

DIE NEUERE CHEMISCHE ANALYSE DES ALKALISCHEN METALL- HYDROCARBONATISCHEN WASSERS DER MARGIT-QUELLE UND DIE UMSTÄNDE DER BILDUNG IHRES WASSERS.

Von

Dr. L. v. ILOSVAY.¹

Die Mineralwässer des Comitatus Beregh beweisen es am auffallendsten, dass sich ihre Zusammensetzung in verhältnissmässig kurzen Zeitperioden verändern kann, ja selbst dass einzelne auch verschwinden können. Die Ursache dieser Veränderung kann eine verschiedene sein.² Es kann nämlich geschehen, dass die irgend ein mineralisches Wasser liefernden Schichten schon ausgelaugt sind und dass zur Auslaugung geeignetes Wasser mit Schichten von anderer chemischer Zusammensetzung in Berührung tritt; es kann sein, dass die Auslaugung unter der Mitwirkung anderen Druckes und Temperatur vor sich geht; oder es kann vorkommen, dass zu dem Mineralwasser Süsswasser, eventuell Mineralwasser von anderer Zusammensetzung hinzufliessen, wobei es möglich ist, dass das Süsswasser nur die Dichte des Mineralwassers verändert, aber es kann auch das geschehen, dass ob einerlei Süss- oder Mineralwasser sich mit ihm vermengt, seine Zusammensetzung in Folge der Wechselersetzung sich verändert.

Mineralwässer können verschwinden, wenn das mächtige Hilfsmittel des Wassers bei der Auslaugung, das Kohlendioxyd, manchmal das Oxygen sehr abnehmen; eventuell wenn das zur chemischen und geologischen Arbeit geeignete Wasser schon alles ausgelaugt hat, was es auf seinem Wege antraf und bis zu der der Lösung widerstehenden Schichte gelangte; oder endlich schliesslich, wenn das Mineralwasser seinen Weg verändernd, an anderer Stelle hervorbricht.

Eine dieser Bedingungen, vielleicht auch mehrere, kann Rechnung ablegen über die Veränderung der Zusammensetzung der Mineralwässer des Comitatus Beregh und erklärt auch das, weshalb von den auf dem Gebiete dieses Comitatus entsprungenen oder entspringenden Mineralwässern so viele einander nicht unterstützende Angaben in Verkehr kamen, worüber schon Dr. L. TRAXLER schrieb.³ Aber der Gedanke an diese Bedingungen

¹ Vorgetragen in der Sitzung vom 6. April 1898.

² Dr. L. v. ILOSVAY: Über die Veränderlichkeit der chemischen Zusammensetzung der Mineralwässer. — Földtani Közlöny, Bd. XX, p. 434.

³ Über einige vermeintliche Mineralquellen des Comitatus Beregh. — Földtani Közlöny, Bd. XX, p. 439.

mahnt zur Vorsicht, wenn wir über die literarischen Angaben der Mineralwässer einer Gegend die Kritik wagen, denn eine jede gegenwärtige Beobachtung ist nur für den heutigen Zustand giltig; sie kann dagegen für die Vergangenheit eben so wenig negativ sein, wie für die Zukunft positiv.

Es ist selbstverständlich, dass wenn wir aus den Daten der chemischen Analyse auf die Veränderung der Zusammensetzung eines Mineralwassers folgern wollen, so muss man die Analyse mit der grössten Strenge durchführen. Unsere Folgerungen sind nur in dem Falle berechtigt, wenn wir die Genauigkeit der Quantität eines jeden einzelnen Bestandtheiles controllirt haben. Es ist richtig, dass die Methoden der chemischen Analyse noch nicht so präcis sind, dass wir die einzelnen und hauptsächlich jene Bestandtheile, welche in geringer Quantität vorkommen und bei verhältnissmässig verwickeltem Vorgehen in leichter löslichen Verbindungsformen abscheidbar sind, so bestimmen könnten, dass wir trotz der grössten Vorsicht, einen mehrere Prozente betragenden Fehler nicht begehen könnten; wenn aber die Resultate der zu verschiedenen Zeiträumen ausgeführten Analysen das beweisen, dass die Mittel der als vertrauenswürdig gehaltenen Bestimmungsdaten sich voneinander auffällig in vielen Prozenten unterscheiden, dann sind die constatirten Werthe auch solche, dass man aus ihnen auf die Veränderung oder Nichtveränderung des Mineralwassers folgern darf.

Nachdem der Besitzer des «Margit»-Mineralwassers, Herr PAUL BERTALAN, im Sinne der hygienischen Erfordernisse das Wasser von Jahr zu Jahr immer sorglicher betraut und die Möglichkeit ausgeschlossen ist, dass wegen der Unvollkommenheit dieser Betrauung in das Becken dieses Mineralwassers aus dem atmosphärischen Niederschlage oder von wo andersher süsses Wasser gelange; so dachte ich, dass die zu verschiedenen Zeiträumen ausgeführten chemischen Analysen dieses Wassers für die Veränderung der Zusammensetzung der Mineralwässer ein lehrreiches Beispiel abgeben dürften. Dass diese meine Auffassung richtig ist, beweist hinreichend folgende, zum dritten Male ausgeführte Analyse.

I.

Das analysirte Wasser wurde am 16. August 1897 in Flaschen geschöpft. Die Temperatur des Wassers betrug $11,4^{\circ}$ C, die Mitteltemperatur der Luft am 16. August $15,8^{\circ}$ C, der Luftdruck 765 mm; das specifische Gewicht bei $19,2^{\circ}$ C = 1,0092.

Das Wasser ist farblos, geruchlos, von schwachem laugischem Geschmack mit dem die eisenhaltigen Sauerwässer charakterisirenden Nebengeschmack.

Das in das Wasser getauchte blaue Lakmuspapier röthet sich schwach,

schon nach kurzer Zeit geht diese Farbe in Blau über, anzeigend, dass die Röthung nur das im Wasser gelöste Kohlendioxyd verursachte. Das in das Wasser getauchte rothe Lakmuspapier bläut sich rasch, das Curcumapapier wird braun. Aus diesem Farbenwechsel können wir folgern, dass in dem Wasser Alkalimetall-Hydrocarbonate sind, welche an der Luft zu normalen Carbonaten werden.

Das Wasser trübt sich nach mehrstündigem Stehen mit weisslicher Farbe. Diese Trübung verursacht zunächst in Folge der Entfernung des Kohlendioxydes das sich ausscheidende Ferrocacbonat. Später scheidet sich aus dem Wasser gleichviel ob in offen stehender oder verschlossener Flasche ein rosenfarbiger Niederschlag ab; und zwar um so mehr, je unvollständiger die Flasche verschlossen war und Eisen enthält.

Der feste Rückstand des Wassers über 200° C erhitzt, bräunt sich anfangs, später noch stärker erhitzt, wird er wieder weiss. Daraus können wir darauf folgern, dass in dem Wasser ein gelöster organischer Körper ist.

Nach den mit dem Rückstande von beiläufig 28 kg Wasser ausgeführten qualitativen Untersuchungen sind die quantitativ bestimmbaren Bestandtheile: Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, Eisen, Chlor, Schwefelsäure, Borsäure, Kohlensäure. In Spuren kommen vor: Strontium, Mangan, Aluminium. Unter diesen ist verhältnissmässig die Quantität des Aluminiums die geringste.

Salpetersäure, Phosphorsäure kommen in diesem Wasser selbst in Spuren nicht vor; dagegen sind salpetrige Säure und Ammonia in Spuren nachweisbar.

Unter den Zerfallsprodukten des organischen Körpers war Ameisensäure erkennbar.

II.

Die Quantität der einzelnen Bestandtheile bestimmte ich nach bekannten Methoden und aus der folgenden Tabelle können wir ersehen, dass ihre Bestimmung aus wieviel Wasser, in welcher Verbindungsform geschah und dass wieviel in Grammen ausgedrückt, von jedem Bestandtheil, 1000 g Wasser enthalten.

(M. s. die Tabellen I. a. S. 360 d. ung. Textes).

Die *erste* Colonne der 1-ten Tabelle enthält den Namen und das Zeichen des Bestandtheiles, die *zweite* das Gewicht des zur Analyse benützten Wassers in Grammen; die *dritte* die zur Messung des Bestandtheiles gewählte Verbindung und das Gewicht derselben in Grammen; die *vierte* das Gewicht des Bestandtheiles in Grammen und zwar im abgemessenen Wasser und in 1000 g Wasser.

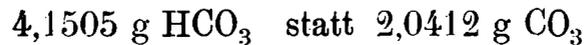
II.

Die Bestimmung der Menge des gesammten Kohlendioxydes.

Das Wasser wurde geschöpft	Aus wieviel Wasser geschah die Bestimmung?	Das Kohlendioxyd in g.	
		im abgemessenen Wasser	in 1000
am 15. August 1897 Abends um 7 Uhr	250 cm	1,2650	5,0600
„ 16. „ 1897 Morgens „ 7 „	200 „	1,0418	5,2090
„ 16. „ 1897 „ „ 7 „	200 „	1,0488	5,2440
„ 16. „ 1897 Mittags „ 1 „	250 „	1,2937	5,1748
„ 16. „ 1897 Abends „ 7 „	250 „	1,2827	5,1308
		Mittelwerth:	5,1637

Die III. Tabelle auf S. 361 des ung. Textes giebt die Zusammenstellung des Gewichtes in Grammen (2. Colonne) und die Aequivalents-Prozente, (3. Colonne) der Bestandtheile in 1000 g Wasser.

Wenn wir an Stelle des in den Normalcarbonaten enthaltenen Kohlensäurerestes den in den Hydrocarbonaten befindlichen Hydrokohlensäurerest, ferner an Stelle des Kieselsäureanhydrids das Metakieselsäurehydrat berechnen, dann ist



zu nehmen, und somit in 1000 g Wasser das Gewicht der Bestandtheile = 5,9532 g.

(M. s. Tabelle IV auf S. 361 d. ung. Textes, in welcher die Bestandtheile in 1000 g Wasser zu Salzen gruppirt sind; unter letzteren kommen Normalcarbonate vor.)

Halbgebundenes und freies Kohlendioxyd = 3,1225 g.

(M. s. Tabelle V a. S. 362 d. ung. Textes, in welcher die Bestandtheile in 1000 g Wasser zu Salzen gruppirt sind; unter letzteren kommen Hydrocarbonate vor).

Freies Kohlendioxyd (CO₂) 1,4488 g = 737 : 1 cm³

Glühverlust (1000 g Wasser) 0,0955 g

Oxygenverbrauch 0,0038 g

Gesammtes Ammoniak 0,000103 g*

Albuminoidammoniak 0,000023 g.

Controllversuche.

1. 726,45 g Wasser mit wasserfreiem Natriumcarbonat eingedampft und bei 180° C bis zum constanten Gewichte getrocknet, gab 2,8637 g festen Rückstand. Dieser auf 1000 g Wasser berechnet..... = 3,9420 g.

* Das Ammoniak habe ich mit dem Calorimeter bestimmt.

2. Dieser Rückstand, vorsichtig so lange erhitzt, bis seine bräunliche Farbe verschwand, verlor 0,0694 g. Der für 1000 g Wasser berechnete Glühverlust = 0,0955 g.

Das unmittelbar gefundene Gewicht der das Glühen überstandenen Bestandtheile = 3,8465 g.

3. Der aus den Daten der Analyse berechnete feste Rückstand, die Kieselsäure als Anhydrid, das Eisen als Ferrioxyd, die Borsäure an Natrium gebundenen Metaborsäurerest genommen = 3,8342 g.

4. Der feste Rückstand von 710,88 g Wasser zu Sulfaten umgewandelt, bis zum constanten Gewicht erhitzt, ergab 3,6268 g Rückstand. Das Gewicht der auf 1000 g Wasser umgerechneten Sulfate = 5,1018 g.

Das Gewicht der aus den Daten der Analyse berechneten Sulfate, die Kieselsäure als Anhydrid, das Eisen als Ferrioxyd, die Borsäure als an Natrium gebundenen Metaborsäurerest genommen = 5,0809 g.

Folgerung.

Aus der dritten Tabelle ersehen wir, das in dem «Margit»-Mineralwasser jetzt ebenso wie früher, sich unter den die Basis bildenden Bestandtheilen das Natrium mit seinen 85,81; unter den Säureresten die Kohlensäure mit ihren 95,02 Aequivalentsprocenten charakteristisch hervorheben, und nachdem die Salze der übrigen Säuren im Vergleiche zur Quantität der Hydrocarbonate in verschwindend geringer Menge vorkommen, so können wir ohne Übertreibung sagen, dass dieses Wasser unter den alkalischen Hydrocarbonatwässern seines Gleichen nicht hat.

III.

Die Vergleichung der Analysen des «Margit»-Alkalisch-Hydrocarbonatwassers.

Von den Daten der VI. Tabelle (Die einzelnen Bestandtheile und ihre Aequivalents-Procente in 1000 g Wasser) auf S. 363 d. ung. Textes verdienen unsere Aufmerksamkeit folgende:

1. Das Aequivalentsprocent des Natriums nahm zu, das des Calciums ab.

2. Das Magnesium kam 1897 und 1877 mit denselben Aequivalentprocenten vor, obwohl seine absolute Quantität 1897 grösser ist als 1877.

3. Die Quantität des Kaliums, Lithiums, Eisens verringerte sich.

4. Das Chlor nahm 1888 bedeutend ab, aber 1897 gleichete es sich.

beinahe wieder vollständig aus und überstieg um etwas den Werth von 1877.

5. 1888 verschwand die Borsäure gänzlich, erschien aber 1897 wieder.

6. Die Quantität der in der Form von Carbonat respective Hydrocarbonat befindlichen Salze war 1888 beiläufig um 5% grösser als 1877; während sich 1897 im Vergleiche zur Quantität von 1888 wieder eine Abnahme um 2% zeigt.

7. Die Summe der Bestandtheile, die Kohlensäure in der Gestalt von normalem Carbonat vorausgesetzt, ist 1888 um 26,34%, 1897 um 12,25% grösser als 1877; schliesslich

8. 1897 ist vom freien Kohlendioxyd 8,4-mal mehr vorhanden als 1877.

Die Basis unserer Folgerungen wird um so sicherer, wenn wir berechnen, um wie viel Procente das Gewicht der einzelnen Bestandtheile in 1000 g des zu verschiedener Zeit geschöpften Wassers von einander abweichen.

I m V e r g l e i c h e m i t d e n					
1877			1888		
e r m i t t e l t e n D a t e n e n t h i e l t d a s W a s s e r					
in 1888		in 1897		in 1897	
Na	um 33,37% mehr	Na	um 20,94% mehr	Na	um 11,31% weniger
Fe	« 54,13 « «	Mg	« 12,14 « «	Mg	« 53,92 « mehr
CO ₃	« 33,60 « «	CO ₃	« 14,57 « «	CO ₃	« 14,24 « weniger
SiO ₂	« 42,27 « «	Cl	« 17,35 « «	Cl	« 95,33 « mehr
K	« 11,13 « weniger	SiO ₂	« 13,29 « «	SiO ₂	« 20,36 « weniger
Li	« 13,51 « «	K	« 17,13 « weniger	K	« 6,25 « «
Ca	« 11,16 « «	Li	« 32,43 « «	Li	« 21,87 « «
Mg	« 27,14 « «	Ca	« 23,42 « «	Ca	« 13,80 « «
Cl	« 39,92 « «	Fe	« 40,37 « «	Fe	« 61,31 « «
SO ₄	« 8,86 « «	SO ₄	« 20,25 « «	SO ₄	« 12,50 « «
BO ₂	gänzlich verschwunden	BO ₂	« 52,31 « «	BO ₂	—

In Anbetracht dessen, dass das Gewicht der in 1000 g Wasser gefundenen Bestandtheile nicht in demselben Verhältnisse zu- oder abnahm, in welchem sich die Dichte des Wassers veränderte; ferner in Anbetracht dessen, dass die Veränderung der Quantität der einzelnen Bestandtheile nicht gleichsinnig ist, ist es natürlich, dass wir es in diesem Falle nicht mit der Veränderung der Concentration einer Lösung eines Salzgemenges von constanter Zusammensetzung, sondern mit der Lösung einer *den Charakter des Mineralwassers nicht berührenden*, aber unter verschiedenen Verhältnissen sich bildenden und daher in seiner chemischen Zusammensetzung sich verändernden Salzgemenges zu thun haben.

Diese Folgerung kann ich zur Zeit nur mit den Daten der Analyse unterstützen; aber ich glaube, dass wir in der Zukunft mit ähnlichem Ziel alle jene physikalischen Eigenschaften benützen werden, mit welchen wir

die Gleichheit oder Verschiedenheit der Concentration respective Zusammensetzung der Salzlösungen entscheiden können.

Und wenn wir jetzt alle Ursachen ergründen, welche sich bei der Veränderung der Zusammensetzung des Wassers der «Margit-Quelle» zusammenwirkten, so müssen wir als die eine Ursache das annehmen, dass der die Lösung bewirkende Gehalt an Kohlendioxyd im Wasser zunahm und dadurch die Lösungsfähigkeit des Wassers bedeutend grösser wurde; eine andere Ursache aber wäre die, dass jene Schichten, in welchen die Auslaugung geschieht, dieselben Bestandtheile nicht gleichmässig vertheilt, eventuell nicht in der in gleichem Maasse auslaugbaren Verbindungsform enthalten. Das Verschwinden und Wiedererscheinen der Borsäure beweist uns unzweifelhaft, dass nicht in einer jeden der das Mineralwasser erzeugenden Schichten irgend ein Borsäure enthaltendes Mineral oder Gestein vorkommt und wenn das Wasser dieser Borsäure enthaltenden Schichte jene schon ausgelaugt hat, das Mineralwasser so lange frei von Borsäure sein wird, bis es nicht wieder eine solche, die Säure enthaltende Schicht antrifft.

Unter sämtlichen Bestandtheilen sind es zwei, das Magnesium und gemäss der nachfolgenden VIII. Tabelle das Kieselsäureanhydrid, deren nicht absolute, sondern relative Quantität in den Jahren 1877 und 1897 übereinstimmte. Aber 1888 war weniger Magnesium, dagegen mehr Kieselsäureanhydrid als in 1877, wie auch 1897; daraus können wir wieder darauf folgern, dass auch in den einzelnen Schichten zwischen den das Magnesium und das Kieselsäureanhydrid liefernden Verbindungsformen irgend eine, sich periodisch wiederholende Gleichförmigkeit sei.

Nachdem sich unsere praktischen Ärzte besser orientiren können, wenn sie die Bestandtheile des Mineralwassers zu Salzen gruppirt sehen, so theile ich sie auch in dieser Form mit. Die VIII. Tabelle enthält Carbonate, ferner die procentuale Zusammensetzung der vorausgesetzten fixen Bestandtheile, die IX. die Hydrocarbonate. (S. S. 366 d. ung. Textes).

GESELLSCHAFTSBERICHTE.

VII. VORTRAGSSITZUNG VOM 7. DEZEMBER 1898.

Vorsitzender : JOHANN BÖCKH.

Der e. Secretär zeigt das Ableben folgender Mitglieder an :

Dr. JAMES HALL, Professor, Staatsgeologe und Director des Staats-Naturhistorischen Museums in New-York; seit 1886 Ehrenmitglied unserer Gesellschaft; starb am 7. August 1898 zu Albany;

GEORG KRÉMER, kgl. ung. Bergamts-Vorstand zu Torda.