Zeitschrift: Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubünden
Herausgeber: Naturforschende Gesellschaft Graubünden
Band: 42 (1898-1899)

Artikel: Über die Entstehung bündnerischer Mineralwässer
Autor: Nussberger, Gustav
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-594713

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: 15.07.2025

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

Über die

Entstehung bündnerischer Mineralwässer

von

Dr. Gustav Nussberger.

Im Verlaufe der letzten Jahrzehnte hat sich eine nicht unbedeutende Zahl von Mineralwässern des Kantons Graubünden zu wichtigen, vielbenützten und weltbekannten Heilmitteln und daher auch zu beachtenswerten ökonomischen Faktoren aufgeschwungen. Ihrer Entstehungsweise hat man indessen bisher noch wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Ausser einer Arbeit von Oberbergrat *Dr. v. Gümbel**), worin unter Anderem die Frage der Bildung der Tarasper Bitterwasser erörtert wird, liefert die einschlägige Litteratur kein Material.

Nun ist es meine feste Überzeugung, dass eine rationelle Mineralquellenfassung, welche in erster Linie Garantie leisten soll für die Erhaltung der Eigenart des Wassers, welche ausserdem darauf ausgehen muss, möglichst viel Mineralwasser mit günstiger Mineralisation so zu Tage zu fördern, dass der Einfluss von unreinen, oberflächlich fliessenden Tagwässern, soweit als es lokale Verhältnisse erlauben, ausgeschlossen ist, dass eine solche Fassung nur möglich ist, wenn man über die Herkunft, über die Bereitungsstätte und über die Art der Entstehung des Mineralwassers richtig orientiert ist. Es ist daher nicht nur von wissenschaftlichem, sondern gewiss auch von praktischem Werte, die Frage über die Herkunft der zahlreichen bündnerischen Heilquellen genauer zu unsersuchen.

Bevor ich das thue, schicke ich ganz kurz einige orientierende Bemerkungen über Quellenbildung im Allgemeinen voraus.

*) Dr. v. Gümbel: Geologisches aus dem Unter-Engadin. Jahresbericht XXXI.

Von den atmosphärischen Niederschlägen verdunstet ein Teil, ein anderer fliesst an der Erdoberfläche ab und ein dritter endlich sickert in den Boden ein. Je nach Bodenverhältnissen und Lage ist bald der eine, bald der andre Teil grösser. Die einsickernde Wassermenge, die uns hier speziell interessiert, hängt begreiflicherweise in erster Linie von der Neigung und der Durchlässigkeit des Bodens ab. Gerölle, Sandmassen, Mulm bieten dem Eindringen des Wassers wohl die geringste Schwierigkeit; aber auch der scheinbar undurchlässige Fels hat eine Menge feinerer und gröberer Spalten, die sich oft recht tief in die Erde erstrecken, sodass unter Umständen auch durch ihn eine nicht unerhebliche Quantität Wasser eindringt. Kommt dasselbe im weitern Laufe auf undurchlässige Schichten, wie Thon, Lehm u. dgl., so kann es durch diese zu einem unterirdischen See gestaut oder als Quelle irgendwo zu Tage geführt werden. Die Lagerungsverhältnisse der durchlässigen und undurchlässigen Schichten sind es also, welche den Lauf des Sickerwassers so gestalten, dass es an irgend einer Stelle wiederum zu Tage treten und so eine Quelle bilden kann. Sie sind indessen selten einfache, vielmehr oft so komplizierte, dass die Beurteilung des Verlaufs der wasserführenden Schichten eine schwierige Aufgabe sein kann. Auf dieses Gebiet treten wir hier nicht näher ein.

Einmal im Boden angelangt, findet das Wasser begreiflicherweise Gelegenheit, als Lösungsmittel zu wirken und je nach der Art der Mineralien, welche dasselbe auf seinem Wege durch die Gesteinschichten antrifft, kann es sich mehr oder weniger reichlichen Gehalt an festen Stoffen aneignen und entweder als Mineralwasser oder als gewöhnliches Quellwasser irgendwo zum oberflächlichen Ausfluss gelangen.

Man war ursprünglich der Ansicht, dass dem Wasser nur eine lösende Wirkung zuzuschreiben sei, mit andern Worten, dass ihm nur die Befähigung zukomme, solche Mineralien in sich aufzunehmen, welche ohne weiteres in ihm löslich sind, hat sich aber durch analytische Untersuchungsergebnisse der Quellwässer bald davon überzeugen müssen, dass sich die Einwirkung der sog. Tagwässer auch auf in reinem Wasser vollständig unlösliche Substanzen erstreckt. Nur ein

verhältnismässig geringer Teil der Mineralien ist ja im Wasser löslich, wie Gyps, Steinsalz, Soda u. dgl. Für vollständig unlöslich gelten beispielsweise kohlensaurer Kalk (Calcit), kohlensaure Magnesia (Magnesit, Dolomit), kohlensaures Eisenoxidul, kieselsaure Salze u. s. w. und doch wissen wir, dass auch solche Mineralien vom Wasser angegriffen und einmal in lösliche Umsetzungsprodukte übergeführt, aufgenommen werden. Gerade die zahlreichen Quellen in unsrer nächsten Umgebung fördern täglich eine erhebliche Menge derselben zu Tag; sie müssen also die Fähigkeit und die Gelegenheit haben, sie dem Gesteine zu entziehen.

Aus dem Gesagten erhellt, dass die Wirkung des Wassers im Gestein nach zwei Richtungen hin erfolgt: Wasser nimmt auf dem Wege mechanischer Lösung Substanzen auf. Ist das geschehen, dann können diese letztern auf solche Mineralien, welche im Wasser nicht löslich sind, chemisch umsetzend einwirken. Sind die Produkte dieser Umsetzung im Wasser löslich, dann können auch diese in das Wasser übergehen.

Soweit über ein paar allgemeine Gesichtspunkte. Aus ihnen ergiebt sich ohne weiteres der Weg, den wir einzuschlagen haben, um uns über die chemischen Vorgänge, welche zur Entstehung eines Mineralwassers führen können, eine Ansicht zu bilden. Wir werden zunächst einerseits die chemische Zusammensetzung der hier in Betracht kommenden Quellen näher zu prüfen haben und anderseits uns über die Art und die Zusammensetzung der Gesteine, welche mutmasslich von den Quellen durchstrichen werden, Aufschluss zu verschaffen suchen.

Im Anhange zu dieser Arbeit findet sich eine Tabelle, in welcher die Zusammensetzung derjenigen Mineralquellen Graubündens (einschliesslich Ragaz) aufgeführt ist, welche bis jetzt einer quantitativen, chemischen Analyse unterworfen worden sind. Ich habe die analytischen Ergebnisse alle in Jonen umgerechnet, weil nur bei dieser Ausdrucksweise ein Vergleich der verschiedenen Heilwasser möglich ist*).

*) *Anmerkung:* Über die Begründung dieser nunmehr ziemlich allgemein acceptierten Berechnungsart siehe Anhang.

Aus diesen Tabellen ergiebt sich etwa folgende Zusammenstellung der bündnerischen Mineralwasser:

I. Mit Kohlensäure gesättigte Mineralwässer mit vorherrschendem Gehalt an:

1) Gyps Ca, SO_4
St. Bernhardin, Quellen von Sassal.
2) Ca, CO_3
Belvedra, Suotsass, Wy.
3) Ca, SO_4, Na.
Bonifacius, St. Moritz, Fideris.
4) Ca, SO_4, Na, Cl (Gehaltreichste Mineralquellen)
Castiel, Ulricus, Theophil, Peiden, Solis, Tiefenkasten, Mineralquellen von Tarasp (Luzius, Emerita), Mineralquellen von Val Sinestra.

II. Gypswasser.

1) Ohne Schwefelwasserstoff.
Andeer, Bergün, Vals, Teniger Bad, Val d'Urezza, Rotenbrunnen.
2) Mit Schwefelwasserstoff.
Alveneu, Serneus.

III. Thermen.

Vals, Ragaz.

Im Anschluss an diese Einteilung der Mineralquellen nach der chemischen Zusammensetzung lasse ich hier Notizen über die geologischen Verhältnisse der wichtigeren Quellgebiete folgen, welche mir von Herrn Prof. Dr. Tarnuzzer in anerkennenswerter Weise übergeben wurden und erfülle bei dieser Gelegenheit die angenehme Pflicht, meinem Kollegen, Herrn Dr. Tarnuzzer für seine wertvollen geologischen Angaben, mit denen er meine Arbeit unterstützte, meinen besten Dank auszusprechen:

Alveneu. *Virgloria-Kalk der Untertrias:* graue u. schwarze, plattige Kalke, von grosser Härte, muscheligem Bruche, deutlicher Schichtung und von vielen feinen Calcitadern durchzogen. In den Calcitadern und -Nestern Körnchen von ge-

diegenem Schwefel. Die Schwefelquelle entspringt in diesem Virgloriakalk, der in die Gruppe des alpinen Muschelkalkes gehört.

Bergün. Die Quelle in der Val Tuors entspringt aus *Dolomit, Kalkstein* und *Zellendolomit* (Untere Rauchwacke) der Trias. In der Nähe ist das ansehnliche Gypslager bei der „*Säge*" von Rauchwacke und Dolomit muldenartig umschlossen.

St. Bernhardin. Aus krystallinischem Bündnerschiefer.

Castiel. *Bündnerschiefer*, vorzugsweise sandig und kalkig-sandig ausgebildet, sehr kompakt, nach unten Kalkspathlager und quarzitische Linsen aufnehmend. Der Quellenmund scheint auf der Grenze der härteren, quarzitischen Schieferlager (oft 0,3 m dick) und den kompakten sandig-kalkigen Schieferschichten zu liegen.

Fideris. *Bündnerschiefer*, Quellen am Eingang der Schlucht; das Gestein ist besonders thonig-kalkig und rein thonig ausgebildet, auch mit quarzitischen Schichten wechseld. Schiefer stark gewunden, zerrüttet und verknittert.

St. Moritz. Am Fusse von *Granit-* und *Syenitfelsen* entspringend; an diese Gesteine legt sich dem Inn zu *Gneiss*.

Passugg. *Bündnerschiefer*, furchtbar verkantet und verbogen und horizontal wie vertikal ausserordentlich rasch wechselnd. Sandig, sandig-kalkig, kalkig, kalkig-thonig, thonig blättrig, blau, Graphit führend, glänzend. Alles stark deformiert. Reiche Ausblühungen von Magnesiumsulfat.

Peiden. *Bündnerschiefer*. Quellen nahe an den Ufern des Flusses auf einer SW-NO gerichteten Linie; dazwischen, an der Flussbrücke, liegt ein ansehnlicher *Gypsstock*. Schiefer, sandig-kalkig, kalkig und kalkig-thonig bis rein thonig, blättrig ausgebildet Unter dem Schiefer liegt *Rötidolomit* der Verucanostufe, unter dem Bade rechts und links entblösst, links erst seit der Erosionswirkung des Flusses während der jüngsten Zeit blosgelegt; dann thoniger, kalkig-thoniger, feinschiefriger Verucano von grünlicher Farbe.

Rothenbrunnen. *Bündnerschiefer*, vorherrschend kalkig und kalkig-thonig ausgebildet, kompakt mit vielen Calcit- und Quarzadern. Ob dem Kurhause Ausschwitzungen von *Asphalt* im Bündnerschiefer.

Sassal. *Bündnerschiefer:* die kompakten, sandig-kalkigen und kalkig-thonigen Lagen bilden im Grossen blosse Einlagerungen im stark abblätternden, auch griffeltonig abbrechenden, leicht verwitternden Thonschiefer, der blau und dunkel von Farbe, überall stark gewunden und verknetet ist. Die transversale Schieferung, die Schichtung im Winkel schneidend, verursacht, dass das Gestein da, wo es von mittlerer Festigkeit ist, vielfach in Griffel und schmal rhomboedrische Stücke zerfällt, sodass dazwischen mehr nur die kalkig-sandigen und kalkigen Einlagerungen intakt bleiben, aber nicht mehr in unmittelbarer Nähe der Quellen, die auch die härtesten Schichten durchlöchert und angegriffen haben.

Serneus. *Bündnerschiefer,* thonig und thonig-kalkig ausgebildet, auch mit quarzreichen Schichten wechselnd. Schiefer stark gewunden und verknetet.

Val sinestra. Quellenmunde der jetzigen Fassung in hartem Kalktuff; *Allgäu-* und *Liasschiefer.* (Bündnerschiefer) kalkig-thonig ausgebildet.

Solis. Untersolis im Gebiete des *Bündnerschiefers* hinter Solis besonders stark kalkig, dickbankig, sehr fest, mit vielen Kalkspathadern und -Nestern, auch vielfach mit thonigen Partieen. Nahe der Solisbrücke enthält der Schiefer einen Fetzen von Rötidolomit umschlossen, und unten gegen den Fluss hin ist etwas Gyps.

Tarasp. *Allgäu-Schiefer (Liasschiefer),* wie Val sinestra, kalkig-sandig, sandig, kalkig-thonig, rein thonig, ungemein rasch wechselnd. Gypslager.

Teniger Bad. Aus grauem Schiefer *(Bündnerschiefer)* der in Glimmerschiefer übergeht. In der Umgebung Anthracitschiefer, gneissartiger Verucano und Rötidolomit.

Tiefenkasten. *Bündnerschiefer* ist die Umgebung. Grosses Gypslager im NW.

Vals. Höchstwahrscheinlich im Bündnerschiefer.

Zuoz. Aus Rauchwacke.

I.

Gruppe von bündnerischen Mineralwasserquellen mit hohem Kohlensäuregehalt und freier Kohlensäure, genannt Säuerlinge.

Vergleicht man die chemische Zusammensetzung der einzelnen, in diese Kategorie gehörenden Quellen mit der geologischen Beschaffenheit der Umgebung, so ergiebt sich, dass diejenigen Quellen, welche Kohlensäure in erheblichen Mengen führen, *die Säuerlinge,* wie wir sie kurzweg nennen, fast ausnahmslos dem Bündnerschiefer, Mineralwässer aber, in welchen dieser Bestandteil nur in geringer Menge vorhanden ist (Beisp.: Alveneu, Bergün, Zuoz) anderem Gestein entspringen. Es liegt also der Gedanke nahe, dass die Säuerlinge ihre Hauptbestandteile, vielleicht sogar alle von dem Bündnerschiefer, diesem so leicht chemisch veränderlichen und leicht verwitternden Gestein beziehen.

Vollständige Analysen von Bündnerschiefer liegen nicht in grosser Zahl vor. Immerhin kann ich hier 3 solche anführen, aus denen man sich ganz leicht ein Bild über die chemische Beschaffenheit dieses Gesteins machen kann.

	I,	II.	III.
Kieselsäure	43,56 %	46,50 %	75,50 %
Titansäure	1,40 „	1,95 „	—
Thonerde	28,60 „	28,60 „	10,66 „
Eisenoxyd	7,68 „	14,40 „	5,69 „
Manganoxyduloxyd	—	—	0,07 „
Kalk	0,67 „	0,45 „	0,38 „
Magnesia	5,76 „	0,64 „	0,64 „
Kali	5,56 „	2,40 „	2,45 „
Natron	1,08 „	0,40 „	3,43 „
Phosphorsäure	—	—	0,06 „
Schwefelsäure	—	—	0,11 „
Kohlensäure	2,62 „	Spur	0,50 „
Kohlige Bestandt.	Spur	1,15 „	—
Wasser	3,86 „	4,90 „	1,28 „
	100,79 %	101,39 %	100,35 %

Nr. I. bezieht sich auf Bündnerschiefer aus dem Clozza Thal bei Schuls.
„ II. „ „ „ Bündnerschiefer von der Felswand unterhalb Baraigla bei Tarasp.
„ III. „ „ „ Nollaschlamm.

Bezüglich Nr. I. und II. siehe *Gümbel:* Geologisches aus dem Unterengadin, Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubündens, Jahrgang XXXI, 1886—1887.

Nr. III.: v. Planta, Analysen von Nolla-Schlamm, Jahresbericht der Naturforschenden Gesellschaft Graubündens, Jahrgang XVIII, 1873—1874.

Vergleicht man die drei Analysen miteinander, so ergiebt sich zunächst, dass der Bündner-Schiefer, wie das übrigens schon aus dem Aussehen und den Eigenschaften desselben hervorgeht, von wechselnder Zusammensetzung ist. Hauptbestandteile sind: Kieselsäure, Thonerde, Eisen; in wechselnden Mengen finden sich: Magnesia, Kali, Natron, Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk und Wasser vor. Stellt man die analytischen Ergebnisse irgend eines Säuerlings aus dem Schiefergebiete den oben citierten gegenüber, so ist ersichtlich, dass in Bezug auf qualitative Zusammensetzung beider beinahe völlige Übereinstimmung herrscht. Es wäre freilich denkbar, dass diese Übereinstimmung eine zufällige ist. Doch werden wir durch die direkte Beobachtung eines andern belehrt. Wenn wir die Gegenden, welche mutmasslich die Einsickerungsgebiete für Säuerlinge sind, näher ins Auge fassen, so können wir uns die in solchen Gebieten besonders stark auftretende Verwitterung doch nur so erklären, dass das Sickerwasser entweder aus dem Bündnerschiefer, oder aber auch anderswoher Bestandteile bezieht, durch welche es die Fähigkeit erlangt, Verbindungen, welche den Bündnerschiefer bilden, so zu zersetzen, dass sie vom Wasser aufgelöst werden können. Dass das in Wirklichkeit der Fall ist, daran kann niemand zweifeln. Die massenhaften Salzausblühungen vom Magnesium- und Eisensulfat, die da und dort aus reinem, nicht mit Gypseinlagerungen versehenen Bündnerschiefer austreten, sind unumstössliche Beweise dafür. Vom

Bündnerschiefer ist kein Bestandteil in reinem Wasser löslich; wir können uns aber überzeugen, dass Wasser, welches durch dieses Gestein sickert, ein mineralisiertes sein kann; somit muss der Lösung ein chemischer Prozess vorausgehen. Versuchen wir Ursache und Verlauf desselben festzustellen.

In erster Linie könnten wir hier an die Wirkung von Kohlensäure denken. Diese bewirkt gewisse Lösungsvorgänge, welche bei der Bildung aller Säuerlinge, wo und unter welchen Verhältnissen solche auch entstehen mögen, vorkommen.

Wie schon bemerkt, sind kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia etc. in reinem Wasser so gut wie unlöslich. Sobald aber kohlensäurehaltiges Wasser auf diese Mineralien trifft, so ist es im Stande, dieselben unter Bildung der doppeltkohlensauren Verbindungen in Lösung zu bringen. Kalk, Magnesia, Eisen und Mangan sind also nur so lange im Wasser gelöst, als eine gewisse Menge Kohlensäure in demselben zugegen ist. Wird diese dem Wasser entzogen, so scheiden sich die unlöslichen einfach kohlensauren Verbindungen aus und gehen wieder in Lösung über, sobald die Kohlensäure dem Wasser wieder zugeführt wird. Die Bedingung zur Löslichkeit mehrerer Bestandteile ist die Kohlensäure; sie ist ein Hauptbestandteil aller Säuerlinge und es ist daher in erster Linie von Interesse, der Frage der Herkunft derselben näher zu treten.

Es mögen hier in Kürze die gegenwärtigen Anschauungen darüber folgen:

Eine Anzahl von Geologen ist der Ansicht, dass die Bildung der Kohlensäure sich in sehr grossen Tiefen vollzieht, in jenen Regionen, wo das feuerflüssige Erdinnere im Erstarrungszustande sich befindet. Es soll hier nach der Anschauung einzelner das Magma, welches, wie das aus der Zusammensetzung der Eruptionsmasse von Vulkanen geschlossen werden kann, der Hauptsache nach aus Kieselsäure besteht, fortwährend auf die Kohlensäure-Verbindungen führenden Schichten einwirken und aus ihnen Kohlensäure verdrängen. — Andere schreiben die Entstehung der sog. vulkanischen Kohlensäure geheimen, unbekannten Vorgängen zu. Genug, die Thatsache ist erwiesen, dass die Exhalationsgase

der Vulkane Kohlensäure enthalten und dass somit aus dem Erdinnern Kohlensäure aufsteigen kann. Dieselbe sollte nun auch in nicht vulkanischen Gegenden da und dort durch äusserst feine Spalten in die äusseren Schichten der Erde dringen und hier in Berührung mit dem von oben eindringenden Wasser dieses sättigen und mit ihm an die Erdoberfläche gelangen.

Die Richtigkeit dieser Anschauung wird von anderer Seite*) bestritten und zwar werden folgende Gründe dagegen geltend gemacht:

Der Weg, welchen die Kohlensäure nach dieser Hypothese einschlagen sollte, ist ein ausserordentlich weiter und kaum zu verfolgender. Wir schliessen aus Temperaturbeobachtungen bei Bohrungen, aus den heissen Quellen, sowie auch aus den Ausbrüchen der Vulkane, dass die Temperatur der Erde von der Oberfläche gegen den Mittelpunkt zunimmt und zwar beträgt die Zunahme in der Ebene für circa 33 m 1° C. Bei Bohrungen in grosse Tiefe (Schladebach) hat es sich indessen gezeigt, dass die Temperaturzunahme nicht eine gleichmässige ist, dass sie vielmehr mit der Tiefe abnimmt. Das berücksichtigend und ferner auch den Umstand, dass ein Mineral unter hohem Druck einen höhern Schmelzpunkt hat, als bei geringem, muss man die mutmassliche Tiefe des Magmas, dieser halbflüssigen Masse, sehr weit, wohl über 100 km. von der Erdoberfläche entfernt rechnen. Dort wäre also die Bildungsstätte der Kohlensäure und auf diese enorme Strecke sollen Spalten, feine Risse in der Erdmasse vorhanden sein, Risse welche während Jahrhunderten ja Jahrtausenden in immer gleicher Weise der gasförmigen Kohlensäure das Aufsteigen zu den Sickerwässern gestatten: das kann man nicht verstehen, wenn man die Veränderungen, welche sich in und auf unserem Erdball vollziehen, berücksichtigt. Abgesehen davon, dass durch die Mittel, welche uns heute das Erdinnere einigermassen aufschliessen, durch den Bergbau und die Tunnelanlagen fast nirgends solche Spalten wirklich

*) Siehe: Gintel, Die Entstehung der Kohlensäure und Sauerwasser, Ztg. f. Balneologie 1897, und Czernicki, Über die Entstehung der Mineralwässer, ebend.

nachgewiesen wurden, so könnten sie doch gewiss, einmal vorhanden nur verhältnismässig kurze Zeit unverändert bestehen. Die Erfahrung lehrt uns, dass Stollen, Bohrlöcher, sobald dieselben nicht unterhalten werden, nicht sehr beständig sind; sie werden ausgefüllt, ausgekleistert. Es können sich Spalten, Hohlräume unter der Erdoberfläche bilden durch die auslaugende und mechanische Wirkung des Wassers und durch Vorgänge bei der Gebirgsbildung. Allein sie unterliegen Veränderungen, sie können sich nicht in immer gleicher Form erhalten. Da ferner die zum Aufleiten der Kohlensäure nötigen Spalten bis zum Magma reichen müssen, so ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass sie auch von innen her durch das infolge von Minderdruck in ihnen aufsteigende und darin erhärtende Magma geschlossen werden. Wir wissen, dass die Kohlensäure führenden Quellen fortdauernd wenig schwankende Mengen derselben enthalten, eine Thatsache, welche mit der erwähnten Hypothese nicht erklärt werden kann. Dazu kommt noch ein weiterer Umstand. Ist die Ansicht, dass die Kohlensäure vulkanischen Ursprungs ist, richtig, so sollte man daraus den Schluss ziehen können, dass in der Nähe von Vulkanen die Säuerlinge besonders häufig auftreten. Das trifft nun gar nicht zu. Die meisten kohlensäurehaltigen Mineralquellen, die bedeutendsten und die ältesten gehören den jüngern Formationen an und in den Gegenden, wo füher vulkanische Thätigkeit stattgefunden oder wo das jetzt noch der Fall ist, kommen nur ausnahmsweise oder auch gar keine Säuerlinge vor.

Wenn man auch die Möglichkeit des Auftretens sog. vulkanischer Kohlensäure nicht bestreiten kann, so ist es doch schwer, an die Speisung *aller* Mineralwasser durch sie zu glauben.

Eine zweite Hypothese über die Bildung von Säuerlingen stützt sich auf die Gesteinseinschlüsse bestehend aus flüssiger (komprimierter) Kohlensäure. Es ist bekannt, dass gewisse Gesteine wie Quarz, Tuffstein Kohlensäure in komprimierter Form einschliessen. Kommen nun solche Einschlüsse durch irgendwelche Vorgänge unter geringeren Druck, so können sie ihre Hülle zersprengen, wodurch sich gasförmige Kohlensäure bil-

det, die sich in allfällig vorhandenem Wasser löst. Diese Entstehungsweise von Sauerwasser ist gewiss möglich, sie ist auch nachgewiesen, aber auch sie erklärt uns nicht das Ausfliessen immer gleicher Mengen Wasser mit bedeutendem Kohlensäuregehalt. Mineralwässer, welche sich derart bilden, müssen zu verschiedenen Zeiten sehr verschieden gehaltreich sein.

Prof. Gintel*), Prag, hat eine Quelle der Kohlensäure in den Formationen der jüngern Perioden gefunden, eine einleuchtendere als die vorher angeführten und zwar in den *Torfmooren* und *Braunkohlenlagern.* Hier sind grosse Mengen organischer Substanzen angehäuft, welche durch einen chemischen Prozess langsam Kohlenstoff-reicher und Wasserstoff- und Sauerstoff-ärmer werden. Von diesen organischen Stoffen spaltet sich fortwährend ein Teil des Sauerstoffs mit Wasserstoff als Wasser, ein anderer Teil Sauerstoff mit Kohlenstoff als Kohlensäure ab, so dass ein immer kohlenstoffreicherer Rest zurückbleibt. Dieser sich allmählig aber stetig vollziehende Prozess liefert andauernd Kohlensäure, von deren Menge man sich einen Begriff machen kann, wenn man aus von *Gintel* angestellten Rechnungen ersieht, dass ein Braunkohlenflötz von 1 km² Fläche und 5 m. mittlerer Mächtigkeit in dem Zeitraum von einem Jahr 91,000 kg. Kohlensäure, somit stündlich 10,4 kg. Kohlensäure zu liefern im stande ist. Das derart entstandene Gas wird nun je nach den örtlichen Verhältnissen verschiedene Abflusswege einschlagen, jedenfalls immer denjenigen, der ihm am wenigsten Widerstand entgegenstellt. So ist es begreiflich, dass die Kohlensäure der Braunkohlenflötze bald einfach in die Luft ausströmt, bald in einiger Tiefe sich ansammelt, erhöhte Spannung erreicht und dann zur Bildung von Sauerwassern Veranlassung giebt. Als Belege für die Berechtigung seiner Auffassung führt *Gintel* die massenhaften und starken Kohlensäureexhalationen und die Menge von Säuerlingen in der Gegend von Franzensbad, die sich alle leicht auf das ausgedehnte Moorlager der sogenannten Soos bei Franzensbad zurückführen lassen, an. Die Säuerlinge von Marienbad, Karlsbad,

*) Siehe Balneolog. Ztg. 1897.

Bilin, Ems, Vichy liegen zum Teil mitten in der Braunkohlenformation (Karlsbad) oder aber in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft.

Durch jahrelang dauernde sorgfältig ausgeführte Versuche hat sodann *Gintel* den experimentellen Nachweis geleistet, dass mit dem Stadium der Braunkohle der Umwandlungsprozess und damit die Bedingung zum Entstehen der Kohlensäure noch nicht den Abschluss gefunden hat, dass im Gegenteil die Braunkohle immer neue Mengen Gas abspaltet.

Durch die Arbeiten von *Gintel* sind nicht nur wichtige Aufschlüsse über die Braunkohlenbildung errungen, sondern auch solche, die uns über Verhältnisse, wie sie da und dort bei Säuerlingen hinsichtlich der Herkunft ihrer Kohlensäure bestehen, bessere Aufklärung verschaffen, als die vorher erwähnten Hypothesen.

Zum Schlusse führe ich noch die Ansicht über die Ursache des Vorkommens von Kohlensäure im Bündner Schiefergebiet an. *Gümbel* hat in der schon citierten Arbeit die Ansicht verfochten, dass die Kohlensäure des Unterengadins, speziell der Gegend von Schuls-Tarasp, wie in so vielen andern namentlich vulkanischen Gegenden der Erde der grösseren Tiefe entstamme und hier unbekannten Prozessen ihre Entstehung verdanke. Eine andere diese Frage betreffende Meinungsäusserung existiert meines Wissens nicht.

Die vulkanische Kohlensäure also wäre nach Gümbel im Unterengadin und so gewiss auch anderwärts im Kanton Graubünden das das Gestein zersetzende Agens, welches die Hauptbedingung zur Bildung des Sauerwassers ist. Die Gründe, welche im Allgemeinen gegen diese Auffassung sprechen, habe ich weiter oben angeführt. Sie gelten meiner Ansicht nach im Speziellen für die uns hier interessierenden Gegenden und sie veranlassen mich, hier der Ansicht Gümbels entgegenzutreten. Es ist nicht leicht verständlich, wie man für eine Gegend, wo vulkanische Aeusserungen nicht mehr wahrnehmbar sind, als in allen andern nicht vulkanischen Gegenden, wo nicht nur im Unterengadin, sondern nachweisbar im ganzen Gebiete des Bündnerschiefers da und

dort Säuerlinge und Kohlensäureexhalationen vorkommen, annehmen kann, dass die Kohlensäure dort vulkanischen Ursprungs sei. Da müssten ja im ganzen Gebiete des Bündnerschiefers eine Menge solcher Risse und Spalten hinunterführen in enorme Tiefe und keine je von oben oder unten ausgefüllt werden.

Für seine Behauptung macht Gümbel zwei Gründe geltend: Die Menge der im Quellengebiet Schuls-Tarasp zu Tage tretenden Kohlensäure ist so erheblich, dass sie durch einen im Gestein verlaufenden chemischen Prozess *nicht* geliefert werden kann. Ferner ist das Auftreten von Kohlensäure nur auf Tarasp-Schuls beschränkt. Wäre also die Ursache für die Entstehung dieses Gases im Bündnerschiefer zu suchen, dann müssten überall, wo dieser auftritt, Kohlensäureexhalationen wahrnehmbar sein.

Den ersten Grund werde ich weiter unten zu widerlegen suchen. Das nachher Folgende muss auf einem Irrtum beruhen. Im Gegenteil sind sowohl Säuerlinge wie auch Kohlensäureausströmungen in Gegenden mit Bündnerschiefer da und dort wahrnehmbar, wenn auch nicht in dem Masse, wie in Schuls, wo die Bedingungen für die Bildung und Aufspeicherung von Kohlensäure auffällig günstige sein müssen. Ob übrigens letztere als Gas oder in Form ihrer wässerigen Lösung der Erde entspringt, das hängt von lokalen Schichtungsverhältnissen ab, ist aber für die Frage nach der Herkunft derselben ohne jeden Belang. Es ist absolut unnötig, für jedes dieser beiden Vorkommnisse eine besondere Ursache zu suchen, sie können ja beide dem gleichen Vorgange ihr Dasein verdanken. Gerade die schon erwähnte Thatsache, dass eine auffällig grosse Zahl von Säuerlingen im *ganzen* Schiefergebirge Graubündens zerstreut entspringt, spricht gegen *Gümbels* Behauptung.

Aus schon angeführten Gründen ist es unmöglich, die Kohlensäure aus Gesteinsausschlüssen mit comprimitierter Kohlensäure herzuleiten.

Die *Gintel'sche* Annahme der Entstehungsweise von Säuerlingen endlich, durch welche sie in genetischen Zusammenhang mit dem Reifungsprozess der Moor- und Braun-

kohlenlager gebracht werden, habe ich wegen ihrer Wichtigkeit und weil sie vielfach zweifellos zutrifft, ausführlicher besprochen. Sie kann aber unmöglich der Bildung der Sauerwasser im Bündner-Schiefergebiet zugrunde gelegt werden. Es fehlen hier eben die Hauptbedingungen: die Anhäufung von verwesenden organischen Substanzen, die grossen und häufig auftretenden Torfmoore, die Braunkohlenlager, von denen die erstern nur selten und in geringer Grösse und die letztern gar nicht nachgewiesen sind. —

Nun verwittern gewisse Gegenden des Bündnerschiefergebirgs und zwar gerade solche, in welchen Sauerquellen entspringen, oberflächlich auffallend stark und eigenartig. Diese Art der Verwitterung kann *unmöglich durch Einwirkung aufsteigender Kohlensäure erklärt werden.* Schon früher hat man sie auf den Pyrit zurückgeführt und im folgenden möchte ich nachweisen, dass sie es gerade ist, welche als Hauptbedingung zur Entstehung von Säuerlingen anzusehen ist.

Der Bündnerschiefer enthält immer, oft in grösserer, oft aber auch in geringerer Menge eingesprengt meistens nur kleine Krystalle von Pyrit, Schwefelkies. Dieses Mineral ist oxydationsfähig, d. h. es kann Sauerstoff binden. Bei diesem Vorgang vollzieht sich eine Spaltung, so dass Produkte wie Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) und freie Schwefelsäure entstehen können. Die Endergebnisse der Oxydation von Pyrit sind einerseits Eisenhydroxyd oder Eisenoxyd (Götit oder Haematit) und anderseits freie Schwefelsäure. Der Luftsauerstoff noch viel mehr aber der im Tagwasser immer gelöste Sauerstoff kann diese Oxydation bewirken; dadurch wird natürlich der Zusammenhang zwischen den Mineralbestandteilen des Bündnerschiefers gelockert; er verwittert. Dieser Vorgang kann allerdings nur an der Oberfläche des Gesteins sich vollziehen, aber dessen ungeachtet, bei der zerklüfteten Beschaffenheit desselben, in ganz verschiedenen Tiefen. Er bedarf des Sauerstoffes, welcher auf die Weise dem eindringenden Wasser entzogen wird, so dass im Innern des Gesteins freilich der Pyrit ganz unverändert bleibt.

Das Wasser kann also in Berührung mit den Pyriten des Bündnerschiefers seinen Sauerstoff in Schwefelsäure um-

setzen und wenn auch deren Menge an einer Stelle nicht gross ist, so hat das Wasser dadurch dennoch die Fähigkeit erlangt, unlösliche Mineralien in lösliche umzusetzen. Dass diese Oxydation wirklich stattfindet, dafür spricht *ganz entschieden* das Aussehen oberflächlicher Gesteinsschichten. Hier ist nirgends mehr Pyrit sichtbar. An dessen Stelle ist Eisenoxyd getreten. Der gesamte Schwefel ist somit abgespalten worden und kann eben nur in Form von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen in das Sickerwasser übergegangen und mit diesem der Tiefe zugeführt worden sein.

Die einzelnen Bestandteile des Bündnerschiefers wechseln in ihren Mengenverhältnissen ganz ausserordentlich, so dass allerdings der weitere chemische Prozess von der lokalen Beschaffenheit des Gesteins abhängen wird, und wir ihn hier nur ganz im Allgemeinen behandeln können. Am meisten widerstandsfähig sind kieselsaure Thonerde und kieselsaure Magnesia. Diese 2 Verbindungen werden daher nur in geringerem Masse angegriffen und, weil die Thonerde sich fast ausschliesslich als kieselsaure Verbindung vorfindet, so wird sie nur in Spuren in das Wasser übergehen, was ja mit den Analysenresultaten bündnerischer Mineralquellen in vollster Uebereinstimmung steht. Was der Schiefer an Kalium und Natriumsilikat enthält, das kann je nach den lokalen Verhältnissen leichter in die entsprechenden Sulfate übergeführt werden; es wird das immerhin nur geringe Mengen dieser Stoffe betreffen. So können also auch Kalium und Natrium und Kieselsäure aus dem Bündnerschiefer in das Wasser gelangen. Nun sind im Bündnerschiefer kohlensaure Verbindungen, besonders des Magnesiums, in sehr verschiedener Menge des Calciums und Eisens und Mangans vorhanden; besonders darauf wird die Schwefelsäure einwirken, sie in leicht lösliche schwefelsaure Salze überführen, *wobei freie Kohlensäure entsteht,* welche natürlich vom Wasser aufgenommen wird. Ein aus Bündnerschiefer ablaufendes Wasser kann daher folgende Jonen enthalten:

$$Ca,\ Mg,\ Al,\ Fe,\ K,\ Na,\ SO_4,\ CO_3,\ SiO_3$$

und zwar in Berücksichtigung der abweichenden Zusammensetzung des Bündnerschiefers verschiedener Oertlichkeiten

bald mehr bald weniger des einen oder andern Bestandteils. Ich sage, „das vom Bündnerschiefer ablaufende Wasser“, denn ein Mineralwasser wird dasselbe nur ausnahmsweise sein. Als Beispiel eines Wassers, das mit wenig anderem Gestein als mit Bündnerschiefer zusammenkommt, betrachte ich die Quelle von *Serneus*. (Siehe Tabelle und geologische Notizen.) Sie hat geringen Gesamtmineralgehalt. Unter den Anionen sind Schwefelsäure und Kohlensäure die beiden hervorragenden, wie das nach der obigen Ausführung auch zusammentreffen muss. Im Quelllauf des Serneuser Wassers entwickelt sich irgendwo Schwefelwasserstoff, und einzig wegen dieses Gases kann die Quelle als Mineralwasser angesprochen werden.

Es ist eine ganz irrige Ansicht, wenn man dem Bünderschiefer allein auch die Lieferung der gehaltreichen Säuerlinge Graubündens zuschreiben will. Denn einmal ist der Gehalt der Bündnerschiefer an Natrium, Kalium, Calcium, Chlor etc. *viel* zu gering und zweitens sind alle Elemente im Bündnerschiefer zu direkt unlöslichen und meistens schwer in lösliche umsetzbaren Verbindungen kombiniert, so dass nie grosse Mengen davon in das Wasser gelangen können. Der Bünderschiefer *allein* ist daher nur ausnahmsweise im Stande, Mineralwässer zu liefern und dann nur solche mit geringem Mineralgehalt und geringer Kohlensäuremenge und so erklärt sich ganz leicht, dass nicht überall im Gebiete desselben Säuerlinge auftreten, dass diese vielmehr nur dann gebildet werden, wenn noch andere Bedingungen erfüllt sind. Aber *eine* wichtige Bedingung, ein zum Entstehen von Mineralwasser unerlässliches Material liefert der Bündnerschiefer doch und das ist die freie Schwefelsäure, indessen auch diese wieder je nach dem Pyritgehalt in verschiedener Quantität.

Soll sich ein *gehaltreiches Mineralwasser* bilden, dann muss die Schwefelsäure *mit einem weit kohlensäurereichern Material* in Kontakt kommen, als es der Bündnerschiefer im Allgemeinen ist und die Einwirkung auf dasselbe muss *in gewisser Tiefe* stattfinden können. Diese letztere Bedingung lässt sich auf die Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser zurückführen und durch folgende Betrachtung des

Genauern herleiten. Das Wasser hat die Fähigkeit unter gewöhnlichem Druck von 1 Atmosphäre 1 Volumen Kohlensäure zu lösen, d. h. ein Liter Wasser kann höchstens einen Liter Kohlensäure aufnehmen. Kommt Wasser unter grösseren Druck, so löst es fast proportional demselben mehr. Wasser, das beispielsweise unter 5 atm. Druck (unter einer Wassersäule von 50 m Höhe) steht, kann somit 5, unter 20 atm. 20 Liter gasförmige Kohlensäure pro Ltr. gelöst enthalten. Vollzieht sich also die erwähnte Umsetzung der kohlensauren Verbindungen im Gestein oberflächlich, so kann das Wasser nur sehr wenig Kohlensäure absorbieren und ein anderer Teil derselben entweicht als gasförmiges Produkt. Geschieht sie aber in grösserer Tiefe und derart, dass die entwickelte Kohlensäure nicht einfach einen ungezwungenen Ausweg findet, dann sind die Bedingungen zur Bildung der dem Bündnerschiefer so charakteristischen Sauerwasser gegeben.

Wenn somit, was ja im zerklüfteten Gebiete der Bündnerschiefer ganz leicht möglich sein kann, die pyritschwefelsäurehaltigen Tagwässer, ohne dass sie vorher Gelegenheit hatten, ihre Schwefelsäure ganz zu verbrauchen (und das wird im thonigen und sandigen Schiefer fast immer der Fall sein) in einige Tiefe fliessen und hier mit Kalk, Dolomit oder sonstwie stark karbonathaltigem Gestein in Berührung kommen, so wird hier Kohlensäure in erheblicher Menge erzeugt. Ist nun ferner die Bildungstätte des Gases so beschaffen, das dieses nicht ohne Widerstand nach oben ausfliessen kann, ist sie also bedeckt mit einer thonigen und somit undurchlässigen Schicht, so muss die Kohlensäure entsprechend der Produktion eine höhere Spannung erreichen, für welche wiederum das Wasser sich sättigt und die Bildung eines Säuerlings beginnt: Die unlöslichen Salze wie kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia etc. verwandeln sich dabei in Sulfate, wobei freie Kohlensäure entsteht; diese wirkt auf weitere Mengen Calcit und Dolomit ein und führt diese in doppeltkohlensaure und daher lösliche Verbindungen über. Zu der Wirkung freier Kohlensäure und Schwefelsäure kommt selbstverständlicher Weise noch die rein mechanische Lösung von Salzen.

Aus diesen zur Bildung eines Sauerwassers nötigen Bedingungen geht die Thatsache leicht hervor, dass Bündnerschiefer nur stellenweise und dann auf verschiedene Arten Mineralwasser erzeugt.

Der Pyrit tritt eben mehr oder weniger häufig auf, somit wird das Tagwasser bald reicher, bald ärmer an Schwefelsäure. Diese wiederum trifft auf ihrem Wege bald auf kohlensaure Salze, welche ganz leicht in schwefelsaure verwandelt werden können, bald nur auf kieselsaure Verbindungen, welche schwieriger umsetzbar sind. Oft ist der chemische Prozess mit der Wirkung der Schwefelsäure beendigt (bei Einwirkung auf Silicate) bald hat er die Bildung von Kohlensäure zur Folge, welch letztere ihrerseits wieder die Lösung von Karbonaten wie Calcit und Dolomit zur Folge hat.

Zum Verständniss der Vorgänge, welche sich im weiteren Verlaufe abspielen, muss hier noch ein Wort über die Kohlensäure gesagt werden. Sie befindet sich, wie leicht aus Vorgehendem gefolgert werden kann, im Wasser zum Teil gebunden und zwar zu einfach kohlensauren und doppelt kohlensauren Salzen und zum Teil frei. Beide Einzelmengen richten sich nach dem Druck, welcher auf dem Wasser lastet. Kommt somit ein Wasser aus sehr grosser Tiefe, wo es infolge höhern Druckes die Fähigkeit hatte, eine gewisse Menge Kohlensäure und kohlensaurer Salze zu lösen, an die Oberfläche, so kann es entsprechend dem hier herrschenden Drucke von einer Atmosphäre nur noch 1 Vol freies Kohlensäuregas enthalten. Es entweicht daher je nach Umständen beim Ueberlauf oder schon während des Aufstieges der Quelle die ursprünglich gelöste Menge des Gases bis auf 1 Volumen. Im erstern Falle sprudeln die Quellen, im andern Falle muss eben das Ausströmen der Kohlensäure im Quellgebiete stattfinden, wie das vielfach, beispielsweise im Passugg in ziemlich weitem Umkreis um die Quellen wahrnehmbar ist.

Nun entweicht aber nicht nur freie, sondern auch sog. halbgebundene Kohlensäure. Die Folge davon ist, dass sich eine equivalente Menge von solchen Salzen ausscheiden muss,

für deren Lösung die Kohlensäure die Bedingung war, das sind kohlensaurer Kalk, Magnesia, Eisenoxydul und Manganoxydul. Damit ist erklärt, dass alle bündnerischen Sauerwässer am Quellüberlauf Absätze, Sinter bilden, welche hauptsächlich aus den erwähnten Verbindungen bestehen. Das Eisen, welches in solchen Wassern gelöst ist, kann schon durch Zutritt von Sauerstoff in das unlösliche Eisenhydroxyd übergeführt werden. Auch dieses scheidet sich daher aus, sobald als der Säuerling mit Luft in Berührung kommt und das ist meistens beim Quellenmund der Fall. Das Eisenhydroxyd ist rotbraun und wird daher in der Regel zum Verräter noch unbekannter Säuerlinge, welche wohl auch dieser gefärbten Ausscheidungen wegen als Kupferwasser bezeichnet werden.

Es ergiebt sich des weiteren die Thatsache, dass alle Säuerlinge nach dem Ausfliessen aus dem Felsen nicht mehr als 1 Volumen freier Kohlensäure enthalten können, während irrtümlicherweise vielfach angenommen wird, dass zwischen dem Gehalt an freier Kohlensäure verschiedener Sauerwasser des Kantons ein grosser Unterschied bestehe. Die in den Analysen gefundenen Unterschiede lassen sich auf die Quelleinrichtungen zurückführen. Wird beispielsweise ein Säuerling durch eine Saugpumpe angezogen, so ist ja begreiflich, dass er infolge Minderdrucks erheblich mehr Kohlensäure verlieren muss, als beim Auslaufen aus Felsen.

Nach diesen Erörterungen möchte ich den Vorgang der Bildung der Kohlensäure und der Säuerlinge, wie ich mir denselben vorstelle, kurz wiederholen und begründen.

Es ist eine erwiesene und von keiner Seite bestrittene Thatsache, dass der *Pyrit*, eine Verbindung von Eisen und Schwefel, in Eisenoxyd bez. -hydroxyd übergehen kann und dabei Schwefelsäure abspaltet. Pyrit findet sich im Bündnerschiefer in Form von kleinen Krystallen eingesprengt. Durch Beobachtungen überzeugen wir uns, dass derselbe oberflächlich, überhaupt da, wo er mit Sauerstoffhaltigem Tagwasser zusammenkommen kann, in Eisenoxyd übergeht, wobei Schwefelsäure entstehen kann. Sauerstoff führendes Sickerwasser besorgt diesen Prozess; Schwefelsäure lösst sich in Wasser, somit ist sicher festgestellt, *dass Wasser, welches aus pyrit-*

haltigem Bündnerschiefer abläuft, Schwefelsäure enthalten muss. Von allen Bestandteilen des Bündnerschiefers und der ihn begleitenden Gesteine, sind die kohlensauren Salze diejenigen, welche der Einwirkung von Säure weitaus den geringsten Widerstand entgegensetzen. Es ist daher anzunehmen, dass die Schwefelsäure enthaltenden Sickerwässer wenn möglich aus kohlensauren Salzen Kohlensäure befreien. Kalk und Dolomit finden sich sehr häufig im Bündnerschiefergebiet oder als nächstältere Stufe *unter* demselben. Da beides kohlensaure Salze sind, so wird die Schwefelsäure aus ihnen Kohlensäure entwickeln. Durch die analystischen Untersuchungen (siehe Tabelle) ist erwiesen, dass Calcium und Magnesium als Jonen sich in *jedem* Mineralwasser des Bündnerschiefers ohne Ausnahme vorfinden. Sind nun die lokalen Lagerungsverhältnisse einer Aufspeicherung des Kohlensäuregases günstig, liegen die Karbonate nicht beinahe oberflächlich, sind sie von undurchlässigen Schichten bedeckt, so ist die Entstehung grösserer Mengen von Kohlensäure und damit vielfach die eines Säuerlings gesichert.

Die hiezu nötigen undurchlässigen Schichten bilden sich ebenfalls durch Schwefelsäurewirkung auf Bündnerschiefer. Die Ursache der starken Verwitterung im Bündnerschiefergebiet ist nicht nur die Oxydation des Pyrites, sondern auch die Wirkung von Schwefelsäure. Letztere besonders ist es, welche zur Bildung der Säuerlinge durch ihre Einwirkung auf die Gesteine die Veranlassung giebt. Der Natron- und Kaligehalt eines Mineralwassers ist nur dann auf den Bündnerschiefer zurückführbar, wenn diese Substanzen in geringer Menge auftreten (Beispiele: Suotsass, Wy, Bernhardin etc.). Die Verschiedenheit der Mineralwasser kommt von der verschiedenen Zusammensetzung des Bündnerschiefers, namentlich auch von verschiedenem Pyritgehalt, und von der verschiedenen Art der ihn begleitenden Gesteine her.

Im Vorhergehenden haben wir den Prozess der Entstehung der Kohlensäure als solchen erläutert, welcher mit der direkten Beobachtung, dass der Pyrit des Bünderschiefers überall oberflächlich in Eisenoxyd übergeht, in *vollem* Einklang steht. Versuchen wir nun im Nachfolgenden den Nach-

weis zu erbringen, dass durch ihn unter Umständen ganz erhebliche Mengen Kohlensäure entstehen können, solche Mengen, wie sie in Mineralwässern thatsächlicher Weise nachgewiesen sind.

Man könnte sich freilich zunächst sagen, wenn Kohlensäure sich auf Schwefelsäure zurückführen lässt, dann müssen alle bündnerischen Säuerlinge grössere, vielleicht sogar der Kohlensäure proportionale Mengen gebundene Schwefelsäure enthalten. Das ist indessen unmöglich. Wie schon oben angedeutet, löst das Wasser Schwefelsäureverbindungen, beispielsweise den Gyps, direkt auf und je nachdem es mehr oder weniger Gelegenheit hat, mit so zusammengesetzten Mineralien in Berührung zu kommen, kann es auch mehr oder weniger davon lösen. Daher ist leicht ersichtlich, dass Wasser Schwefelsäure enthalten kann, die nicht von Pyrit herrührt. Es kann anderseits auch Wasser mit Kohlensäure in Berührung kommen, die aus Hohlräumen aufsteigt, mit anderen Worten, es braucht sich die Einwirkung von Schwefelsäure auf Karbonate *nicht* in jedem Wasser zu vollziehen. In dieser Richtung ist kein auch einigermassen sicheres Beweismaterial für unsere Behauptung zu erbringen.

Dieses finden wir aber im Pyritvorkommnis. Leider giebt uns hierüber die Litteratur keinen verwendbaren Aufschluss. Nach den früher citierten Analysen von *Gümbel* und *von Planta* befindet sich der Eisengehalt des Bündnerschiefers zwischen 6 und 14 Prozent. Von diesem wird aber auch in unverwittertem Bündnerschiefer kaum alles als Pyrit vorkommen. Andere Angaben stehen nicht zur Verfügung.

Von Herrn Prof. *Tarnuzzer* sind mir Bündnerschieferproben zur Verfügung gestellt worden, welche bezüglich ihres Pyritgehaltes nicht ausgewählt sind. Herr Prof. Dr. *Tarnuzzer* versicherte, dass weit pyritreicheres Material angetroffen werde.

Diese Mineralien habe ich fein pulverisiert, gewogen und in die Thoulet'sche Lösung (Quecksilberkaliumjodidlösung vom spez. Gew. = 3,19) eingetragen, wobei sich dann der Pyrit, der ein spez. Gewicht von 5 besitzt, am Boden niederschlug, während die übrigen leichteren Bestandteile in

der schweren Flüssigkeit nicht untersinken konnten. Auf diese Weise bestimmte ich den Pyritgehalt mehrerer Stücke. Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchungen werde ich an anderer Stelle berichten. Es genügt hier, dass ich sagen kann, dass Bündnerschiefer sehr verschiedenen Pyritgehalt aufweist, dass aber Stücke mit einem Pyritgehalt von 1 Prozent keine Seltenheit sind. Sehen wir nun zu, ob ein Gestein mit durchschnittlichem Pyritgehalt von 1 Prozent im stande ist, die Kohlensäure von einem bestimmten Mineralwasser auf lange Zeit hinaus zu liefern und wie gross alsdann die Verwitterungsschichte beziehungsweise der Abtrag sein müsste. Als Beispiel zu der folgenden Rechnung, deren Ergebnisse nur als annähernde aufzufassen sind, wähle ich das Quellengebiet von Schuls-Tarasp, also diejenige Gegend, die weitaus die grösste Anzahl von Säuerlingen erzeugt.

Gümbel rechnet in der schon zitierten Arbeit die zu Tage geförderte Kohlensäure der vereinigten Lucius- und Emeritaquelle von Tarasp bei einer Wassermenge = 1,3 Minutenliter mit 7 gr Gesamtkohlensäure pro Liter zu 300,000 cm^3 Gas pro Stunde. Nimmt man mit *Gümbel* 20 solcher Ergüsse in der Umgebung an, so erhält man die enorme Menge von 6 Millionen cm^3 pro Stunde.

In einer Stunde beträgt also die zu Tage geförderte Kohlensäure 6,000,000 cm^3 = 6000 Liter = circa 12 kg. 12 kg Kohlensäure werden geliefert von der Schwefelsäure von 16 kg Pyrit, somit durch die vollständige Verwitterung von 1600 kg Bündnerschiefer mit 1 Prozent Pyrit. 1600 kg Bündnerschiefer sind bei einem spezifischen Gewicht von 2,7 = 0,592 m^3. Das ist eine Schicht von 1 m^2 Grundfläche und 0,592 m Höhe, somit eine Schicht von 1 km^2 Grundfläche und 0,000592 mm Höhe oder eine Schicht von 100 km^2 Grundfläche und 0,00000592 mm Höhe.

Die Verwitterungsschicht von einer Fläche von 10 km Länge und 10 km Breite müsste somit 0,00000592 mm Höhe betragen, um die Kohlensäure von 1 Stunde somit 0,05 mm um diejenige für ein Jahr in oben bezeichnetem Quellgebiete zu liefern.

Zu diesem Resultat ist noch zu bemerken: 1) dass da-

bei die Gesamtkohlensäure der *Quellen Lucius und Emerita von Tarasp* als Ausgangspunkt gewählt ist, von demjenigen 2 Quellen also, welche (siehe ihre Zusammensetzung) weitaus die meiste Kohlensäure (circa 7 gr in 1 Liter) von allen Bündner Säuerlingen mit sich führen, während andere, besonders was gebundene Kohlensäure anbetrifft, bedeutend hinter den 2 von Tarasp zurückbleiben. 2) Dass die *Gesamtkohlensäure* und nicht nur die *freie und halb gebundene* in Rechnung gezogen wurde, während die ganz gebundene, die immer bis ungefähr die Hälfte der ganzen Menge ausmacht, ja nicht von der Pyritschwefelsäure geliefert werden muss, sondern schon in den betreffenden Mineralien vorhanden ist und in das Wasser ohne weiteres übergehen kann.

Die Fläche von 100 km² mag gross erscheinen. Allein das ist eine ebene Fläche. Im Gebirge, wo ja die Oberfläche des Gesteins und speziell der Bündnerschiefer so unregelmässig und vielfach zerklüftet ist, wird sich gewiss eine Flächeneinwirkung von sauerstoffhaltigem Tagwasser von der berechneten Grösse auf ein kleines Gebiet beschränken können. Die hier in Betracht gezogenen Quellen sind übrigens sämtlich weit auseinander gelegen.

Nun kann die Schwefelsäure zweifellos auch andere chemische Umsetzungen bewirken, durch welche keine freie Kohlensäure entsteht, sie kann beispielsweise Silikate zersetzen. Allein wir gehen gewiss nicht fehl, wenn wir voraussetzen, dass der grösste Teil der Schwefelsäure auf Kohlensäureverbindungen einwirkt und zwar aus dem einfachen Grunde, weil unter allen möglichen Umsetzungen dies die leichteste ist.

In Berücksichtigung obiger die Rechnung ungünstig beeinflussenden Umstände darf man annehmen, dass die durch eine 0,05 mm hohe Schicht jährlich gelieferte Kohlensäuremenge noch grösser sein kann, dass ferner nur für die Lieferung der Kohlensäure und Mineralquellen des Unterengadins eine erheblich kleinere Vewitterungsschicht schon ausreichen würde.

Untersuchen wir jetzt die Frage, ob ein jährlicher Abtrag im Gebirge von 0,05 mm im Bereiche der Möglichkeit

liegt. Nach *A. Heim:* „Ueber die Verwitterung im Gebirge“ beträgt die mutmassliche Verwitterungsschichte im Flussgebiet des Reuss circa 0,25 mm, während sie im gesamten Pogebiete zu 0,28 mm pro Jahr berechnet wird.

An diesen Vergleichszahlen ersieht man, dass die Ablation von 0,05 mm eine verhältnismässig geringe genannt werden kann, daß sie jedenfalls durchaus nicht die Grenzen der Möglichkeit überschreitet, um so weniger, als es sich hiebei um Verwitterung von Bündnerschiefer handelt.

Aus dem Gesagten folgt, dass sich auch die *Menge* der Kohlensäure ganz ungezwungen aus dem Pyritvorkommnis herleiten lässt. Ein Spaziergang über das uns zunächst liegende Quellengebiet von Passugg, belehrt uns, dass die Hänge dort furchtbar verwittert, teilweise in feinen Mulm vollständig aufgelöst sind und das ganze Gebiet oberhalb der Säuerlinge sich fortwährend derart verändert, dass die Wirkung des gefrierenden Wassers zur Erklärung der Verwitterung nicht mehr ausreicht. Hier muss schon noch eine chemische Umsetzung, eben die Oxydation des Pyrites und die Wirkung freier Schwefelsäure mithelfen, um den Zerfall des Felsens in der Weise, wie er sichtbar ist, zu bewirken. Hier liegt ein typisches klar zu Tage liegendes Beispiel der Entstehung eines Säuerlings unter Mitwirkung des Bündnerschiefers vor. Solcher giebt es mehr, nur liegen sie unter Umständen weniger zugänglich.

Die Behauptung, es sei die Kohlensäure vulkanischen Ursprungs, sollte doch durch irgend welche andere vulkanische Vorgänge wie Erdbeben, gestützt werden. Das ist aber keineswegs der Fall. Nicht dass im Gebiete des Bündnerschiefers keine Erdstösse nachgewiesen wären; so viel mir aber bekannt, sind dieselben andern Ursprungs. Und wenn gerade in der Gegend von Schuls mehr Erdbewegungen und Stösse als anderswo beobachtet werden, so ist das sicherlich der aushöhlenden Wirkung des Wassers zuzuschreiben, welches im Laufe von Jahrhunderten enorme Mengen fester Substanzen zu Tage fördert und dadurch im tiefer liegenden Gebiete notwendiger Weise Hohlräume schaffen muss.

Zum Schlusse kommt noch ein wesentlicher Umstand hinzu, der für die beschriebene Bildung der Kohlensäure im Bündnerschiefergebiet spricht. Seit Jahren untersuche ich Wasser, sei es zur Begutachtung bezüglich Verwendbarkeit als Trinkwasser, sei es zur genaueren Orientierung über ihren Mineralgehalt. Es finden sich unter der grossen Zahl untersuchter Wasser *alle möglichen Abstufungen vom starken Säuerling mit grossem Karbonatgehalt bis zum gewöhnlichen Trinkwasser.* Aus welcher Gegend die Wasserproben immer stammen mögen, wenn sie sich aus Bündnerschiefer herleiten lassen, so enthalten sie die ganz typischen Jonen, welche ich Seite 16 anführte und mehr Karbonate und mehr Kohlensäure als aus andern Gesteinen fliessende. Ich kann mir nun nicht vorstellen, wie die aus dem Erdinnern aufsteigende Kohlensäure diese Mittelstufen zwischen dem entschiedenen Säuerling und dem Süsswasser zu stande bringen soll. Ich möchte diese Thatsache viel eher auf den Verwitterungsprozess des Pyrites zurückführen, dessen Verlauf für die Entstehung der Kohlensäure bald mehr bald weniger günstig sich gestalten kann, und dies um so eher, als, wie ans den Temperaturen (siehe diese) geschlossen werden darf, auch *die Säuerlinge sich nicht in grosser Tiefe bilden.* Man kann mit Leichtigkeit viele Beispiele dafür finden, dass die Süsswasser und Mineralwasser einer und derselben Gegend die gleiche Temperatur aufweisen, also aus gleicher Tiefe kommen. Dieser Umstand lässt sich mit der Kohlensäure unbekannter Herkunft, welche von unten her zu den Quellen tritt, kaum erklären, wohl aber mit dem Nachweis, dass dieselben verschiedenartige Schichten durchfliessen. Wie der Salzgehalt, so stammt eben auch der Kohlensäuregehalt vom durchflossenen Gestein her.

Über die Aufnahme weiterer in den bündnerischen Quellen nachgewiesener Mineralbestandteile, kann ich mich nach dem Gesagten kurz fassen.

Der Bündnerschiefer ist durchsetzt mit *Gypslagern,* mit schwachen *Kochsalzablagerungen* und den diese begleiten den *sogenannten Abraumsalzen* [Kaliumsulfat, Kaliumchlorid — (bromid — jodid) Magnesiumchlorid — sulfat]. Alle diese Sub-

stanzen sind im Wasser leicht löslich und gehen daher ohne weitere Umsetzungen in dasselbe über.

Im Schiefer sind ferner nachgewiesen: Spuren von Lithium-, Strontium- und Baryumsalzen, von Apatit und Turmalin. Darf man das Sickerwasser als schwefelsäurehaltig annehmen, dann ist auch ohne weiteres erklärlich, woher Lithium, Strontium, Baryum, Borsäure und Phosphorsäure, diese seltener und nur in geringer Menge auftretenden Bestandteile der Mineralwässer kommen können.

An dieser Stelle möchte ich übrigens darauf hinweisen, dass ein und derselbe Bestandteil auf verschiedene Art in das Wasser gelangen kann. Magnesium kann bespielsweise aus seiner kohlensauren Verbindung durch Schwefelsäure oder Kohlensäure in lösliches Sulfat beziehungsweise lösliches Bicarbonat umgesetzt werden, kann in einem andern Falle durch schon im Wasser vorhandenes Sulfat nach vorhergegangener Wechselzersetzung aus Dolomit ausgewaschen werden, kann endlich auch durch mechanische Lösung seines Chlorids oder Sulfates direkt vom Wasser aufgenommen werden.

Im Vorhergehenden habe ich meine Ansicht über die Herkunft der Kohlensäure und die Bildung der Sauerwasser auf dem bündner Gebiet dargelegt und ich glaube, sie den Hypothesen von *Gümbel* mit voller Berechtigung gegenüberstellen zu dürfen. Ich denke indessen vorläufig nicht daran, dieselbe jetzt schon als eine feste für alle Bündnersäuerlinge ohne Ausnahme geltende Thatsache aufzustellen, da hiezu noch mehr Beweismaterial nötig ist und behalte mir daher vor, durch spätere Untersuchungen noch weitere Belege für die Richtigkeit meiner Anschauungen zu liefern.

II. und III.

Gypswasser ohne und mit Schwefelwasserstoff.

Über die Bildung dieser Spezies von Mineralwasser habe ich nur noch Weniges beizufügen. Diesen Quellen fehlt eine grössere Menge von Kohlensäure und freie Schwefelsäure

und damit ist ihre Wirkung hauptsächlich auf die Aufnahme von löslichen Substanzen beschränkt. Sie haben in ihrem Quelllauf, wie schon aus der geolog. Übersicht hervorgeht, Gelegenheit, Gypslager zu durchstreichen und sättigen sich dann mit diesem Salz. Dass sie in geringer Menge die auf Bündnerschiefer zurückführbaren Jonen enthalten, wird nach dem Früheren nichts Auffälliges sein.

Über die Herkunft des Schwefelwasserstoffs existiert eine Hypothese zufolge der auch dieses Gas aus dem feuerflüssigen Erdinnern aufsteigen sollte; sie ist, wie ich glaube, vollständig widerlegt. Das Gas bildet sich vielmehr in jedem Wasser, welches Schwefelsäure enthält sobald dasselbe organische Substanzen aufnehmen kann. Diese Stoffe bedürfen zur Fäulnis des Sauerstoffs und wenn sie diesen nicht in freiem Zustande vorfinden, so entziehen sie ihn der vorhandenen Schwefelsäure und verwandeln diese dadurch in Schwefelwasserstoff.

Die Bedingungen zum Entstehen eines Schwefelwassers sind somit das Vorhandensein von Schwefelsäure (Sulfaten) und organischen Substanzen. Sie sind zweifellos in den bündnerischen Schwefelwässern vorhanden und wir haben daher keinen Grund nach einer andern Quelle für den Schwefelwasserstoff zu suchen.

Anhang.

Zusammenstellung der in Jonen ausgedrückten Ergebnisse der wichtigeren Mineralquellen des Kantons Graubünden.

Die Mineralquellen sind, wie das aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, Lösungen von Salzgemischen. Bis in die letzten Jahre war man nun im Unklaren über den Zustand von Salzen in Lösungen und die Folge davon war, dass in der Ausdrucksweise der Untersuchungsergebnisse von Mineralwässern eine Ungewissheit existierte. Der Analytiker erhält durch seine Untersuchungen nicht auf direktem Wege diejenigen Resultate, welche er in seinem Gutachten anführt. Er gelangt vielmehr zu den Endergebnissen erst durch stöchiometrische Umrechnungen. Ersehen wir also aus den Untersuchungsresultaten eines Mineralwassers, dass dieses schwefelsaure Magnesia enthält, so ist nicht etwa diese Verbindung aus dem Wasser ausgeschieden und gewogen worden. Die dafür angegebene Zahl ist also keine durch die Untersuchung direkt erhaltene, sondern eine berechnete. Die Bestimmung eines bestimmten Elementes in einer Lösung, im Mineralwasser, gründet sich meistenteils darauf, dass dasselbe in eine feste unlösliche Verbindung übergeführt wird. Dadurch ist es alsdann möglich, diese durch Filtration und Auswaschen vom Lösungsmittel vollkommen zu trennen und zu wägen. Nun sind die Mengen der Stoffe, welche bei einem chemischen Prozess ineinander übergehen, untereinander proportional und so können wir aus dem Gewichte der ausgeschiedenen unlöslichen Verbindungen leicht berechnen, wie viel vom Element ursprünglich in Lösung war. Diese Methode ist für *alle* gelösten Verbindungen eines bestimmten Elementes (Metalls) *dieselbe;* sie ermöglicht uns nicht *die Bestimmung der Art der Verbindung des Elements.* Hingegen können wir, wenn uns letztere aus andern Gründen bekannt ist, dieselbe aus dem Gewichte der ausgeschiedenen unlöslichen und abgewogenen Verbindung berechnen.

Sollen also die direkt erhaltenen Ergebnisse der chemischen Untersuchung eines Mineralwassers richtig umgerechnet und ausgedrückt werden können, dann muss die *Art und der Zustand* der im Wasser vorhandenen Verbindungen genau bekannt sein. Über die Art der Letzteren war man nie im Ungewissen: die im Mineralwasser gelösten Stoffe sind fast ausnahmslos *Salze*. Aber sowohl über die Konstitution dieser Verbindungen, wie auch über den Zustand, in den sie bei ihrer Lösung im Wasser übergehen, darüber war man in verschiedenen Zeiten nicht der gleichen Meinung. Nach der Ansicht von *Berzelius* sollten die Bestandteile eines Salzes ein Metalloxyd (Basis) und eine Säure (gewöhnl. Nichtmetalloxyd) sein. Dieser Anschauungsweise entsprechend sind denn auch die Resultate der Mineralwasser-Analysen nicht nur früher, sondern zum Teil heute noch berechnet worden, trotzdem schon im Jahre 1858 die berühmte Abhandlung *Liebigs* über die Konstitution der organischen Säuren erschienen war, in welcher der Ansicht von Berzelius mit Recht entgegengetreten wurde. Seit Liebig sind durch viele Forscher die wahren Bestandteile der Salze festgestellt worden. Es sind dies das Metall einerseits und der Säurerest (Salz minus Metall) andererseits. Diese Bestandteile werden *Jonen* genannt, und zwar heissen nach dem Verhalten bei der elektrischen Zerlegung die Metalle *Kationen*, die Säurereste (Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlor) *Anionen*.

Die Ausdrucksweise der Analysenresultate in Metalloxyde und Nichtmetalloxyde hat also schon längst keine wissenschaftliche Berechtigung mehr, allerdings den praktischen Wert, dass dabei eine einfache rechnerische Kontrolle der Ergebnisse im Falle, wo es sich nicht um Haloidsalze handelt, ermöglicht ist und das dürfte wohl der Grund sein, warum sie sich dennoch so lange halten konnte.

Dem Bedürfnis nach einer geeigneteren Art der Angabe des Gehaltes eines Mineralwassers an festen Stoffen wurde man gerecht durch die Berechnung der *Salze*, welche voraussichtlich im Wasser gelöst sind, kam aber so auf grosse Schwierigkeiten, und zwar aus folgenden Gründen:

Wäre in einem Mineralwasser nur *ein* Metall und *ein*

Säurerest nachgewiesen und bestimmt, so würde sich durch Verbindung des einen mit dem andern die Menge des im Wasser vorhandenen Salzes ergeben. Nun enthält aber jedes Mineralwasser *mehrere* Salze und nachdem die Metalle und Säurereste bestimmt sind, entsteht daher die Frage: Wie sollen die ersteren mit den letzteren verbunden werden? bezw. *welche* Salze sind in Lösung? Hat man beispielsweise festgestellt, dass in einem Mineralwasser Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Eisen (Fe), Kalium (K), Natrium (Na), Schwefelsäure (SO_4), Clor (Cl), Kohlensäure (CO_3) vorkommen und deren Mengen ermittelt, so wird es sich fragen, ob beispielsweise das Calcium mit der Schwefelsäure oder mit dem Chlor oder mit der Kohlensäure verbunden werden muss, bezw. ob im Wasser Calciumchlorid, Calciumsulfat oder Calciumbicarbonat vorhanden ist. Dieselbe Ungewissheit besteht begreiflicherweise auch in Bezug auf die Bindung des Eisen, Magnesium u. s. w.

Der eine Analytiker hat die Bindung nach der Grösse der gegenseitigen Verwandschaft durchgeführt, der andere nach der Löslichkeit der Salze. Ein einheitliches Berechnungsprinzip existierte bis vor verhältnismässig kurzer Zeit nicht, weil man über die bestimmenden Ursachen, von denen diese Bindung abhängt, *nichts Sicheres weiss.*

Die Folge davon ist, dass die Analysenresultate verschiedener Quellen nicht direkt untereinander verglichen werden können, wenn sie nicht zufällig von demselben Chemiker, nach genau demselben Prinzip gerechnet sind. Wurden zwei Analysen derselben Quelle ausgeführt, so konnte es vorkommen, dass der eine Analytiker seine Ergebnisse nach der einen Methode, der andere nach einer anderen Methode berechnet hat und sie so, bei ungefähr denselben direkt erhaltenen Untersuchungsergebnissen zu ganz verschiedenen Schlussfolgerungen über das Wasser gelangt sind Ein auffälliges Beispiel dafür sind zwei Analysen des Badener Thermalwassers, eine ausgeführt von Löwig*) und die andere von Dr Ch. Müller**).

*) Siehe Meyer-Ahrens: Die Heilquellen und Kurorte der Schweiz 1867 pag. 690.

**) Siehe Bäder-Almenach von Deutschland, Österreich und der Schweiz 1882 pag. 254.

Das **Badener Thermalwasser**

enthält nach der

	Analyse von Löwig	*Analyse von Müller*
	in 1000 gr Wasser	
Schwefelsaurer Kalk	1,41418	—
Schwefelsaures Natron	0,29800	1,8427
Chlornatrium	1,6982	0,3204
Chlorcalcium	0,0936	1,3458
	etc. etc.	

Rechnet man beide Analysen nach ein und demselben Prinzip, so stimmen sie mit wünschenswerter Genauigkeit überein. Hier wird sich der Arzt fragen, an was er sich denn halten soll; ist doch der Charakter des Wassers nur durch ungleiche Berechnung der Bestandteile in beiden Fällen ein ganz verschiedener.

In neuerer Zeit sind nun von *van t'Hoff, Arrtenius, Kohlrausch, Ostwald* und andern Untersuchungen ausgeführt worden, dahin zielend, den Zustand verdünnter Salzlösungen genauer kennen zu lernen. Durch ihre Arbeiten kamen sie alle zu demselben Schlusse, zu der von frühern Forschern (Clausius) bereits ausgesprochenen Ansicht, ***dass die salzartigen Stoffe nicht als solche in wässeriger Lösung vorkommen, sondern dass sie mehr oder weniger vollständig in ihre Bestandteile, ihre Jonen, gespalten sind****). Es ist hier nicht der Ort, auf die sehr interessanten Beweisführungen einzutreten. Die ausgesprochene Behauptung ist von keiner Seite bestritten worden; das bisher nicht erklärte Verhalten verdünnter Salzlösungen ist damit befriedigend erklärt, und alle Vorgänge in denselben stehen im vollen Einklang mit dieser Theorie.

Sobald also ein Salz im Wasser aufgelöst wird, so zerfällt es, je nach den Mengenverhältnissen zum Teil oder ganz in seine Jonen, in das Metall und den Säurerest. Sind mehrere Salze in einer Lösung, so sind, bei genügender Verdünnung alle Jonen der Salze frei. Zu konzentrierten Salz-

*) Siehe Ostwald: Die wissenschaftlichen Grundlagen der anal. Chemie.

lösungen sind neben Jonen auch intakt gebliebene Salzmolecule vorhanden. Es kann sich demnach nur noch um die Frage handeln, ob in einem Mineralwasser neben Jonen auch nicht dissociierte Salze vorhanden sind.

Diese Frage lässt sich auf experimentellem Wege beantworten und zwar gestützt auf folgende Thatsachen:

Der elektrische Strom wird von vollständig *reinem Wasser*, sowie von einem *festen Salze* gar nicht geleitet, wohl aber von einer Mischung beider, also von einer Salzlösung. Dieses Verhalten lässt sich auf den Umstand zurückführen, *dass nur Jonen* den elektrischen Strom leiten können, nicht aber Wasser und nicht solche Salze, welche nicht dissociert sind. Bestimmt man somit das Leitvermögen einer Salzlösung bei bestimmter Temperatur, verdünnt dieselbe nachher mit destilliertem Wasser auf 2-, 4-, 8-faches Volumen, bestimmt jeweilen wiederum das elektrische Leitvermögen, so gibt sich eine Salzlösung, in der *nur* Jonen enthalten sind, sofort dadurch zu erkennen, dass ihr Leitvermögen proportional der Verdünnung abnimmt. Würde sie nicht dissocierte Salze enthalten, so würde bei jeder Verdünnnng eine neue Menge Jonen entstehen, und die erwähnte Abnahme des elektrischen Leitvermögens könnte nicht eintreten.

Auf solche Weise wurden einige bündnerische Quellen*) auf den Zustand ihrer Salze untersucht, wobei sich herausstellte, dass der Zerfall der Salze in Jonen ein vollkommener war.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich ohne Weiteres, wie die analystischen Angaben über Mineralwasser zu berechnen sind. *Die wissenschaftlich einzig zulässige Art der Berechnung der Untersuchungsergebnisse eines Mineralwassers ist diejenige in* **Jonen.** Die praktischen Vorteile dieser Ausdrucksweise sind erhebliche. Sie treten natürlich besonders dann hervor, wenn es sich um Vergleich von Heilquellen untereinander handelt. Stellen wir beispielsweise die in Salzen ausgedrückten Untersuchungsergebnisse der beiden

*) Siehe: Treadwell, die chemische Untersuchung der Heilquellen von Passugg.

Mineralquellen Alvaneu und Andeer-Pigneu*) einander gegenüber, so ergibt sich schon in qualitativer Hinsicht ein Unterschied, der sich darin äussert, dass das Alveneuer Wasser doppeltkohlensaure Magnesia, doppeltkohlensaures Eisenoxydul und phosphorsaure Thonerde enthält, während dasjenige von Andeer-Pigneu diese Verbindungen nicht aufweist. Letzteres aber soll phosphorsauren Kalk und doppelkohlensauren Kalk enthalten, welche Verbindungen im ersteren fehlen. Rechnen wir nach Jonen, so ergibt es sich, dass diese beiden Wasser sich qualitativ nur dadurch unterscheiden, dass eines Aluminium enthält und das andere nicht. Besonders aber in quantitativer Hinsicht wird ein Vergleich *nur dann überhaupt möglich*, wenn die Berechnung in Jonen vorhanden ist. Diese letztere hat für die Herren Ärzte noch einen wesentlichen Vorteil für die Beurteilung der Wirkung der Heilwässer. In den bündnerischen Mineralquellen sind zusammengerechnet 22 häufiger vorkommende Jonen enthalten, 11 Kationen und ebensoviele Anionen. Sie können zu 121 verschiedenen Salzen kombiniert werden. Nun ist schon längst festgestellt, dass die chemische Wirkung eines Anions (Metalls) *nicht* von der Art des Kations abhängig ist, mit der es gebunden ist und umgekehrt. Man darf daher mit grösster Wahrscheinlichkeit annehmen, dass dasselbe in Bezug auf physiologische Wirkung der Fall ist. Damit ist das Studium der Wirkung eines Mineralwassers sehr vereinfacht, indem nicht die Einzelwirkungen von 121 Salzen, sondern nur diejenige von 22 Jonen festzustellen sind.

Die Berechnung in Jonen ist die einzige, die wissenschaftlich begründet ist, sie hat ferner gegenüber den bisherigen praktische Vorteile und das sind die Gründe, welche mich veranlasst haben, die folgende Tabelle aus früher publizierten Ergebnissen zu berechnen.

*) Siehe: Dr. E. Killias Rätische Kurorte und Mineralquellen Pag. 1 und 5.

Benützte Litteratur:

W. Ostwold: Die wissenschaftlichen Grundlagen der aholytischeu Chemie.

F. P. Treadwall: Die chemische Untersuchung der Heilquellen von Passug.

Dr. E. Killias: Rätische Kurorte und Mineralquellen.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
		Alvenen Planta 1865	**Andeer** Pignen Abeljanz 1882	**Bergün** Husemann 1873	**Bernhardin** Treadwell 1895	**Castiel** Coray 1868	**Fideris** Planta 1879	**St. Moritz** alte Quelle Husemann 1873	**St. Moritz** Paracelsusq. Bosshardt 1892	**St. Moritz** Funtauna surpunt Treadwell 1887	**Passugg** Ulricus Treadwell 1896	**Passugg** Theophil Treadwell 1897	**Passugg** Belvedra Treadwell 1897	**Peiden** Nussberger 1894	**Le Prese** Wittstein 1856	**Ragaz** Treadwell 1894 alte Quelle	**Rothenbrunnen** Planta 1866/1867	**Sassal** obere Quelle Husemann 1873	**Sassal** untere Quelle Nussberger 1894	**Serneus** Husemann 1875	**Val Sinestra** Ulrichsquelle Husemann 1876	**Val Sinestra** Conradinsquelle Husemann 1876	**Solis** Planta 1878	**Tarasp-Schuls** Lucius-Quelle Husemann 1873	**Tarasp-Schuls** Bonifacius-Quelle Planta 1859	**Tarasp-Schuls** Wy-Quelle Planta 1859	**Tarasp-Schuls** Stotsass-Quelle Planta 1859	**Teniger-Bad** Meyer 1877	**Tiefenkasten** St. Petersquelle Planta 1878	**Vals** Husemann 1873
Natrium	Na	0,0698	0,0672	0,0505	0,16046	5,3881	2,6226	1,9445	2,1654	0,8059	20,4200	5,1480	0,8687	3,8686	0,0261	0,29257	0,6851	0,0506	0,9875	0,6019	2,6244	4,4851	12,3238	36,0000	4,7566	0,0606	0,0680	0,0629	9,7371	0,1028
Kalium	K	0,0457	0,0642	0,0358	0,06856	0,4324	0,1645	0,0965	0,0716	0,0156	0,4615	2,2670	0,0984	0,3138	0,0979	0,03554	0,0548	0,0181	0,0492	0,0572	0,1856	0,2951	0,3152	1,7030	0,3383	0,0489	0,0511	0,0442	0,5163	0,0266
Lithium	Li		Sp.	Sp.	0,00017			0,0014	0,0015	0,0430	0,0284	0,0007	0,0004			0,00184		Sp.	Sp.	Sp.	0,0066	0,0110		0,0050	0,0023					Sp.
Caesium und Rubidium	Cae u. Rb							Sp.	Sp.							Sp.					Sp.	Sp.		Sp.						
Ammonium	NH_4		Sp.	Sp.			Sp.	0,0065	0,0060	0,0061	0,0498	0,0190	0,00996		0,0085	0,00658				Sp.	0,0265	0,0297	0,0011	0,1700	0,0536			0,0200	0,0045	0,0025
Strontium	Sr		Sp.	Sp.	0,07863			0,0004	0,0004	0,0003	0,1066	0,0292	0,0539			0,00704				Sp.	Sp.	Sp.	0,0024	0,0080	0,0034			0,0809	0,0018	0,0095
Baryum	Ba			Sp.				Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.				0,00176		Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.		Spur	Sp.					Sp.
Calcium	Ca	2,8079	5,6883	3,1337	7,15390	2,0567	2,7168	3,1025	3,5126	2,7963	2,0634	3,3477	5,3980	5,7112	0,4636	0,55234	1,5940	3,9246	1,7983	0,9975	4,0518	4,1824	3,0999	6,8000	8,1357	5,3787	4,5837	5,9777	5,2520	4,8056
Magnesium	Mg	0,6641	0,6477	0,6959	0,74736	0,6825	0,2968	3,3799	0,3873	0,4073	1,0896	0,6418	0,3960	0,7516	0,2070	0,15518	0,2538	0,4644	0,2749	0,2967	0,5893	0,6719	0,7249	1,8480	1,0223	0,2442	0,2260	0,6899	0,4342	0,5939
Eisen	Fe	0,0030	0,0224	0,0327	0,10512	0,0566	0,0575	0,1183	0,1408	0,1769	0,1162	0,0134	0,1052	0,0936	0,0105	0,10107	0,0555	0,0313	0,0035	0,0015	0,1083	0,1127	0,0661	0,0750	0,0855	0,1271	0,0612	0,0012	0,1023	0,0537
Mangan	Mn		Sp.	Sp.	0,01214		0,0004	0,0171	0,0193	0,0128	0,0036	0,0074	0,0165					0,0225	0,0017	0,0012	0,0017	0,0019		0,0010	0,0068	0,0059		Sp.		0,0037
Aluminium	Al	0,0100			0,01314		0,0025	0,0003	0,0002	0,0033	0,0010	0,0041	0,0023			0,00086	0,1268	Sp.	Sp.	0,0020	0,0011	0,0011	0,0151	0,0010	0,0009	0,0005		0,0002	0,0029	Sp.
Chlor	Cl	0,0090	0,0339	0,0464	0,04482	0,9694	0,0312	0,2613	0,2799	0,1199	4,9550	1,1206	0,1295	1,3430	0,0511	0,34633	0,0776	0,0132	0,0161	0,0105	2,2329	3,7010	7,3106	22,3200	0,2370	0,0122	0,0055	0,0049	3,5604	0,0308
Brom	Br							0,0023	0,0012	0,00104	0,0392	0,0072				0,00122					0,0158	0,0203	0,0186	0,1650	Sp.				Sp.	
Jod	J				0,00007			0,0001	0,00003	Sp.	0,0094	0,0026	0,0004			0,00009	0,0007				0,0010	0,0013	0,0110	0,0070	0,0025					
Fluor	F							0,0024	0,0169	0,00088						0,00028														
Schwefelsäure	SO_4	8,0389	15,1086	9,1439	11,97680	1,5858	0,4485	1,9451	2,2858	2,34174	1,4372	1,0802	0,2989	11,1415	1,0807	0,29245	0,7544	0,2682	0,4067	0,5888	1,1368	1,7541	14,1569	16,2930	1,9725	0,1365	0,3302	16,1646	19,0337	11,2298
Phosphorsäure	PO_4	0,0370	0,0180	Sp.	0,00265		Sp.	0,0017	0,0017	0,00095	0,0004	0,0011	0,0009		0,0398	0,00300	0,1323	Sp.	Sp.	0,0005	0,0032	0,0031	0,0529	0,0050	0,0019	0,0028		0,0006	0,0101	Sp.
Borsäure	BO_3				0,00052			0,0200	0,0286	0,01	0,0807	0,0197	0,0058			0,00415					0,5119	0,7134	Sp.	1,4660						
Arsensäure	AsO_4				0,00013			Sp.	Sp.		0,0002	Sp.	Sp.			0,00006					0,0128	0,0149						Sp.		
Kieselsäure	SiO_2	0,0480	0,1644	0,1106	0,33524	0,1189	0,1009	0,4672	0,7479	0,7859	0,2631	0,2516	0,2831	0,3089	0,1595	0,20606	0,3453	0,1697	0,0335	0,1093	0,1342	0,1550	0,1885	0,1140	0,1855	0,2429	0,1872	2,2504	0,4449	0,2187
Kohlensäure	CO_2	0,9572	0,7875	0,8827	5,30230	11,2205	7,6681	6,9221	7,6365		27,7330	11,7549	9,9480	7,7219	0,4538	1,03730	3,4949	7,0109	4,4340	2,8592	8,2318	9,3588	7,6559	33,8890	19,8869	8,1310	6,8490	0,7767	7,2203	1,9546
Salpetersäure	NO_5			Sp.			0,0108	0,0015	0,0026	Spur.						0,00508							0,0485	0,0060				Sp.	0,0168	
Salpetrige Säure	NO_3						Spuren							Unterschweflige Säure (S_2O_3)	0,1627															
Organische Substanzen		?	0,2600					Sp.	Sp.	0,01498						0,00090		Sp.			Sp.	Sp.		Sp.	Sp.			0,1130		
Summe		12,6906	22,8622	14,0520	26,00201	22,5109	14,1247	15,2621	17,3062	12,1850	58,8582	23,7161	17,6162	31,2549	2,7602	2,94965	7,5762	11,9735	8,0054	5,5291	19,8757	25,5117	45,9714	121,5310	36,6727	14,3913	12,3619	24,1872	46,3373	19,0922
Freie u. halbgeb. CO_2 (0° 760 mm)		482,738 cm³	443,7 cm³	365,68 cm³	9954,4 cm³	?	10511,7 cm³	20403,9 cm³	20857,6 cm³	18350,2 cm³	22060,0 cm³	20665,0 cm³	17110,0 cm³	11003,5 cm³	345,2 cm³	1,08226 gr.	2584,5 cm³	12322,5 cm³	10235,1 cm³	1503,0 cm³	12630,5 cm³	13741,7 cm³	6758,8	23640,0 cm³	17333,47 cm³	15132,9 cm³	14485,4 cm³	582,8 cm³	8790,0 cm³	984,0 cm³
Freie Kohlensäure		117,946 „	10,4 „	54,43 „	7981,9 „		7532,6 „	17147,9 „	17170,6 „	16003,8 „	11716,2 „	16580,0 „	13399,0 „	7403,3 cm³	212,0 „	163,01 cm³	1292,4 „	9714,5 „	8535,7 „	625,9 „	9568,1 „	10259,7 „	3825,2	11170,0 „	9935,79 „	11991,9 „	12542,8 „	293,8 „	6019,8 „	260,4 „
Schwefelwasserstoff		9,042 „													5,96 „					8,86 „										
Spezifisches Gewicht		1,00130	1,00221	1,001362	1,0032		1,005	1,00218	1,00236	1,00220	1,00693	1,0057	1,00263	1,00338	1,000263	1,00031	1,0007	1,00161	1,0011	1,000571	1,0023013	1,0031914	1,0045	1,023	1,00482	1,0020	1,0019	1,002522	1,00453	1,00193
Temperatur		8,5° C.	19° C.	16,5° C.	8,25° C.		7,7° C.	5,4° C.	5,4° C.	+ 7° C.	8,25° C.	5,0° C.	5,5° C.	8,7° C.	8,1° C.	36,85° C.	16,5° C.	6,9° C.	8,1° C.	8,75° C.	12,2° C.	9,1° C.	8,1° C.	6,5° C.	8,8° C	8° C.	9,3° C.	14,3° C.	10° C.	27° C.

Anmerkungen zu den Tabellen.

Das Ausgangsmaterial für die Berechnungen ist fast ausnahmslos den Jahresberichten der Naturforschenden Gesellschaft Graubündens entnommen.

Zu 5. Die hier enthaltenen Zahlen sind einer unvollständigen Analyse von Dr Corai entnommen. Das Wasser wird gegenwärtig neu gefasst und analysiert.

Zu 20, 21 und 29. Diese Quellen werden ebenfalls neu gefasst und analysiert.

Die Resultate haben daher nur den Wert, als Vergleichsmaterial bei der neuen Untersuchung zu dienen.