Zeitschrift: Prisma : illustrierte Monatsschrift für Natur, Forschung und Technik
Band: 2 (1947)
Heft: 11

Artikel: Beurteilung und Chemismus der Heilwässer im Wandel der Zeiten
Autor: Gübeli, O.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-654075

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

der Analyse und der geologischen Verhältnisse der nähern und weitern Umgebung. Als besonders wichtig erweisen sich dabei auch Aufzeichnungen über die im Laufe mehrerer Jahre beobachteten Ertrags- und Gehaltsschwankungen. Angaben, wonach eine Quelle bezüglich Mineralisation und Schüttung völlige Konstanz zeige, erweisen sich in allen Fällen als unrichtig. Es sind uns nur wenige Fälle bekannt, in welchen während längerer Zeit eine zweckmäßige Quellenkontrolle durchgeführt wurde. Als mustergültig muß die amtlich vorgenommene Registrierung von Ertrag und Temperatur der Badener Therme und die seit mehreren Jahren in kürzeren zeitlichen Abständen erfolgende Ertrags- und Alkalinitätsbestimmung an den Arsensäuerlingen von Val Sinestra bezeichnet werden. Dem unlängst verstorbenen Präsidenten der Schweizerischen Bädervereinigung, Herrn Dr. B. Diethelm, kommt das Verdienst zu, in verschiedenen Kantonen eine regelmäßige Kontrolle der Bäderquellen organisiert zu haben.

Unter Berücksichtigung genügender Unterlagen kann der hydrologisch geschulte Ingenieur unter Mithilfe des Chemikers und Geologen an die Fassung einer Mineralquelle herangehen. Er wird von Fall zu Fall das geeignete Fassungs- und Leitungsmaterial wählen und das zum Betonieren verwendete Wasser analysieren lassen. Die Frage, ob Mineralquellen mit Vorteil *erbohrt* werden können, ist nicht eindeutig zu beantworten. Wo schon etliche natürliche Wasseraustritte vorhanden sind und das Quellengebiet mehreren Grundbesitzern gehört, wird wegen der Wasserrechte große Vorsicht am Platze sein. Falls einzelne, bis dahin unbenutzte Quellmündungen vorliegen, steht einer Bohrung nichts im Wege. Es ist durchaus denkbar, daß auf diese Weise in der Schweiz weitere wertvolle Heilquellen erschlossen werden könnten.

Beurteilung und Chemismus der Heilwässer im Wandel der Zeiten

Von Dr. O. Gübeli

Der Gebrauch von Mineralwässern zu Bädern und zu Trinkzwecken geht auf die orientalischen Kulturvölker zurück und läßt sich aus Überlieferungen bei den Griechen genauer feststellen. Eine von der heutigen grundverschiedene Betrachtungsweise erklärt jedoch das Fehlen analytisch-chemisch orientierter Prüfungsmethoden und entsprechender Beurteilungen der Heilwässer. Im griechischen Arzte *Hippokrates* ist uns wohl einer der ersten Bäderschriftsteller überliefert. In der Beurteilung der Wässer beschränkte er sich auf die *Sinnesprüfungen*, nämlich Geschmack, Geruch und Farbe. Gegen Ende der griechischen Aera gelangten die Bäder unter den römischen Kaisern erneut zu großer Bedeutung. Was die Natur der Heilwässer betraf, galten sie bei den Römern noch weitgehend als Wunder. Aus den Büchern des Geschichtsschreibers *Plinius* (23–79 n. Chr.) geht hervor, daß «Schwefelwässer», «Alaunwässer» und «bituminöse Wässer» unterschieden und bei verschiedenen Krankheiten verwendet wurden. Als *Prüfungsmittel* dienten die *Tinkturen der Galläpfel und Granatäpfel*, die besonders bei der Erkennung der sogenannten Alaunwässer eine wichtige Rolle spielten. Die Wässer einzelner Quellen erzeugten an blanken Metallen wie Silber und Kupfer *Anlauffarben*. Die Kraft heißer Quellen wurde dem Schwefel zugeschrieben, denn nichts brannte so schnell wie Schwefel, und Plinius vermutete deshalb, daß der Schwefel viel Feuer enthalte.

Mit dem Untergang des römischen Reiches verschwanden seine Bäder, und die Bäderkenntnisse des Altertums gerieten wohl in Vergessenheit. Die mittelalterliche Epoche war der Naturwissenschaft des Bäderwesens wenig förderlich. Erst gegen Ende des Mittelalters sind uns vornehmlich von italienischen Ärzten Schriften erhalten, in denen sie sich ernstlich mit der wissenschaftlichen Behandlung der Heilbäder befaßt haben. Neben den Sinnesprüfungen beschäftigte sich der oberitalienische Arzt *Michael Savonarola* (zirka 1384 bis 1468) mit der Technik des Eindampfens und unterschied die *Destillation* gegenüber dem *Einkochen im offenen Gefäße*. In unserem Lande tritt in der Bäderkunde als einer der ersten *Theophrastus von Hohenheim* genannt *Paracelsus* (1493 bis 1541) deutlich hervor. Neben einer Reihe von Begriffen, die er aus der mittelalterlichen Alchemie mitführte und die nur schwer deutbar sind, bezog er entschieden Stellung gegen den mittelalterlichen Autoritätsglauben und vertrat die

Einführung der experimentellen Prüfung. Er wies als erster auf die *Wirksamkeit der Spuren* hin und sagte in seiner Sprache: «Alle Ding sind giftig, und nichts ohne Gift, allein die Dosis macht, daß ein Ding kein Gift». In den Heilwässern nahm er alle «Tugenden» an, welche die Kräuter und Steine lieferten, wenn Wässer an ihnen vorbeiflossen. Er beurteilte sie nach ihrer Mineralisation, die wir im einzelnen nicht wörtlich nehmen dürfen, wenn er von Wässern spricht, die an Gold, Silber, Quecksilber, anderen Erzen und Schwefel vorbeiflossen und deren Kräfte mitführen sollten. Unter den kalten Wässern nannte er speziell als schädliche solche, die Salze des Kotes von Mensch und Tier enthielten und solche, die ihre Kraft von pflanzlichen Ablagerungen empfingen. Er versuchte die Erwärmung von Quellen auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Unter anderem nahm er einen «gebrannten Kalk» an, der im Erdboden die Wässer erwärmen könnte.

Im Gegensatz zu Paracelsus stand der Zürcher *Conrad Geßner* (1516–1565) auf weniger revolutionärem Boden. Er darf als eigentlicher Begründer der balneologischen Schule in der Schweiz bezeichnet werden. Er versuchte mit Erfolg die Anfänge chemischer Arbeitsmethoden seiner Zeitgenossen zu sammeln und zu verbessern und besaß ein erstaunliches Feingefühl, Wertvolles von weniger Bedeutendem zu scheiden. Bei der Destillation eines Mineralwassers stellte er gewöhnlich einen weißen Rückstand fest. In diesem beobachtete Geßner *leicht-lösliche Salze* wie Küchensalz, sogenannten Salpeter und sogenannten Alaun und *schwerlösliche Salze* wie Gips und Kalk. Spezifische Reaktionen gaben Schwefelwässer durch die Schwarzfärbung von Silber und Säuerlinge, die beim Kochen ihren sauren Geschmack verloren. Von Säuerlingen waren ihm nur kalte Quellen bekannt. Geßner stellte fest, daß nicht alle warmen Quellen Schwefel enthielten, andererseits aber auch kalte Schwefelquellen vorkamen.

Unter den Schülern von Paracelsus beschäftigte sich der Basler *Leonhard Thurneißer* (1530–1596) eingehend mit der Untersuchung von Heilwässern. Er ging bei der Analyse von bekannten Wassermengen aus und hatte zu diesem Zwecke seine *Meßzylinder mit Maßstäben* versehen. Ebenfalls bemerkenswert sind seine *Wägungen*. Zu dieser Zeit wurden vornehmlich folgende Arten von Mineralwässern unterschieden: «Salzwässer, Schwefelwässer, Eisenwässer, Salpeterwässer, Alaunwässer, Gipswässer, Kupferwässer und Goldwässer». Allmählich begann die Erkenntnis durchzudringen, daß in Wässern keine «Kräfte von Bergarten» enthalten sein könnten, ohne daß gleichzeitig die Substanz als solche aufgelöst war.

Mit der Entwicklung physikalisch-chemischer Grundlagen im 17. Jahrhundert fanden die *ersten quantitativen Prüfungen* Eingang in der Heilwässeruntersuchung. Dieses Zeitalter brachte die Feststellung einzelner Quellgase, so z. B. der Kohlensäure, der Luft und des Schwefelwasserstoffes. *Die Verwendung von Pflanzenfarbstoffen* ermöglichte auf Grund von Farbunterschieden die rohe Abschätzung der sauren oder alkalischen Art eines Wassers. Man bestimmte das *spezifische Gewicht* der Mineralwässer. Die Zahl der qualitativen Reagentien wurde wesentlich vermehrt. Es handelte sich einerseits um Substanzen zur Bildung *schwerlöslicher Niederschläge* und andererseits um *Farbreagentien*. Die verschiedenen Salze eines Mineralwassers wurden durch allmähliches Eindampfen und fortwährendes Sammeln gewonnen.

Der Zürcher Gelehrte *Johann Jakob Scheuchzer* (1672–1733) sammelte alle damals bekannten Angaben über Zusammensetzung und Wirkungsweise schweizerischer Mineralquellen und schuf unser erstes Bäderbuch. Damit vermittelt er uns eine genaue Vorstellung der damaligen Mannigfaltigkeit im Bäderwesen. Er untersuchte verschiedene unserer Heilwässer. Das Beispiel von Baden zeigt, daß die von ihm gefundenen Trokkenrückstände nach Umrechnung auf das heutige Maßsystem nicht stark abweichen. Er erkannte, daß die Entstehung von Thermen, wo kein vulkanischer Ursprung nachgewiesen werden konnte, nicht mit chemischer Reaktionswärme im Zusammenhang stand. Die Methodik der Wasseruntersuchung im 18. Jahrhundert legte das Hauptgewicht auf die Isolierung im Wasser aufgelöster Salze als solche. Man war nämlich der Ansicht, die Analyse sei nur richtig, *wenn die Salze in unveränderter Form gewogen würden*. Es existierte noch kein chemischer Trennungsgang. Eine wesentliche Abklärung erfuhren die Quellgase vornehmlich durch britische Gelehrte. Ein früher als «Quellgeist» bezeichnetes Gas konnte als Kohlensäure identifiziert werden. Dieses saure, teilweise in gebundenem Zustande vorkommende Gas hieß «fixe Luft» zum Unterschiede von der gewöhnlichen Luft. Die *Tierversuche* von *Joseph Priestley* (1731–1804), bei denen er mit bewundernswerter Sorgfalt Mäuse verwendete, vermochten die physiologische Wirkung der Quellgase zu demonstrieren. Durch seine *volumetrischen Gasmessungen* erwarb sich Priestley große Verdienste. Zu den bedeutendsten Quellenanalytikern dieses Jahrhunderts gehörte der Schwede *Torbern Bergman* (1735–1784). Er verlangte zur Unterscheidung und Kenntnis der Mineralwässer eine *Genauigkeit* der chemischen Bestimmung ihrer Bestandteile *auf 1/100 000* des Gewichtes. Er bestätigte, daß selbst so kleine Mengen für den Wert eines Mineralwassers von großer Bedeutung seien. Er unterschied zwei prinzipiell verschiedene Analysenmethoden. Die eine bestand in der Zugabe von

Reagentien, von Substanzen, welche mit den gelösten Salzen Farbänderungen oder Niederschläge erzeugten. Die andere Methode benützte die stufenweise Verdampfung und Gewinnung der auskristallisierenden Salze. Durch künstliche Zusammensetzung, durch Synthese, war die Richtigkeit der Analyse zu kontrollieren. Das spezifische Gewicht diente als Maß für die Gesamtmenge aufgelöster Salze. Es konnte z. B. durch Wägung gleicher Teile Mineralwasser und destillierten Wassers gefunden werden. Die *Ermittlung der sauren oder alkalischen Reaktion* eines Wassers geschah mit Farbindikatoren (Extrakten von Pflanzenfarbstoffen) unter Verwendung gleichartiger Glasgefäße und gleicher Wassermengen.

Mit *Antoine Laurent Lavoisier* (1743–1794) begann das Zeitalter der quantitativen Untersuchungen. In rascher Folge reihten sich Verbesserungen der Bestimmungsmethoden und Entdeckung fehlender Bestandteile aneinander, bis im 19. Jahrhundert *Joh. Jak. Berzelius* (1779–1848) auch die *quantitativen Trennungsmethoden* festlegte. Zum Verständnis seiner Trennungsverfahren muß man von der Vorstellung ausgehen, daß die Salze das Produkt der Vereinigung von Säuren und Basen sind. Zunächst bezweckte der Trennungsgang durch Wägung die Abscheidung der Basen, das heißt der metallischen Komponenten als schwerlösliche Verbindungen. Durch Auswahl geeigneter Reagentien bestand die Möglichkeit, die Kieselsäure, Eisen und Mangan, Aluminium, Calcium und Strontium, Magnesium und die Alkalien, im besonderen Natrium und Kalium, als Verbindungen getrennt zu isolieren und als solche zu wägen. In weiteren Wasserproben erfolgte die Bestimmung des Sulfates, das heißt der gebundenen Schwefelsäure, der Halogene, das heißt des Chlorides und der Spuren Bromid und Jodid. Phosphat, das heißt die gebundene Phosphorsäure und Fluorid, das heißt die gebundene Fluorwasserstoffsäure, die nur in kleinen Mengen aufzutreten pflegten, boten der Bestimmung noch außerordentliche Schwierigkeiten. Für kleine Mengen war diese gravimetrische Arbeitsweise sehr zeitraubend, und die Wägung meist nicht genügend genau. Es erfolgten aber schon bald Vorschläge zur Verwendung von Methoden, bei denen die Wägung durch Volumenablesung ersetzt werden kann. Benützt man genügend verdünnte Reagenslösungen und stellt sie auf genau bekannten Gehalt ein, so kann man mit fast beliebiger Genauigkeit auch Spuren von Verbindungen noch feststellen. Mit der Einführung solcher Verfahren wurden die *Härtebestimmungen* möglich.

Kirchhoff und Bunsen begründeten um die Mitte des 19. Jahrhunderts die *spektroskopische Analyse*. Diese basiert auf der Eigenschaft verschiedener Salze, die Gasflamme charakteristisch zu färben. Mit optischen Instrumenten werden diese Flammenfarben als Spektrallinien, das heißt farbige Linien vom kurzwelligen blauen Licht bis zum langwelligen roten Licht sichtbar. Das in vielen Wässern vorkommende Kochsalz und sein Begleiter, das Kalisalz, geben unter anderem solche charakteristische Flammenfärbungen, mit deren Hilfe auch Spuren solcher Salze erfaßt werden können.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts geriet die bisherige Vorstellung über die Natur wässriger Salzlösungen ins Wanken. Die Salze hat man sich nach ihrer Auflösung nicht mehr als solche vorzustellen, sondern als elektrisch geladene Teilchen, sogenannte *Ionen*. Wir unterscheiden positiv geladene Ionen, Kationen (entsprechend den Metallen) und negativ geladene Ionen, Anionen (entsprechend den Säuren). Zu Beginn unseres Jahrhunderts sah man sich nach hartem Kampfe für die neue Lehre gezwungen, die alte Darstellungsweise der Analysenresultate in Form von Salzen zu verlassen und die von *Sv. Arrhenius* eingeführte Theorie der Ionisation der Salze bei der Darstellung der Analysenresultate von Wässern zu berücksichtigen. In Zürich hat sich *F. P. Treadwell* (1857–1918) für die Darstellung der Analysenresultate in Ionenform eingesetzt, die in der Folge allgemein eingeführt und speziell durch die zahlreichen Analysen von *G. Nußberger* in Chur verwendet wurde. Erst die Gehaltsangabe in Form von Ionen ermöglicht Vergleiche zwischen älteren und neueren Analysen, da sie nicht mehr auf willkürlicher Kombination der gefundenen Bestandteile zu Salzen beruht, sondern die effektiven, analytisch festgestellten Inhaltsstoffe angibt. Die willkürliche Umrechnung gefundener Ionengehalte in Salzform wird nur verwendet, um die Konzentration der im Mineralwasser gelösten Salze mit derjenigen von Körperflüssigkeiten zu vergleichen (Osmotische Größen).

Die Wende des 19. Jahrhunderts brachte die Entdeckung von Edelgasen besonders in radioaktiven Heilwässern und führte hierauf zur Bestimmung der *Radioaktivität* von Quellwässern, Quellgasen und Quellschlammen. Im Bestreben, gewisse Ionen auf einfachere Weise schnell bestimmen zu können, wurden eine Reihe von Verfahren ausgearbeitet, die auf Farbvergleichen beruhen. In Verdünnungsreihen bekannter Gehalte bestimmt man mit Hilfe von optischen Apparaten die Farbstärken. Aus der vergleichenden Messung der Farbstärke, welche die Substanz mit dem unbekannten Gehalte ergibt, kann deren Menge gefunden werden.

Heute sind wir weitgehend zur Verwendung physikalischer Meß- und Trennungsmethoden übergegangen. Dadurch wird die Eindeutigkeit der einzelnen Nachweise außerordentlich erhöht. Die Wasseranalyse bleibt immer noch eine Fertigkeit, trotzdem die subjektiven Fehlerquellen

in hohem Maße verschwunden sind. Zu den in Arbeit befindlichen Totalanalysen schweizerischer Heilquellen benötigen wir bedeutend kleinere Wassermengen als noch vor kurzer Zeit gebraucht wurden. Vor 40 Jahren mußten für eine genaue Jodbestimmung bis zu 60 Liter Mineralwasser verarbeitet werden, während wir heute mit 1 Liter auskommen. Unter Verwendung der neuen Analysenmethoden ist es möglich geworden, Wasserbestandteile bis zum Verhältnis von 1/100 000 000 exakt zu bestimmen.

Bevor eine Totalanalyse ausgeführt werden kann, welche sich zum Ziele setzt, alle Bestandteile des Wassers zu erfassen, sind verschiedene Bedingungen zu erfüllen. Die Quellfassung muß geologisch beurteilt werden und das Quellwasser in bakteriologischer Hinsicht einwandfrei sein. Es ist sehr wichtig, daß bei jeder Heilquelle Erguß und Temperatur ständig gemessen und aufgezeichnet werden. Eine Totalanalyse einer Heilquelle bietet ungefähr folgende Problemstellung:

1. Die Bestimmung der *Hauptbestandteile*, die in vielen Quellen in fast derselben Art auftreten.

2. Die Bestimmung der für die Bedeutung eines Heilwassers entscheidenden *Begleit- und Spurenelemente*.

3. Die Bestimmung der freien und gelösten Quellgase, sowie der physikalischen Konstanten des Wassers.

Mit der Kenntnis der Hauptbestandteile wird eine generelle Klassifikation eines Mineralwassers möglich. Ihre Zahlenwerte gestatten einen Vergleich mit früheren Analysen und dienen zur Beurteilung der Konstanz einer Quelle. Eine Reihe unserer Heilquellen weisen außerordentlich große Konstanz auf. Wegen ihrer großen Bedeutung werden die Hauptbestandteile gleichzeitig nach verschiedenen Methoden bestimmt. Die dazu verwendeten Analysenverfahren kann ich der Kürze wegen nur andeuten. Neben der Bestimmung durch Fällung und Wägung (Gravimetrie) lassen sich die Hauptbestandteile Calcium, Natrium, Kalium, Hydrokarbonat und Sulfat durch präzise Messung der elektrischen Leitfähigkeit in Verbindung mit chemischen Umsetzungen erfassen. Mit empfindlichen elektrischen Meßinstrumenten kann man heute chemische Vorgänge in Lösungen verfolgen. Die aufgezeichneten Messungen ergeben Kurven, aus denen die Gehalte berechnet werden. Man nennt dies *elektrometrische Titration* und bestimmt so die Calcium-, Magnesium- und Chloridgehalte. Für ganz genaue elektrische Messungen verwendet man die Radioröhre (Röhrenpotentiometer). Die saure oder alkalische Natur eines Wassers und das Hydrokarbonat werden mit einer hauchdünnen Glaskugel, an deren Wandung in der Lösung elektrisch gemessen wird, bestimmt.

Die Begleit- und Spurenelemente sind von nicht geringerer Bedeutung. Sie können ebenfalls zur Klassifikation eines Mineralwassers wesentlich beitragen. Zur Bestimmung der Erdalkalien Strontium und Barium und der Alkalien Lithium, Rubidium und Caesium werden ihre Salzlösungen in einem elektrischen Funken zwischen reinsten Kohlenstäben zum Verdampfen gebracht. Die Spektrallinien des Funkens werden mit speziellen Apparaten photographiert und mit elektrischen Meßinstrumenten gemessen.

Zur Prüfung des Arsengehaltes wird das Wasser in einem besonderen Apparat elektrolysiert und der entweichende Arsenwasserstoff bestimmt. Zur Bestimmung von Eisen, Mangan, Aluminium, Fluorid, Phosphat und der Kieselsäure verwenden wir kolorimetrische Verfahren.

Wichtige physikalische Konstanten eines Mineralwassers sind: Die elektrische Leitfähigkeit, deren genaue Messung Veränderungen in der Mineralisation anzuzeigen imstande ist; der pH-Wert (Wasserstoffionenkonzentration), welcher angibt, wie ein Wasser gegenüber dem Neutralpunkte reagiert; die Gefrierpunktserniedrigung und die Radioaktivität.

In Mineralwässern verlangt die Bestimmung der freien und gelösten Quellgase große Erfahrung. Es handelt sich gewöhnlich um Gehalte an Kohlensäure, die besonders Säuerlinge auszeichnen; an Schwefelwasserstoff, welcher Mineralwässern den charakteristischen Geschmack und Geruch nach faulen Eiern verleiht; an Luftgasen und gelegentlich an Methan. Die Probenahme der Gase verlangt den jeweiligen Verhältnissen und Quellfassungen angepaßte Einrichtungen und muß oft unter schwierigen Bedingungen vorgenommen werden.

Aus diesen kurzen Ausführungen soll ersichtlich werden, daß die Heilquellen der Chemie früher und heute noch eine Reihe von interessanten Problemen bieten. Chemisch stellen die Heilwässer, besonders in der Schweiz, eine außerordentliche Mannigfaltigkeit dar, die nur durch eine genaue analytisch-chemische Untersuchung mit physikalischen Mitteln gelöst werden kann.