbindung (durch den Weißenbach, die Mooshöhe und Rigausgraben) mit dem Abtenauerbecken betreffenden Untersuchungen.

Zunächst wird betont, daß die Tektonik des in bayrischer Fazies aufgebauten Schafberggebietes (E. Spengler, Die Schafberggruppe. Mitt. Geolog. Ges. Wien. II. Bd., 1911) zum größten Teil ausgebildet war, ehe die heute nur wenig in sich gefalteten Gosauschichten von Strobl zum Absatz gelangten. Zur Schafberggruppe gehört in tektonischer Hinsicht auch ein Teil des südlich vom Wolfgangsee aufragenden Sparberhorns, woselbst Oberalmer- und Plassenkalk nachgewiesen werden und dessen Verhältnisse, als Grundgebirge, für den Gosaukanal Strobl—Abtenau wichtig sind. Letzterer trennt Sparber- und Osterhorngruppe von der östlich angrenzenden Gamsfeldscholle, welche aus einem Sockel in Hallstätter Entwicklung und einem aufruhenden Schild aus Ramsaudolomit, Carditaschichten, Hauptdolomit und Dachsteinkalk besteht, der selbst wieder von etwas abweichender Gosau überdeckt wird. Die Gamsfeldgruppe wurde in nachgosauischer Zeit über das Nachbargebiet bayrischer Ausbildung (Schafberggruppe, Osterhorn) aufgeschoben, während ihre eigene Gliederung in Hallstätter Sockel und Dachsteinplatte vorgosauischer Entstehung sei.

Ersteres wird daraus gefolgert, daß die Gosausedimente der bayrischen Region unter das Haselgebirge am Nordsaum der Gamsfelddecke hinabtauchen.

Letzteres folgt aus dem Umstände, daß Gosauschichten über die Verschiebungsfäche von Dachsteindecke gegen ihre Hallstätterbasis hinweg greifen.

Die Gosauschichten über der bayrischen Entwicklung zeigen sich faziell und faunistisch abweichend von jenen, welche gleichzeitig Hallstätter Kalk- und Dachsteinkalkregion überbrücken. An der Westfront der Gamsfelddecke gegen das Osterhorngebiet sind die Gosauschichten des Abtenau zufließenden Rigausbaches deutlich geschuppt, woraus ebenfalls die nachgosauische Bewegung des Gamsfeldgebietes erschlossen werden kann. Bei diesen Untersuchungen war es geboten, eine weitere Gliederung der Gosauschichten durchzuführen. So unterscheidet der Autor auf seiner Kartenskizze außer dem Grundkonglomerat harte Mergel mit Ammoniten des Conaciens, Hippuritenkalke, graue weiche Mergel mit Sandsteinbänken und rote Nierentalermergel (Maestrichtien), welche letztere mit einem besonderen Grundkonglomerat zum Teil primär auf den alten Untergrund übergreifen.

Zusammenfassend wird nochmals der Nachweis einer vorgosauischen und einer nachgosauischen Bewegung geführt.

Während der ersteren erfuhr das „bayrisch“ ausgebildete Gebiet eine starke Faltung, zugleich wurde im Bereiche des Gamsfeldes Dachsteinkalk über Hallstätter Entwicklung geschoben. Hierauf lagerten sich Gosauschichten über Gesteine aller