

Der Zweck dieser vorliegenden Untersuchung einiger Ablagerungen der Heilquellen von Mehadia, von den eben angedeuteten Standpunkten aus betrachtet, lässt sich demnach folgenderweise beleuchten: Eine genaue qualitative und quantitative Analyse soll uns vorerst darthun, welche Körper und in welchen Verbindungsverhältnissen dieselben die Quellen absetzen; die Analyse soll uns ferner gestatten, einen begründeten Schluss auf die chemisch-physikalischen Einwirkungen zu ziehen, welche beim Ablagern der Stoffe thätig sind und dasselbe veranlassen; auch soll die Untersuchung uns die, etwa im Absatze sich vorfindenden neuen Körper, d. h. Körper, die im Wasser selbst nicht nachgewiesen werden konnten, nicht entgehen lassen.

Bevor jedoch zum speziellen Gange der Untersuchung geschritten wird, hält Verfasser d. es nicht für überflüssig, einige geognostische Skizzen des Csernathales und kurze Bemerkungen über chemisch-physikalische Verhältnisse der Quellen vorzuschicken.

Nach Dr. F. Klein (siehe dessen monographischen Versuch „Die Herkulesbäder nächst Mehadia“) sind die geognostischen Verhältnisse des Csernathales bis nun (1858) nur höchst oberflächlich untersucht. Die Physiognomie des Thales spricht nicht für dessen neptunischen Ursprung, sondern ein genauer Anblick des auf Thonschiefer horizontal gelagerten weissgrauen dichten Kalksteines (Höhlenkalk der Juraformation) zeigt durch die überall sichtbaren unzähligen Zerklüftungen, Schluchten, Berstungen, senkrechten Abhänge und Höhlen, dass dieser unfehlbar durch plötzliches gewaltsames Emporheben aus seiner Continuität herausgerissen worden ist. Wir finden hier zwar keine Lavaschichten, keine jener Gestein-gattungen, ausser schwachen Gängen von Eisenkies, welche vulkanischen Eruptionen ihren Ursprung verdanken; hier hat die vulkanische Thätigkeit nur Emporhebungen veranlasst, dadurch aber Risse, Höhlen und Klüfte gebildet, und so die Communication mit den tiefern Schichten der Erde ermöglicht, durch welche die tropfbaren und atmosphärischen Niederschläge 3—4000 Fuss tief gelangen, sich mit den dort vorgefundenen Stoffen imprägniren, die dieser Tiefe entsprechende Temperatur annehmen und wieder als Thermen von 30—40° Wärme zu Tage treten.

Unterhalb des Badeortes, besteht die Unterlage des Thales aus grauem Thonschiefer durchzogen von schmalen Gängen von Quarz, seltener von Eisenkies. Vom Herkulesbade bis zu den oberhalb den Wasserfällen befindlichen warmen Quellen besteht die Thalsohle aus grobkörnigem röthlichem Granit, über dem sich mächtige Lager von grauweissem Kalke befinden. Zwischen dem Granit kommt Basalt (?), Eisenocker, Eisenkies und Rotheisenstein in schwachen Gängen vor. Mit Ausnahme der erwähnten zwei Partien besteht die sichtbare Grundlage im grössten Theil des Thales aus

dichtem grauweissem Kalkstein; an mehreren Stellen bildet dieser senkrechte von der Thalsohle viele hundert Fuss emporsteigende Felswände; an andern Orten sieht man ihn unter der Form von gewaltigen aufeinander gelagerten Blöcken. Zwischen dem Kaiserbade und Josephsbrunnen befindet sich ein bedeutendes Lager von Glimmerschiefer. Ausserdem kommen noch vor in kleinen Schichten zwischen Schiefer und Kalkstein; Grauwake, Thonmergel, Grünstein, Kalkspath und Feldspath.

Sämmtliche Quellen entspringen einer Schieferformation und aus grauweissem Kalke. In den Höhlen, aus denen die Quellen hervortreten, findet man Schwefel angeflogen und in Krystallen; ferner kohlen-sauren und schwefelsauren Kalk, auch führt die Cserná Gold. Die Wässer der Quellen reagiren alle neutral und enthalten als verwaltende Bestandtheile Chlorverbindungen. Alle Quellen, mit Ausnahme der Herkulesquelle, entwickeln Schwefelwasserstoffgas und mehrere setzen am Ursprunge reichlich Schwefel ab. Ausgezeichnet sind einige Quellen durch ihren Gehalt an Kohlenwasserstoff (Sumpfgas); auch ein Jod- und Bromgehalt ist hervorzuheben. Alle Schwefelquellen trüben sich nach längerem Stehen und setzen Schwefel ab. Einige der Quellen sind in ihrer Temperatur konstanter, andere dagegen zeigen grosse Schwankungen, welche nicht so sehr durch die Lufttemperatur, als durch die Tagwässer beim Schmelzen des Schnee's, oder durch anhaltenden Regen bewirkt werden; zu letzteren Quellen gehört besonders die Herkulesquelle, zum Theil auch die Karolinen- und Franzensquelle. Die Temperatur zwischen der sich die Wässer sämmtlicher Quellen bewegen ist 17—20° R.

Indem hiemit diese Bemerkungen ihren Abschluss finden, und zum speziellen Gange der Untersuchung übergegangen wird, sei noch vorher erwähnt, dass zur Analyse Absätze aus zwei Quellen zu Gebote standen. Der eine stammt angeblich aus der Carolinenquelle und der zweite ist der frühern Fussbadquelle unweit des Herkulesbades entnommen. Ersterer ward zur Untersuchung vom löbl. Vereine zugestellt und letzteren hat die löbl. k. k. Bade-Inspektion in Mehadia, in zwei an sich verschiedenen Exemplaren, mit der grössten Bereitwilligkeit auf Ersuchen des Verfassers im Namen des Vereins zugesandt.

I. Absatz der Carolinenquelle.

Die Ablagerung, wie dieselbe in mehreren Repräsentanten vorliegt, stellt rundliche, halbkugelige Formen von verschiedener Grösse dar, welche sich um und auf im Wasser befindliche Körper (Gestein) gebildet haben. Einige Stücke zeigen noch den inkrustirten Gegenstand, andere sind von ihrem Kerne losgetrennt und

haben das Aussehen von Krusten von ziemlicher Dicke. Der Bruch des Absatzes lässt die Zusammensetzung desselben aus nadelförmigen, in sehr loser Verbindung mit einander stehenden Kryställchen wahrnehmen; diese leicht ablösbaren Krystalle laufen vom Mittelpunkt aus regelmässig strahlenförmig zur Oberfläche, und bieten uns so ein schönes Bild von strahligem Gefüge dar. Die Farbe der innern Masse ist gelblichweiss und nahe der Oberfläche sind hellere und dunklere Ringe zu beobachten, welche parallel der Form der Aussenseite laufen. Die Oberfläche zeigt eine graulich gelbe Farbe und ist mit wärzigen Erhabenheiten, Rippen bedeckt, die fast dachziegelartig gereiht sind, oder auch an den Anblick mehrfach gebrochener Wellenlinien erinnern.

A. Qualitative Analyse.

Die leicht zerreibbare Substanz gibt ein trockenes Pulver das scheinbar aus der Luft keine Feuchtigkeit anzieht. Im Wasser löst sich dies Pulver nicht bemerklich, jedoch wird vom Wasser etwas Kalk aufgenommen, auch Spuren von Chlor und von Natrium, als welches letztere der nach Verdampfung übrigbleibende sehr geringe Rückstand erkannt wurde, enthält dasselbe. Salzsäure lässt einen unlöslichen Rückstand, auch Salpetersäure allein oxydirt und löst die Substanz nur sehr schwer, dagegen wirkt ein Gemisch beider Säuren (Königswasser) schneller, noch besser aber Salzsäure der chloresures Kali zugesetzt wird. Die Lösung in Säuren ist klar, nach ruhigem Stehen jedoch zeigen sich einzelne Flocken, welche Spuren von Kieselsäure andeuten. Die einzelnen Reaktionen der sauren Lösung zeigten Schwefelsäure, Kalk, Eisen und Spuren von Chlor und Natrium. Kohlensäure wird gleich Anfangs beim Uebergiessen der Substanz mit Säure durch heftiges Aufbrausen angezeigt. Schwefelwasserstoff entwickelt das ursprüngliche Pulver nicht. Der Schwefel ist im Absatze, als solcher, also im regulinischen Zustande enthalten, davon überzeugt uns die Prüfung des von der Salzsäure nicht aufgelösten Rückstandes; auch wenn eine Probe des Pulvers geglüht wird, deutet die eintretende theilweise Verbrennung mit blauer Flamme und der erstickende Geruch nach schwefeliger Säure, auf Schwefel in Substanz.

Die geglühte Masse, mit Säure übergossen entwickelt reichlich Schwefelwasserstoffgas, was eben auch beweist, dass ein Theil des in dem Absatze enthaltenen regulinischen Schwefels sich unter Austreibung von Kohlensäure mit Kalk zu Schwefelcalcium vereinigt hat, welche Verbindung die Veranlassung zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff gibt. Durch die qualitative Analyse schon liess sich aus der Menge der erhaltenen Niederschläge schliessen, dass die Hauptmasse des Absatzes Kalk sei, während Chlor und Natrium als in Spuren vorkommend zu betrachten man

gezwungen war, indem sich aus dem zur Verfügung stehenden Absatze mittelst Filtration und Abdampfen keine bestimmbar Menge der beiden Stoffe absondern liess.

B. Quantitative Analyse.

Beim Trocknen des Pulvers der Ablagerung wurde ein Luftbad zur Anwendung gebracht, welches die Temperatur zwischen 85—90° C. weder über- noch unterschritt. Nachdem in dieser Wärme keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte, was sehr bald eintrat, wurde die auf diese Art getrocknete Substanz zur weiteren Untersuchung verwendet, deren Gang der folgende war:

Eine gewogene Menge und zwar 1.0815 Grm. wurde behufs der Bestimmung des Schwefels und Kalkes mittelst Salzsäure der zeitweise kleine Mengen von chlorsaurem Kali zugesetzt ward, oxydirt und in Lösung gebracht, worauf in der klaren und verdünnten Flüssigkeit zuerst die Schwefelsäure mittelst Barytsalz (Chlorbaryum) gefällt wurde; der ausgewaschene getrocknete und geglühte schwefelsaure Baryt wog

$$0.474 \text{ Grm.} = 0.06509 \text{ S} = 6.018 \% \text{ Schwefel.}$$

Das Filtrat vom schwefelsauren Baryt vereinigt mit dem ersten Waschwasser gab, auf die Hälfte vorsichtig abgedampft, mit Ammoniak einen Eisenoxyd-Niederschlag, welcher abgeschieden getrocknet und gewogen wurde. Die Eisenbestimmung ward nach einer weiter unten folgenden Methode wiederholt vorgenommen, wo auch das Resultat nachzusehen ist.

Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit mittelst verdünnter Schwefelsäure und Filtration vom überschüssigen Baryt befreit, wurde mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, hierauf Oxalsäure hinzugefügt, nach gehörigem Absetzen ward der oxalsäure Kalk abfiltrirt und gewaschen, der noch feuchte Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und hierauf die freigemachte Oxalsäure maass-analytisch mittelst Chamäleon bestimmt und daraus der Kalk berechnet.

$$\text{Titre des Chamäleons } 45.6 \text{ Cub. Cent.} = 0.63 \text{ Oxalsäure.}$$

$$\text{Verbrauchtes Cham. } 93.2 \text{ C. C.} = 1.287 \text{ O} = 0.572 \text{ CaO} = 52.889 \% \text{ Kalk.}$$

Zur Eisenbestimmung wurde eine neue Menge der ursprünglichen Substanz verwendet. 2.248 Grm. derselben auf erstbenannte Art in Lösung gebracht, wurden in nicht stark verdünntem Zustande mit Ammoniak versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst; hierauf erfolgte Reduktion mittelst Zink, angemessene Verdünnung und maass-analytische Bestimmung

derjenigen Menge von Chamäleon, welche nöthig war das vorhandene Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln.

Titre des Chamäleons 18.25 C. C. = 0.01 Eisen.

Es wurde desselben gebraucht

1.65 C. C. = 0.000904 Fe = 0.00109 Fe₂O₃ = 0.057 % Eisenoxyd.

Noch bleibt uns die Kohlensäure-Bestimmung übrig. Dieselbe ward auf nachfolgende Weise mittelst ebenfalls gleich zu beschreibendem Apparate, nach Mohr's Angabe auf maas-analytischem Wege eingeleitet:

Eine neue Menge der getrockneten Substanz im Gewichte von 0.397 Grm. kam mit etwas Wasser und Lakmüstinktur in einen kleinen Kolben, in welchem ein doppelt durchbohrter Kork luftdicht eingesetzt war. In eine Oeffnung des Korkes passte ein pipettenartiges Glasrohr, welches mit einem Quetschhahn oben verschlossen werden konnte und zur Aufnahme von Säure bestimmt war; durch die andere Korköffnung wurde die Kommunikation des Kölbchens vermittelt eines doppelt gebogenen Glasrohres mit einem zweiten grösseren Kolben vermittelt. Dieser letztere nahm durch seinen ebenfalls doppelt durchbohrten Kork einerseits die genannte Verbindungsröhre, deren Ende bis nahe zum Boden des Kolbens reichte, andererseits ein mit Glassplittern gefülltes Chlorcalciumrohr, beide luftdicht schliessend auf. So vorgerrichtet wurden durch das Chlorcalciumrohr etwa 35 C. C. Ammoniak in den grössern Kolben eingegossen, es reichte das Ende des Verbindungsrohres bis fast zum Niveau des Ammoniaks. Nachdem der vollkommene Schluss des ganzen vollständig zusammengesetzten Apparates bewährt worden war, begann die Operation, indem die in dem Pipettenrohre des kleineren Kolbens sich befindliche Säure in kleinen Portionen auf die zu untersuchende Substanz zugelassen wurde.

Die sich entwickelnde Kohlensäure ward zuletzt durch Erhitzen des Kölbchens bis zum Kochen seines Inhaltes vollständig in den Kolben als das Absorbionsgefäss der Kohlensäure getrieben und hierauf die Operation beendigt. Nach Auseinandernehmung des Apparates ward die von Ammoniak absorbirte Kohlensäure durch Hinzufügen von Chlorcalciumlösung an Kalk gebunden; der entstandene kohlensaure Kalk aber nach gehörigem Auswaschen alkalimetrisch gemessen.

Es wurden zuerst verbraucht 20 C. C. Normalsäure.

Zum Zurücktitriren aber 2.55 C. C. Normalkali.

Nach Abzug des Kali's bleiben 17.45 C. C. Normalsäure, welche gleich sind der eben nöthigen Menge von Säure, um aus den in Anwendung gebrachten kohlensauren Kalke alle Kohlensäure auszutreiben. Es berechnet sich nun der Kohlensäuregehalt: 17.45 C. C. Normalsäure = 0.3839 CO₂ = 52.145 % Kohlensäure.

Die Bestimmung der sehr geringen Mengen von Chlor, Natrium und Kieselerde ward aus den in der qualitativen Analyse angeführten Gründen unterlassen, auch scheint deren Bestimmung von keinem wesentlichen Vortheil für die Kenntniss der quantitativen Mengen der Bestandtheile des Absatzes zu sein.

Die Resultate der Analyse gibt folgende Zusammenstellung übersichtlich :

| | | | |
|---|---|---------|-----------------|
| Schwefel | = | 6.018 | in 100 Theilen. |
| Kalk | = | 52.889 | " " |
| Eisenoxyd | = | 0.057 | " " |
| Kohlensäure | = | 40.971 | " " |
| Nicht bestimmte Kiesel- säure Chlor u. Natrium | = | 0.065 | " " |
| Zusammen | | 100.000 | |

Wenn diese aufgefundenen Mengen der einzelnen Stoffe in Bezug auf ihre gegenseitige Verbindung, näher ins Auge gefasst werden, so ergeben sich die folgenden sehr einfachen Verbindungsverhältnisse:

Der Schwefel ist, wie schon dargethan, als an keinen der übrigen Körper gebunden, in Betracht zu ziehen. Eine Berechnung der Kohlensäure auf ihr Verhältniss zum Kalke ergibt, wenn ein kleiner Ueberschuss an letzterem ausser Acht gelassen wird, dass sich diese beiden Stoffe äquivalent sind. Eisen kommt als Oxyd in die Berechnung.

Zu besserem Vergleiche dieser, nach dem eben Gesagten zusammengestellten Ergebnisse, mit denen der Analyse des Wassers der Karolinenquelle, seien beide hier nebeneinandergestellt:

| | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| Der Absatz des Wassers ent- | Von Wasser enthalten nach |
| hält nach unserer Analyse in | Professor Dr. Ragsky 16 Unzen |
| 100 Theilen : | an fixen Bestandtheilen : |
| Schwefel 6.018 | Chlornatrium 6.855 |
| Kohlensuren Kalk 93.860 | Chlorkalcium 5.911 |
| Eisenoxyd 0.057 | Chlormagnesium 0.981 |
| Kieselsäure, Chlor und | Schwefelsuren Kalk 0.580 |
| Natrium 0.065 | Kohlensuren Kalk 0.629 |
| Zusammen 100.000 | Kieselerde 0.249 |
| | Zusammen 15.205 |

An Gasen in 16 Unzen :

| | |
|----------------------------|---|
| Schwefelwasserstoff 0.65 | } Eines österreichischen Cubikzollens. |
| Kohlensäure 0.76 | |
| Stickstoff 0.58 | |
| Kohlenwasserstoff . 0.38 | |

Zusammen . 2.37 Cubikzolle.

Diese Analysen vor Augen, lassen sich nun folgende Schlüsse über den chemischen Process, der während der Bildung des Absatzes stattfand, ziehen: Der kohlen saure Kalk, als Hauptmasse des Absatzes, wie bekannt fällt besonders aus warmen oder heissen Quellen, sehr schnell und leicht nieder; diese Abscheidung beruht nur auf dem Entweichen der vom Kalke halbgebundenen Kohlensäure, welche denselben aufgelöst enthält. Die in der Tiefe des Quellenlaufes durch den grossen hydrostatischen Druck zurückgehaltene Kohlensäure, entweicht, auf der Oberfläche angekommen, um so rascher als hier nicht nur der Druck aufgehört hat, sondern auch die Wärme der Quelle sie mit Macht austreibt.

Die Bildung des Schwefels rührt von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffes, den die Quelle reichlich exhalirt, her, und zwar wird das Gas auf Kosten seines Wasserstoffes, indem Letzterer sich mit dem Sauerstoffe der Luft zu Wasser vereinigt, in solches und Schwefel zersetzt. Bei dieser Zersetzung des Schwefelwasserstoffes bildet sich keine Oxydationsstufe des Schwefels, etwa schwefelige oder Schwefelsäure; fände eine solche Bildung statt, so wären unfehlbar die Zersetzung des kohlen sauren Kalkes im Absatze, und dessen Verwandlung in Gyps, die Folgen. — Eine Schwefelsäure-Bildung aus dem Schwefelwasserstoffe, wird die folgende Analyse des zweiten Quellsatzes nachweisen.

Der in dem Wasser selbst enthaltene Gyps kommt im Absatze nicht vor; da die Gypsabsätze durch Verdunstung des Wassers entstehen, so folgt, dass hier keine, zur Ablagerung von Gyps hinreichende Verdunstung des Quellwassers stattfindet. Dieselbe Ursache hat auch einen Kieselsäure-Absatz verhindert.

Die Hauptbestandtheile des Wassers, die Chlorverbindungen, fehlen im Absatze gänzlich, was jedoch in der grossen Löslichkeit derselben vollständig begründet ist. — Was endlich das Vorkommen des Eisens im Absatze betrifft, welches in der Wasseranalyse fehlt, so kann zwar nicht apodiktisch behauptet werden, dass dieses Metall wirklich ein ursprünglicher Bestandtheil des Wassers gewesen ist und nicht etwa von der Unterlage der Ablagerung herrührt, aber wenigstens sehr wahrscheinlich ist erstere Ansicht, denn alle vorliegenden Partien des Absatzes, von grösserer und geringerer Reinheit, zeigten konstant Reaktionen auf fragliches Metall.

(Fortsetzung folgt.)

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Verhandlungen und Mitteilungen des Siebenbürgischen Vereins für Naturwissenschaften zu Hermannstadt. Fortgesetzt: Mitt.der ArbGem. für Naturwissenschaften Sibiu-Hermannstadt.](#)

Jahr/Year: 1863

Band/Volume: [14](#)

Autor(en)/Author(s): Reckert Carl

Artikel/Article: [Chemische Untersuchung von Quellabsätzen aus den Heilquellen nächst Mehadia 171-178](#)