

# **C. R. Fresenius' Mineralwasseranalytik am Beispiel der historischen „Mineralquelle zu Niederselters“**

Prof. Dr. Georg Schwedt, Lärchenstr. 21, 53117 Bonn  
<Georg.Schwedt@t-online.de>

Selters wurde bereits im 18. Jahrhundert zu einem Synonym für „wohlschmeckende Mineralwässer“. In einer frühen Ausgabe des „Brockhaus-Lexikons“<sup>1</sup> von 1841 ist zu lesen:

„Selters oder Niederselters ist ein Dorf im Herzogthum Nassau an der Straße zwischen Limburg und Frankfurt in einer wildromantischen Gegend, dessen Mineralquelle das bekannte Selterser Wasser liefert. An der Quelle selbst wird dieses Wasser wenig getrunken, dafür aber in alle Welttheile verschickt. Man trinkt es nicht nur als Heilmittel (...), sondern auch seines Wohlgeschmacks wegen, oft mit Wein und Zucker als Tischtrunk. Das Wasser gehört zu den salzhaltigen Säuerlingen und wirkt gelind abführend, urintreibend und auf die Schleimhäute und Drüsen auflösend. Die Quelle wurde in der ersten Hälfte des 16. Jahrh. entdeckt, aber im dreißigjährigen Krieg verschüttet. Erst seit der Mitte des 18. Jahrh. ist sie in Aufnahme gekommen...“

1536 wurde die Selters-Quelle bei einem Grundstücksgeschäft (Wiesen bei dem Sauerburn) erstmals genannt. 1581 wurde der Selterser Sauerbrunnen im „Wasserschatz“ von Jakob Theodor Tabernaemontanus erwähnt. Die erste eigenständige Druckschrift über den Brunnen veröffentlichte 1669 der damalige Stadtarzt in Limburg, Dr. Johann Wilhelm Mogen. 1791 ist der Wasserversand bis nach Batavia in Ostindien belegt. Erste Analysen an den Quellen stammen u.a. von dem Hamelner Ratsapotheker Johann Westrumb 1793. Im Jahr 1850 wurden 3 Millionen Krüge mit Selterswasser versandt.

## Fresenius über Ziele und Zweck seiner Mineralwasseranalysen



Abb. 1: Porträt von C. Remigius Fresenius (1818-1897).

Carl Remigius Fresenius hatte sich bereits in seiner Zeit im Laboratorium von Justus Liebig in Gießen als Assistent bzw. Privatdozent mit Mineralwasseranalysen – gemeinsam mit Heinrich Will, dem späteren Nachfolger Liebigs – beschäftigt: 1843 mit dem Ludwigsbrunnen in Homburg v. d. Höhe<sup>2</sup> und mit den warmen Quellen zu Assmannshausen am Rhein<sup>3</sup> sowie 1844 mit der Mineralquelle „Bonifaciusbrunnen“ in Salzschrif<sup>4</sup>.

Nachdem Fresenius 1848 in Wiesbaden sein Laboratorium in der Kapellenstraße eröffnet hatte (seit dem 18. Juli 2013 als „Historische Stätte der Chemie“ am Haus Nr. 31 ausgezeichnet), veröffentlichte er ab 1850 in den „Jahrbüchern des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau“ eine Reihe von Abhandlungen unter dem Titel „Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau“. In der ersten Abhandlung<sup>5</sup> berichtete er über Ziele und Zweck seiner Untersuchungen wie folgt:

„Die genaue Kenntniß der chemischen Beschaffenheit eines Mineralwassers ist in mehrfacher Hinsicht von wesentlichem Belang. Sie lehrt nämlich erstens den Arzt die Ursachen der Heilkräfte kennen, welche das Wasser erfahrungsmäßig besitzt, sie gibt ihm Aufschlüsse über die richtige Art der Anwendung desselben, und gewährt ihm einen sicheren Haltspunkt bei Versuchen, das Wasser in neuen Krankheitsformen als Heilmittel anzuwenden; – sie gibt zweitens dem Geologen die wichtigsten Aufschlüsse über Natur und Entstehung der Mineralwasser und über die Rolle, welche sie bei Gestaltung unserer Erdoberfläche gespielt haben; – und sie belehrt endlich – um auch die materiellen Gesichtspunkte nicht außer Betracht zu lassen – den Eigenthümer über den wahren Werth seines Besitzthums. –

Zur genauen Kenntniß der chemischen Beschaffenheit eines Mineralwassers ist aber die Beantwortung folgender Fragen unerläßlich:

Welche Bestandtheile enthält das Mineralwasser und in welchem Verhältniß sind sie darin enthalten?

- a) Ist das Mineralwasser in Bezug auf Art, Menge und Verhältniß seiner Bestandtheile unveränderlich oder ist es veränderlich, und im letzteren Falle, wie bedeutend sind die Schwankungen?
- b) Endlich kann es bei manchen Mineralwassern auch von großem Interesse sein, die Veränderungen kennen zu lernen, welche es bei kürzerer oder längerer Berührung mit atmosphärischer Luft erleidet.–“

## Die Untersuchungen am Seltersbrunnen



Abb. 2: Die Brunnenanlage Selterswasser Museum 2013  
(Foto: Schwedt)

In seiner 8. Abhandlung (veröffentlicht 1866)<sup>6</sup> berichtete Fresenius ausführlich über seine seit 1850 bis 1863 entwickelte Untersuchungsmethodik. Insgesamt hatte er zwischen 1859 und 1863 in Niederselters zwölf verschiedenen Untersuchungen durchgeführt.<sup>7</sup> Die hier dargestellte sehr ausführliche Untersuchung begann Fresenius am 24. August 1863 am Brunnen in Niederselters.

Die persönliche Anwesenheit bei der Probenahme sowie bei der Durchführung der ersten orientierenden sowohl sensorischen als auch qualitativen Analysen ist ein charakteristisches Merkmal aller Untersuchungen von Fresenius. Er beginnt alle Abhandlungen mit einer Beschreibung der allgemeinen und physikalischen Verhältnisse. In diesem Abschnitt beschreibt er den Zustand der Quelle, die Fassung (mit meist Angaben zu den Abmessungen). Daran schließen sich Beobachtungen an – wie am Beispiel Niederselters<sup>6</sup>:

„Das Wasser der Quelle erscheint zwar äußerst klar, doch schwimmen darin, bei sehr aufmerksamer Betrachtung schon im Brunnenschachte sichtbare, beim Prüfen des Inhaltes einer frisch gefüllten, großen weißen Flasche leicht bemerkbare, kleine, ockerfarbige, der Hauptsache nach aus Eisenoxydhydrat bestehende Flöckchen umher. Der Wasserspiegel ist durch aufsteigende, große und ziemlich reichliche Gasblasen in steter Bewegung; daneben bemerkt man zahllose, sich aus dem Wasser entbindende, kleine Gasbläschen.“

Die sensorische (geschmack- und geruchliche) Bewertung lautet im Originaltext<sup>6</sup>:

„Der Geschmack des Wassers ist erfrischend, weich, ein wenig salzig, stark prikkelnd, äußerst angenehm, – einen Geruch zeigt dasselbe nicht, wenn man nicht die Empfindung, welche die sich aus dem Wasser entbindende Kohlensäure in der Nase erregt, so nennen will. Beim Schütteln in halb gefüllter Flasche entbindet sich ziemlich viel Gas; ein anderer Geruch als der der Kohlensäure ist auch hierbei nicht wahrzunehmen.“

Die erste physikalische Messung ist die der Temperatur – am

„24. August 1863 betrug sie bei 22° C. = 17,6° R. Luftwärme, oben im Schacht 15,8° C. = 12,64° R., am Ablauf 16° C. = 12,8° R. – die Temperatur des Wassers der Wasserleitung, welches zum Spülen der Krüge dient, war an diesem Tage 13,2° C. und die des Pumpbrunnens am südlichen Ende von Niederselters, gegenüber dem Gasthause des Herrn Caspari, 11,7°C.“

Daran anschließend erfolgen stets die ebenso differenzierten Messungen der Abflussmenge bzw. des Abflussvolumens – „am 24. August 1863 in einer Minute 19,40 Liter“. Fresenius beschreibt genau, auf welche Weise er zu diesem Ergebnis kam – stets „im Mittel mehrerer Versuche“ und hier die „Wassermenge, welche am oberen Ablauf freiwillig abläuft“ und diejenige, welche an „den 12,5 Zoll tiefer liegenden Krahen“ abfließt.

Er beobachtet, dass das Selterser Wasser, welches in vollständig gefüllten Flaschen 12 Stunden lang steht, „ein wenig weißlich opalisierend“ erscheint.

„Stets bemerkt man am Boden der Flasche schon nach wenigen Stunden die abgesetzten Ockerflöckchen, welche als solche in dem Wasser der Quelle suspendirt sind. Bei Zusatz von Salzsäure wird das opalisierend gewordene Wasser unter starker Kohlensäureentwicklung wieder ganz klar.“

Die Erklärung von Fresenius zu dieser Erscheinung lautet<sup>6</sup>:

„Das Opalisiren rührt von dem ersten Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffes her, welcher schon beim Füllen des Wassers von diesem aufgenommen wird. Er verbindet sich mit dem im Wasser gelösten Eisenoxydul [Eisen(II)oxid], dessen erstgebildete Portionen sich, vereinigt mit Phosphorsäure, Kieselsäure ec. Niederschlagen und die weißliche Trübung bedingen; später geht alles Eisenoxydul in Eisenoxyd [Eisen(III)oxid] über, welches sich nun als Hydrat in Gestalt ockerfarbiger Flocken absetzt. Der beschriebene Proceß vollzieht sich theilweise auch schon im Brunnenschachte, daher man denselben ganz mit Ockerflocken ausgekleidet findet. – Länger in Krügen aufbewahrtes Wasser enthält kein Eisenoxydul mehr und erscheint, abgesehen von dem am Boden der Flaschen oder Krüge ziemlich fest abgesetzten, geringen gelblichen Niederschlage, vollkommen klar.“

Die wörtliche zitierten Texte machen deutlich, welch großen Wert Fresenius auf die exakten Beobachtungen am Ort gelegt hat. Am Ende dieses Abschnitts findet man dann noch den Hinweis, dass er das spezifische Gewicht des Wassers, „mittelst der von mir neu angegebenen, für so gasreiche Wasser allein anwendbaren Methode, (Zeitschrift für analyt. Chem. Jahrg. I. S. 178) bei 21,5° C. bestimmt“ hat – mit 1,00332 (d.h. 1,00332 kg/Liter).

## **Chemische Untersuchungen – qualitative Analysen**

Der Abschnitt „Chemische Untersuchung“ beginnt stets mit der qualitativen Analyse am Ort der Probenahme.<sup>5</sup> Mit wässrigem Ammoniak wird auf eine Fällung von Erdalkalien geprüft. Salzsäure veranlasst im Allgemeinen eine „starke Kohlensäureentwicklung“ (Freisetzung von gelöstem Kohlenstoffdioxid und dessen Freisetzung aus Hydrogencarbonaten). „Chlorbaryum, zu dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser gesetzt“, wird zum Nachweis von Sulfat, „salpetersaures Silberoxyd (...) in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser“ zum Nachweis von Chlorid, „oxalsaures Ammon“ zum Nachweis von Calcium und die drei Reagenzien „Ferridcyanali“ [Kaliumhexacyanoferrat(III)], „Gerbsäure“ sowie „Gallussäure“ zum Nachweis von Eisen(II,III)ionen eingesetzt. Auf die Anwesenheit von Nitrit wird wie folgt geprüft: „Mit Jodkalium, Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure versetzt, tritt keine Blaufärbung ein (Abwesenheit von salpetrigsauren Salzen).“<sup>5</sup>

Und schließlich wird noch durch Kochen festgestellt, ob eine Trübung oder ein Niederschlag (weiß durch Calciumcarbonat, gelblich bei Anwesenheit von Eisen-salzen) sowie eine alkalische Reaktion eintreten, welche die Zersetzung von Hydrogencarbonaten zu alkalisch reagierenden Carbonaten (im Überschuss) anzeigt. 1863, als diese Untersuchungen in Niederselters von Fresenius durchgeführt wurden, war bereits die 11. Auflage seiner „Anleitung zur qualitativen Analyse“ (1. Auflage 1841)<sup>8</sup> erschienen, auf die er stets in seinen Abhandlungen hinwies:

„Die ausführliche qualitative Analyse, nach der in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse angegebenen Methode ausgeführt, gab folgende Bestandtheile des Wassers zu erkennen...“

In seinem Lehrbuch hatte er in jeder neuen Auflage seine eigenen Erfahrungen und die von ihm durchgeführten Verbesserungen und Weiterentwicklungen der Verfahren und Methoden berücksichtigt. Für die „Untersuchung der Mineralwasser“ existiert in allen Auflagen ein eigenes Kapitel – und darin weist er in einer Fußnote auch auf die „Chemische Untersuchung der wichtigsten Nassauischen

Mineralwasser“ hin, die zwischen 1850 und 1868 erfolgten (erschiene auch in Separatdrucken im Verlag Kreidel in Wiesbaden). In dem genannten Kapitel unterscheidet Fresenius zwischen den „Arbeiten an der Quelle“ und den „Arbeiten im Laboratorium“.

Die Ergebnisse der qualitativen Analyse werden in Form der „Basen“ sowie von „Säuren und Halogenen“ sowie „indifferenter Bestandtheile“ angegeben – so für Niederselters:

„Basen: Natron – Kali – (Cäsion) – (Rubidion) – Lithion – Ammon – Baryt – Strontian – Kalk – Magnesia – Thonerde – Eisenoxydul – Manganoxydul – (Kobaltoxydul)  
Säuren und Halogene: Schwefelsäure – Kohlensäure – Phosphorsäure – Kieselsäure – (Borsäure) – Chlor – Brom – Jod.  
Indifferente Bestandtheile. Stickgas – (Sauerstoffgas) – (Leichtes Kohlenwasserstoffgas).“

Fresenius weist dann daraufhin, dass die eingeklammerten Bestandteile wegen ihrer geringen Menge nicht mehr quantitativ bestimmbar seien.

Zu den in Klammern gesetzten Bestandteilen schrieb Fresenius, dass „zur Nachweisung derselben (...) 150 Pfund Wasser verwandt“ worden seien.

„Fluor, Thallium und organische Substanzen ließen sich in dem so erhaltenen Abdampfückstande nicht mit Bestimmtheit nachweisen, ebensowenig salpetrigsaure Salze in dem frischen Wasser (siehe oben).“

Die umfassende qualitative Analyse wurde somit offensichtlich erst im Wiesbadener Laboratorium durchgeführt, wohin die großen Mengen an Wasser gebracht wurden. Aus den Ergebnissen der qualitativen Analyse ergab sich dann das Programm für die quantitativen Bestimmungen.

## Quantitative Analysen

Zu der quantitativen Analyse schrieb Fresenius, dass sie „in allen wesentlichen Theilen mindestens doppelt ausgeführt“ wurde und dass er sowohl das Verfahren als auch die Originalzahlen nachstehend angebe.<sup>6</sup> Weiter ist zu lesen:

„Das zu der Untersuchung verwandte Wasser ist am 24. August 1863 von mir der Quelle entnommen und in Flaschen mit eingeriebenen Stopfen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt worden. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde selbstverständlich an der Quelle vorbereitet.“<sup>6</sup>

Fresenius hat also persönlich die Probenahme durchgeführt bzw. überwacht.

In der darauf folgenden Darstellung der Ergebnisse („Originalzahlen in Grammen“) werden entweder die einzelnen Bestimmungsverfahren genau beschrieben oder es wird auf Veröffentlichungen in der von Fresenius 1862 gegründeten „*Zeitschrift für analytische Chemie*“ bzw. sein Lehrbuch „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse“ (1. Auflage 1846)<sup>8</sup> verwiesen.

Für die gravimetrische Bestimmung von Brom und Iod wurden beispielsweise „65296 Grm. Wasser (...) in einem eisernen Kessel zur Trockne gebracht...“ (Auswaage nach Trennschritten vom Chlorid als Silbersalze). Für die quantitative Analyse von „Schwefelsäure“ (Sulfat) wurden nur 2411 bzw. 1763 g Wasser benötigt (Fällung als Bariumsulfat). Die ausgewogenen Mengen an Bariumsulfat betragen 0,1492 bzw. 0,1093 g an Bariumsulfat (= 149,2 bzw. 109,3 mg). Für die Bestimmung der „Kohlensäure“ (des Kohlenstoffdioxids) hatte Fresenius eine Apparatur entwickelt, die er sowohl in seiner Zeitschrift als auch in seinem Lehrbuch beschrieb.<sup>9</sup>

Bei der Bestimmung des Eisengehaltes wurde zwischen dem gelösten Eisen und dem suspendierten Anteil unterschieden.

Die Angaben der Ergebnisse erfolgten in Form von Verbindungen. Zu dieser Form der Darstellung schrieb Fresenius in seinem Lehrbuch „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse“ unter der Überschrift „Berechnung der Mineralwasseranalyse, Controlle und Zusammenstellung der Resultate“ wie folgt:

„Die (...) gefundenen Resultate sind, wie man leicht ersieht, unmittelbare Ergebnisse directer Versuche. Sie sind in keiner Art abhängig von theoretischen Ansichten, welche man über die Verbindungsweise der Bestandtheile unter einander haben kann. – Da jene mit der Entwicklung der Chemie sich umgestalten können, so ist es absolut nothwendig, dass in dem Bericht über eine Mineralwasseranalyse vor Allem die directen Resultate sammt den Methoden, nach denen sie erhalten wurden, mitgetheilt werden. Alsdann hat die Analyse für alle Zeiten Werth [sic!], denn sie bietet mindestens Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage, ob die Zusammensetzung eines Mineralwassers constant ist oder nicht.

Was die Principien betrifft, nach denen man in der Regel die Säuren und Basen zusammenstellt, so geht man von der Ansicht aus, dass die Basen und Säuren nach ihren relativen Verwandtschaften verbunden sind, d. h. man denkt sich die stärkste Basis [= Base] mit der stärksten Säure verbunden u.sw., nimmt jedoch hierbei gleichzeitig Rücksicht auf die grössere oder geringere Löslichkeit der Salze, welche, wie bekannt, auf die Verwandtschaftsausserungen von Einflusse ist. So denkt man sich, wenn im gekochten Wasser Kalk, Kali und Schwefelsäure enthalten

sind, zuerst die Schwefelsäure an Kalk gebunden etc. – Es lässt sich jedoch nicht läugnen, dass hierbei einige Willkür im Spiele ist, und dass somit, je nach der Art der Berechnung, aus denselben directen Ergebnissen verschiedene Berechnungsergebnisse erhalten werden können. –

Es läge nun zwar im Interesse der Sache, über die Art der Zusammenstellung sich zu verständigen, weil sonst die Vergleichung zweier Mineralwasser mit den größten Schwierigkeiten verbunden ist; es lässt sich aber nicht erwarten, dass eine solche Vereinbarung bald erfolgen werde. Ehe dieses geschehen, kann eine Vergleichung nur mit den unmittelbaren Ergebnissen vorgenommen werden.

Darüber, glaube ich, könnte man sich jedoch sogleich vereinigen, dass man die Salze alle im wasserfreien Zustande aufführt...<sup>10</sup>

Die angesprochene Einigung über die Darstellung der Analysenergebnisse erfolgte erst im „Deutschen Bäderbuch“<sup>11</sup> von 1907 – federführend von seinem Schwiegersohn und Mitinhaber des Chemischen Laboratoriums Ernst Hintz sowie dem Mitarbeiter Leo Grünhut auf der Grundlage der Ionentheorie in Form von Ionenkonzentrationen. Für die Umrechnung der Analysenergebnisse konnten beide Autoren auf die Angaben in Form Auswaagen (s.o. Sulfat als Bariumsulfat) zurückgreifen, so wie es Fresenius vor-, ja wohl vorausgesehen hatte. Die Zusammenstellung der Ergebnisse erfolgte in der Originalarbeit von Fresenius<sup>6</sup> sowohl in Form von Carbonaten als auch „Bicarbonaten“ (Hydrogencarbonaten) in folgender Form – hier nun „in 1000 Theilen“ und nicht zusätzlich „im Pfund = 7680 Gran“ wiedergegeben:

„(...) b. Die kohlen-sauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet.

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Doppelt kohlen-saures	Natron	1,236613
„	„	Lithion
		0,004990
„	„	Ammon
		0,006840
Doppelt kohlen-sauren	Baryt	0,000204
„	„	Strontian
		0,002830
„	„	Kalk
		0,443846
Doppelt kohlen-saure	Magnesia	0,308100
„	kohlen-saures	Eisenoxydul
		0,004179
„	„	Manganoxydul
		0,000700
Chlorkalium		0,017630

Chlornatrium	2,334610
Bromnatrium	0,000909
Jodnatrium	0,000033
Schwefelsaures Kali	0,046300
Phosphorsaures Natron	0,000230
Salpetersaures Natron	0,006110
Phosphorsaure Thonerde	0,000430
Kieselsäure	0,021250
Suspendirte Ockerflöckchen	<u>0,001561</u>
Summe	4,437365
Kohlensäure, völlig freie	2,235428
Stickgas	<u>0,004088</u>
Summe aller Bestandtheile	6,676881“

Auf 1000 g = 1 kg bezogen bedeutet die letzte (sechste) Stelle nach dem Komma 1 Mikrogramm (1 Tausendsten Milligramm) je Kilogramm (1 ppb!). Um solche geringe Mengen (bei einer Genauigkeit der Auswaage ein 0,1 mg) bestimmen zu können, mussten wie bei der Bestimmung von Bromid und Iodid „65296 Grm. Wasser in einem eisernen Kessel zur Trockne gebracht“ (mehr als 65 Liter!) werden. Nach dem beschriebenen Titrationsverfahren konnten darin „0,001845 Grm. Jod“ bestimmt werden – in einem Verfahren der frühen Spurenanalytik!

An die Untersuchung des Mineralwassers schloss sich dann die „Untersuchung des aus dem Niederselterser Mineralbrunnen abgesetzten Ockers“ an, in dem in verdünnter Salzsäure löslichen Anteil außer dem Hauptbestandteil „Eisenoxyd“ (46,19 %) auch Kupferoxyd (0,03) und Zinkoxyd (0,04) bestimmt wurden – letztere mit der kritischen Fußnote: „In Betreff dieser beiden Bestandtheile bleibt der Zweifel, ob sie wirklich dem Wasser angehören, oder etwa dem messingenen Ablaufrohr ihre Anwesenheit verdanken.“<sup>6</sup> Weiterhin wurden gefunden: Arsen-säure (0,02 %), Baryt (Bariumoxyd 0,07 %), Kalk (Calciumoxyd 0,86 %), Magnesia (Magnesiumoxyd 0,08 %), Phosphorsäure (0,36 %), Kohlensäure (1,22 %), Kieselsäure (0,83 %) und Wasser 10,15 %. Für den unlöslichen Anteil ergaben sich neben 35,54 % Kieselsäure noch 0,31 % Magnesia, 0,13 % Kalk, 0,47 % Eisenoxyd und 3,54 % Thonerde (Aluminiumoxyd) – Summe 99,84 % insgesamt.<sup>6</sup>

Und schließlich wurden die Untersuchungen nicht ohne die „Untersuchung der Gase, welche aus dem Niederselterser Brunnen mit dem Wasser ausströmen“ abgeschlossen. Das Ergebnis, nach einer ausführlichen Beschreibung der Vorgehensweise, lautete:

„100 Volumina des der Quelle frei ausströmenden Gases bestehen somit aus 96,07 Kohlensäure, 3,03 Stickgas, mit Spuren von Sauerstoff und leichtem Kohlenwasserstoff.“<sup>6</sup>

## Vergleiche mit früheren Analysen

Zu den Charakteristika der Abhandlung von Fresenius zur Untersuchung der Mineralwässer gehört der Vergleich mit Daten aus früheren Untersuchungen. Bei diesen Vergleichen verfolgt er zwei Fragen – 1. Wie zuverlässig und somit vergleichbar sind die Daten und 2. ermöglichen sie bei genügender Zuverlässigkeit eine Aussage über Gehaltsänderungen?

Im Abschnitt „C. Vergleichung der neuen Analyse des Niederselterser Mineralbrunnens mit früheren“ schrieb Fresenius:

„Die erste chemische Untersuchung des Selterser Mineralwassers wurde 1770 von Torbern Bergmann vorgenommen. Die unvollkommenen Methoden, nach denen man zu jener Zeit die einzelnen Bestandtheile zu trennen suchte, lassen eine Vergleichung der damals ermittelten Zahlen mit den jetzt erhaltenen nicht als zulässig erscheinen. – Die erste umfassende und genauere Analyse wurde 1794 von Andréä in Hannover und J. Fr. Westrumb, Apotheker und Bergcommissär in Hameln, vorgenommen. Letzterer veröffentlichte 1813 ein die Analyse enthaltendes Schriftchen. 1826 führte Professor Gust. Bischof und nachher T. A. A. Struve die Analyse des Selterser Wasser aus. Später wurde, wenn man von den weniger vollständigen Analysen von Döbereiner und Caventou absieht, das Wasser 1838 von Professor Kastner untersucht.“<sup>12,13</sup>

Nach einem Vergleich der einzelnen Daten kommt Fresenius zu dem Schluss, dass sich nur die Hauptbestandteile in ihren Konzentrationen vergleichen lassen. Dafür würden schon „seit langer Zeit genügend genaue Bestimmungsmethoden im Gebrauch“ sein, so für „Schwefelsäure“ bzw. Sulfat, „Chlornatrium“ bzw. Chlorid, die „kohlen-sauren“ Salze vom Natrium, Calcium und Magnesium bzw. Hydrogencarbonat und die Gesamtmenge.<sup>6</sup> Nach einem Vergleich kommt er dann zu folgendem Ergebnis (im Original auch kursiv gedruckt):

„1. daß sich das Selterser Wasser während 70 Jahren in seinem Gehalte im Wesentlichen durchaus nicht verändert hat, –

2. daß es jedoch in Betreff seiner Concentration wie auch des gegenseitigen Verhältnisses der gelösten Bestandtheile kleinen Schwankungen unterliegt.“<sup>6</sup>



Abb. 3: Der Abfüllraum um 1850 – kolorierte Lithografie von George Bernard<sup>11</sup>

Abschließend beschäftigte sich Fresenius auch mit der „Füllung des Seltersers Wassers und Haltbarkeit derselben“. Er entwickelte eine Fülltechnik, die Verluste sowohl an Kohlenstoffdioxid als auch an Eisen sowie Mineralstoffen vermeiden hilft und veröffentlichte dazu auch die Analysendaten für „Kohlensäure“ im Vergleich seiner neuen Methode zu der bisherigen.

### **Wegweisende Charakteristika der Untersuchungsmethodik**

Fresenius entwickelte in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts eine grundlegende Vorgehensweise für eine qualitätsbewusste Untersuchung von Mineralwässern. Sie beginnt mit der persönlichen Begutachtung an der Quelle mit ersten qualitativen Analysen. In den Veröffentlichungen werden alle Details angegeben – von der Lufttemperatur bis zu den Personen, die vor Ort anwesend bzw. mitgewirkt und informiert haben. Ebenso präzise sind die Angaben zur Probenahme, die er wie auch die Analysenverfahren im Verlauf seiner in den 1840er Jahren

begonnenen Untersuchungen verbessert und stets in den in rascher Folge erscheinenden Lehrbüchern sowie ab 1862 in der von ihm gegründeten „*Zeitschrift für analytische Chemie*“ veröffentlicht hat. Die im Wiesbadener Laboratorium angewendeten Analysenverfahren sind ebenso präzise und somit reproduzierbar (als Doppelbestimmungen durchgeführt) beschrieben worden. Die Untersuchungsmethodik schließt eine kritische Diskussion der Ergebnisse, vor allem auch im Hinblick auf Fehler bei der Abfülltechnik und – nach weiteren zeitlich verschobenen Analysen – auf die Konstanz der Mineralstoff- und auch Spurenstoffgehalte ein. Aufgrund der präzisen Angaben ließen sich nach 1900 alle von ihm durchgeführten Analysen auch in Ionenkonzentrationen wie heute üblich umrechnen.



Abb. 4: Das Brunnenhaus heute - mit dem Archivgebäude im Hintergrund (Foto: Schwedt)

## Schlusswort von Fresenius zu dem Selterser Wasser (1866)

Von historischem Interesse (auch mit einem Blick auf die Vielfalt an Mineralwässern in den Getränkemärkten heute) ist der Schluss der zitierten Abhandlung, in dem Fresenius auch Stellung zum „künstlichen Mineralwasser“ (nach Friedrich Adolph August Struve<sup>14</sup>) nimmt:

„In dem Maße, in welchem sich der Luxus fast auf allen Theilen der Erde gesteigert hat, steigerte sich auch der Absatz des Selterser Wassers, ungeachtet des Umstandes, daß seit den letzten Decennien zahlreiche Mineralwasserfabriken künstliches Selterser Wasser in großem Maßstabe darstellen und in den Handel bringen. Diese Fabrikate werden von Vielen dem ächten Selterser Wasser vorgezogen, offenbar deshalb, weil sie – ähnlich dem Champagner – eine bedeutende Menge eingepreßter Kohlensäure [heute Hinweis: „mit Kohlensäure versetzt“] enthalten und somit beim Oeffnen der Flasche und Ausgießen stark moussiren.

Die künstlichen Selterser Wasser sind von sehr ungleicher Güte, je nach der Sorgfalt, mit welcher das dazu verwandte Wasser gereinigt und von der atmosphärischen Luft befreit wurde, je nach der Reinheit der bei seiner Darstellung verbrauchten Kohlensäure, den mehr oder minder richtigen Verhältnissen und dem Grad der Reinheit der zugesetzten Salze, wie endlich der Zweckmäßigkeit der bei der Darstellung benutzter Apparate. Bei manchen Fabrikaten beobachtet man in Folge mangelhafter Einrichtungen einen metallischen Nachgeschmack, bei nicht wenigen – in Folge des Umstandes, daß die atmosphärische Luft nicht, oder nicht genügend aus dem Wasser entfernt wurde – den fatalen Umstand, daß zwar das erste Glas stark schäumt, das Wasser in der Flasche aber seinen Gehalt an Kohlensäure rasch entweichen läßt, was bei dem ächten Selterser Wasser nicht der Fall ist.

Ich kann meine Abhandlung nicht schließen, ohne darauf aufmerksam zu machen, daß – wenn doch einmal moussirendes Selterser Wasser getrunken werden soll – das einfachste Mittel zu seiner Darstellung darin bestünde, daß man die enorme Menge des Wassers, welche jetzt noch unbenutzt aus dem Selterser Brunnen abläuft, unter höherem Druck mit reiner Kohlensäure sättigte. Man würde so ein Präparat von vorzüglicher Beschaffenheit erhalten, dessen Herstellungskosten – richtige Anlage und richtige Betrieb vorausgesetzt – selbstredend weit geringer sein würden, als die aller Fabrikate, weil ja bei Benutzung des ächten Selterser Wassers alle Kosten für die schwierige Herstellung eines vollkommen reinen, geschmack- und geruchlosen, luftfreien und mit Kohlensäure gesättigten Wassers, wie die für die zuzusetzenden Salze erspart würden, während sich die Kosten der Uebersättigung mit Kohlensäure gleich blieben. – Die Käufer könnten dann je nach ihrem Belieben gewöhnliches natürliches, oder ächtes, mit Kohlensäure übersättigtes, stark moussirendes Wasser beziehen und das ausgezeichnete Naturproduct käme voll zur Verwendung.“

## Summary

On the methodology of C. Remigius Fresenius' analysis of mineral waters: the historical spa in Niederselters

In the second half of the 19th century Fresenius developed a method of investigation for mineral waters, which in principle is used and valid until today. It is demonstrated by the investigations at the famous Selters mineral spring (Taunus) carried out in 1863. It includes sampling and first qualitative analysis at the mineral spring as well as exact, reproducible dates about the quantitative analyses (including procedures and calculation of the results). The investigations also cover the spring gases and the sinter at the mineral spring as well as inspections of the filling technique. The analytical results created in the beginning of the 20th century the basis for conversion into ion concentrations.

- <sup>1</sup> Bilder-Conversations-Lexikon für das deutsche Volk. Ein Handbuch zur Verbreitung gemeinnütziger Kenntnisse und zur Unterhaltung. In vier Bänden. Vierter Band S-Z. (Leipzig 1841).
- <sup>2</sup> Heinrich Will, Remigius Fresenius, "Chemische Untersuchung des Ludwigsbrunnens zu Homburg v. d. h.", *Ann. Chem. Pharm.*, 47 (1843), S. 341-349.
- <sup>3</sup> Remigius Fresenius, Heinrich Will, "Chemische Untersuchung der neugefassten, warmen Quelle zu Assmannshausen", *Ann. Chem. Pharm.*, 47 (1843), S. 198-211.
- <sup>4</sup> Remigius Fresenius, Heinrich Will, „Chemische Untersuchung der Mineralquelle ‚Bonifaciusbrunnen‘ zu Salzschlirf im Kr. Fulda, Gießen 1844“, *Ann. Chem. Pharm.*, 52 (1846), S. 66-77.
- <sup>5</sup> Carl Remigius Fresenius, „Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau. Erste Abhandlung.“, *Jb. des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau*, 6 (1850), S. 145-196.
- <sup>6</sup> Carl Remigius Fresenius, „Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau. Die Mineralquelle zu Niederselters“, *Jb. des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau*, 19/20 (1866), S. 453-510.
- <sup>7</sup> Norbert Zabel, Die wichtigsten chemischen Analysen der Mineralquelle zu Niederselters: 1770-1931, hrsg. von Eugen Caspary, Robert Spitzlay, Franz Josef Stillger, Norbert Zabel, *Geschichte von Niederselters, Selters (Taunus 1994)*, S. 416-430.
- <sup>8</sup> Georg Schwedt, „Carl Remigius Fresenius und seine analytischen Lehrbücher – ein Beitrag zur Lehrbuchcharakteristik in der analytischen Chemie“, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 315 (1983), S. 395-401.

- <sup>9</sup> Originalzitate in Anm. 3, S. 175, ferner in: Carl Remigius Fresenius, Anleitung zur quant. Analyse, 5. Aufl. (Braunschweig, 1863), S. 672.
- <sup>10</sup> Remigius Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl. (1877-1887), 2. Band, S. 231-232.
- <sup>11</sup> Ernst Hintz und Leo Grünhut, Deutsches Bäderbuch, bearb. unter Mitwirkung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes Berlin..., Einleitung. 2. Chemischer Teil. B. Besondere Grundsätze für die Darstellung der chemischen Analysenergebnisse (Leipzig 1907), S. L-LXIV.
- <sup>12</sup> s. ausführlich zu den genannten Analytikern und deren Untersuchungen in: Georg Schwedt, Berühmte Chemiker und Mediziner über den Selters Brunnen. Berichte zu Niederselters im Taunus aus fünf Jahrhunderten (Aachen 2013).
- <sup>13</sup> [Norbert Zabel,] Selters – ein Name erobert die Welt. Geschichte des Mineralbrunnens Niederselters. Dokumentation einer Ausstellung, hrsg. von Gemeinde Niederselters (Selters 2012).
- <sup>14</sup> zu Friedrich Adolph August Struve s. in: Georg Schwedt, Die vier Gesichter des Kohlenstoffdioxids (Augsburg 2010), S. 50-52.