

fälschten Qualitäten der Producte Bleiweiss, Mennige und Glätte als chemisch rein zu bezeichnen, obschon ihre Beschaffenheit thatsächlich den Begriffen chemisch rein im wissenschaftlichen Sinne nicht entspricht und auch nicht entsprechen kann. Vollkommen chemisch reine Bleiprodukte lassen sich nur im Laboratorium, nicht aber im Fabrikbetriebe im Grossen darstellen. Den in Fabriken hergestellten Bleifarben haften immer kleine Verunreinigungen an, welche in der Beschaffenheit der zur Darstellung verwandten Rohmaterialien, des benutzten Wassers und der Fabrikationsapparate beruhen. Diese kleinen Verunreinigungen, von welchen auch die besten, seither als chemisch rein bezeichneten Bleifabrikate nicht frei sind, vertragen sich nicht mit dem Begriffe „chemisch rein“, und es sind deshalb für die Entscheidung von Qualitätsdifferenzen im privaten und gerichtlichen Verfahren vielfach Schwierigkeiten und Weiterungen dadurch entstanden, dass die als Sachverständige angerufenen Chemiker nur dasjenige als chemisch rein anerkennen wollten und konnten, was auch im streng wissenschaftlichen Sinne, also absolut chemisch rein war. „Chemisch rein“ ist eben ein Begriff, welcher verschiedene Deutungen nicht zulässt.

Die Qualitätsbezeichnung eines Productes hat aber nicht den Zweck, Unklarheiten zu schaffen, sie soll vielmehr den Käufern eine bestimmte Gewähr in einer Form und Ausdrucksweise bieten, die an sich klar und auch für event. Streitfälle so gewählt ist,

dass sie den Gerichten und Sachverständigen ohne Weiteres dasjenige deutlich erkennbar macht, was der Verkäufer leisten will und was der Käufer beanspruchen kann.

Der Verein deutscher Bleifarbenfabrikanten, welchem sämtliche Bleifarbenbetriebe Deutschlands angehören, hat aus diesem Grunde beschlossen, dass von jetzt ab die besten, unverfälschten Qualitäten der Bleiprodukte Bleiweiss, Mennige und Glätte, welche seither als chemisch rein bezeichnet wurden, nur noch mit der Bezeichnung: „reines Bleiweiss“, „reine Mennige“, „reine Glätte“ in den Handel gebracht werden sollen.

Diese neue Bezeichnung bedeutet also keine Änderung in der Qualität, sondern sie bietet nur statt der alten, uncorrecten und zu Missverständnissen führenden eine richtige und zutreffende Benennung, welche selbstverständlich nur auf reine, unverfälschte Bleiprodukte Anwendung finden kann.

Es dürfte sich empfehlen, wenn die Herren Abnehmer der deutschen Bleifarbenfabriken auch ihrerseits die Kundschaft von der im Vorstehenden mitgetheilten Änderung Kenntniss geben wollten.

Vorsitzender: Damit ist die heutige Tagesordnung erschöpft.

Ich danke Ihnen für die grosse Hingabe, mit welcher Sie an der Sitzung des Gesamtvorstandes theilgenommen und mir die Leitung erleichtert haben und bitte Sie, mich vor Allem auch morgen bei der Hauptversammlung zu unterstützen.

Schluss gegen 5 $\frac{1}{4}$  Uhr.

[Fortsetzung folgt.]

### Kritisches über die physikalische Analyse der Mineralquellen.

Von Dr. Max Roloff, Privatdocent für physikalische Chemie a. d. Universität Halle.

[Schluss von S. 971.]

Ebenfalls von H. Koeppe ausgeführt ist die physikalische Analyse des Selterssprudels Auguste Victoria zu Selters a. d. Lahn<sup>16)</sup>.

Wenn die nur in geringen Mengen vorhandenen Substanzen unberücksichtigt bleiben, so ergiebt die chemische Analyse folgende Bestandtheile (in  $\frac{1}{100000}$  g-mol.)

18,6 Fe	16,4 Li	5188 Cl
808,5 Ca	17,2 NH <sub>4</sub>	22,2 SO <sub>4</sub>
630,4 Mg		5,5 Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
121,0 K		3910 HCO <sub>3</sub>
5914,8 Na		6390,1 H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Das dreiwertig anzunehmende Eisen ist als Hydroxyd in Lösung und wie oben als

osmotisch unwirksam zu betrachten. Analoges gilt für die Kieselsäure. Rechnen wir noch das NH<sub>4</sub> zu K, das Li zu Na zu, bleiben übrig:

868,5 Ca	5158 Cl
630,4 Mg	22,2 SO <sub>4</sub>
138,2 K	3864,8 HCO <sub>3</sub>
5931,2 Na	6438 H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Die abgekochte Lösung, aus der also die freie CO<sub>2</sub> als völlig entfernt, das Ca ausgefallen und die Bicarbonate in Carbonate umgewandelt angesehen werden, enthält noch die folgenden Ionen, deren Dissociation in der angegebenen Weise berechnet wurde:

	$\lambda$	$\alpha$	Ionen	Molek.	Leitf.
5931 Na	35,17	0,792	4690	1006	20,80
138 K	58,75	0,899	122	15	0,81
630 Mg	27,42 . 2	0,562	354	276	3,15
5185 Cl	56,35	0,864	4480	646	29,45
1072 CO <sub>2</sub>	40,2 . 2	0,561	605	425	8,60
				11435	62,81

<sup>16)</sup> Arch. Balneother. u. Hydrother. I, Hft. 8, 1898.

Die Hydrolyse der Carbonate ist hier nur gering, weil die Concentration gross und die Dissociationsbeeinflussung durch andere Salze erheblich ist ( $\alpha$  für  $\text{CO}_2$  ist nur 0,561 statt 0,721 im vorigen Falle). Der Betrag der Hydrolyse wird 3 Proc. nicht übersteigen. Die Ionenzahl wäre demnach um 18 zu vermehren. Der Leitfähigkeitsantheil für  $\text{CO}_2$  würde ebenso um 3 Proc., also um 0,26 zu vergrössern sein, wodurch die Leitfähigkeit 63,07 würde.

Bei  $0^\circ$  ist die Molenzahl um 2 Proc. etwa zu vergrössern; sie wäre also schliesslich zu 0,1168 etwa anzusetzen.

Die Leitfähigkeit ist hier wegen der Reibungsvermehrung um 1,5 Proc. zu verkleinern und wird dadurch etwa 62,3.

Zur experimentellen Prüfung wurde eine dementsprechende Lösung hergestellt aus 630  $\text{MgCl}_2$ , 138  $\text{KCl}$ , 3787  $\text{NaCl}$ , 1072  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Leitfähigkeit betrug 62,05, was in guter Übereinstimmung ist mit der berechneten Zahl 62,3. Nach anhaltendem Kochen fiel  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  aus und die Leitfähigkeit sank auf 60,03. Die Depression des Gefrierpunktes war vor dem Kochen  $0,212^\circ$  entsprechend 0,1158 Molen (0,1168 ber.) nach dem Kochen  $0,210^\circ$ .

Koeppé findet die Gefrierpunktserniedrigung auch hier grösser, nämlich  $0,230^\circ$  entsprechend 0,1243 Molen. Die Wiederauflösung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  würde einen Theil der Differenz erklären, doch ist die Differenz so gross, dass wohl noch Versuchsfehler bei der Bestimmung des Gefrierpunktes anzunehmen sind. Die für die Leitfähigkeit von Koeppé gemessene Zahl 51,0 — 49,9 ist auch hier wieder zu klein und zwar um etwa 20 Proc. Es scheint mir ein ganz erheblicher Messungsfehler vorzuliegen, denn ich trage Bedenken anzunehmen, dass die von mir hergestellte simple Salzlösung die divine Eigenschaft der Leitfähigkeit in einem höheren Grade besitzt, als der natürliche Selterssprudel. Ich muss befürchten, dass sonst bei Herrn Dr. Axel Winckler<sup>17)</sup> „die Gemüthlichkeit aufhört“, wenn ich die Heilquelle dermaassen „herunterreissen“ würde!

	$\lambda$	$\alpha$	Ionen	Molek.	Leitf.
5931 Na	35,0	0,796	4710	1221	20,75
138 K	58,6	0,896	134	4	0,81
630 Mg	28,4. 2	0,579	365	265	3,58
869 Ca	32,4. 2	0,612	531	338	5,63
5185 Cl	56,6	0,857	4450	612	29,34
22 $\text{SO}_4$	42,8. 2	0,543	11	11	0,19
3838 $\text{HCO}_3$	26,9	0,799	3070	640	10,33
			14816		70,63

<sup>17)</sup> Dr. Axel Winckler, Mineralwässer und Heilwässer, Wien 1901, Verlag der internat. Mineralquellen-Zeitung.

Die „von sämtlicher freien  $\text{CO}_2$  befreite“ Lösung besitzt vorstehende Zusammensetzung, Dissociation und Leitfähigkeit.

1. Wegen der Dissociationszunahme bei  $0^\circ$  ist die Molenzahl um etwa 2 Proc. zu vermehren, also etwa zu 0,1510 anzusetzen.

2. Die Leitfähigkeit ist wegen der Reibungszunahme um 1,5 Proc. zu vermindern, wird also 69,57.

3. Bei nicht vollständiger Umwandlung der Carbonate in Bicarbonate wird die Molenzahl geringer, die Leitfähigkeit grösser.

Zur Prüfung wurde eine Salzlösung hergestellt aus: 869  $\text{CaCO}_3$ , 630  $\text{MgCl}_2$ , 138  $\text{KCl}$ , 3787  $\text{NaCl}$ , 1065  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Dann wurde bei  $0^\circ$  Kohlensäure eingeleitet, bis das  $\text{CaCO}_3$  gelöst, jedoch noch eine Trübung vorhanden war.

In dem entsprechenden Falle beim Liebensteiner Wasser fanden wir die Leitfähigkeit 20,91 statt 20,5, also 2 Proc. zu gross. Hier wurde gemessen 71,51 statt 69,6, also etwa 2,7 Proc. zu viel. Wie oben erklärt sich dies vielleicht zum Theil auch hier aus der nicht vollständigen Umwandlung der Carbonate in Bicarbonate. Unter der Annahme, dass überhaupt keine Bicarbonate gebildet wurden, wäre der Leitfähigkeitsantheil für die Carbonate 13,66, die gesammte Leitfähigkeit 72,93. Die Umwandlung scheint bei diesem Versuche weniger vollständig erreicht worden zu sein, als im entsprechenden mit Liebensteiner Wasser.

Hiermit stimmt auch überein, dass die Gefrierpunktserniedrigung weniger freie  $\text{CO}_2$  ergab als oben (0,0223 Molen). Dieselbe war  $0,298^\circ$  entsprechend 0,1628 Molen. Nach Abzug der 0,1510 Salzmolen bleiben 0,0118 Molen freie  $\text{CO}_2$ .

Koeppé bestimmte die Depression im Mittel zu  $0,2735$ , was 0,1496 Molen entspricht. Demnach wären also überhaupt keine Molen freier  $\text{CO}_2$  zugegen gewesen, denn nicht einmal die berechnete Zahl der Salzmolen wird erreicht. Ganz sicher muss aber freie  $\text{CO}_2$  zugegen gewesen sein und so bleibt nur die Annahme, dass ein entsprechender Ausfall von  $\text{CaCO}_3$  die Depression in Folge der Anwesenheit freier  $\text{CO}_2$  compensirte. Koeppé erwähnt auch, dass die Lösung nach einigem Stehen einen starken Niederschlag absetzte.

Addiren wir zu den 0,1510 Salzmolen den Gehalt an freier  $\text{CO}_2$  (0,06461) hinzu, so erhalten wir 0,2156 Molen, die eine Depression von  $0,395^\circ$  bedingen würden. Koeppé findet  $0,390^\circ$ , die physikalische Untersuchung ergibt also hier nicht wie beim Liebensteiner Wasser mehr Molen als die chemische Analyse. Wir erklärten dies

oben durch Kohlensäureverluste beim Transport zur chemischen Untersuchung. Hier fällt aber der Grund für die Differenz fort, denn auch die physikalischen Messungen wurden an versendetem Wasser ausgeführt.

Es verlohnt sich, einen Blick auf die Berechnungsweise zu werfen, durch die Koeppe im Falle des Quellwassers „ohne freie  $\text{CO}_2$ “ die chemische und physikalische Analyse in Einklang zu bringen sucht. Nach der chemischen Analyse wären — vollständige Dissociation angenommen — 0,1672 Salzionen vorhanden, die physikalische Analyse ergibt nur 0,1470 Molen. Um den Dissociationsgrad zu berechnen, macht Koeppe auch hier den schon früher als gänzlich unlogisch charakterisirten Umweg über eine Kochsalzlösung von 0,0625 g-mol. Gehalt, welche gleiche Leitfähigkeit besitzt. Diese würde — vollständige Dissociation angenommen — 0,1250 Ionen enthalten. Die Differenz von 0,1470 — 0,1250 hat Koeppe hier aber nicht wie in dem analogen Falle des Liebensteiner Wassers zur Entdeckung neuer Substanzen geführt. Er theilt die Differenz 0,1672 — 0,1250 einfach durch 2 und nimmt an, dass die so erhaltenen 0,021 Molen die nichtdissociirten Salz-moleküle des Quellwassers darstellen. 0,1250 Ionen + 0,021 Moleküle = 0,1460 Molen ergeben dann auch nahezu die gesuchte Zahl 0,1470! Hier wird der unlogische Hinweg durch einen ebenso unlogischen Rückweg compensirt!

Die Leitfähigkeit des Quells findet Koeppe bei vollem  $\text{CO}_2$ -Gehalt zu 57,2 und 57,4, nach „Austreiben der freien  $\text{CO}_2$ “ zu 57,8 — 57,5. Dass die Zahlen im zweiten Falle etwas grösser sind, entspricht ganz unseren obigen Darlegungen über das Gleichgewicht zwischen Bicarbonaten und Carbonaten.

Aber alle Zahlen sind auch hier um 17 Proc. zu klein. Bei einiger Aufmerksamkeit hätte Koeppe das selbst sehen müssen. Die gleiche Leitfähigkeit besitzt eine  $\text{NaCl}$ -Lösung von 0,0625 g-mol. Gehalt. In dem Quell sind allein 0,0593 g-mol.  $\text{Na}$ -Salze enthalten, der Rest von 0,01637 g Mol. Salz soll also nur dieselbe Leitfähigkeit besitzen, wie 0,0032 g-mol.  $\text{NaCl}$ ? Welchen Fehler Koeppe gemacht hat, kann ich aus seinen Zahlen nicht ersehen, jedenfalls ist es aber ein ganz grober Fehler und solche Messungen sind durchaus keine „werthvolle Ergänzung“ der chemischen Analyse.

Ebenfalls von Dr. H. Koeppe ausgeführt ist kürzlich die Analyse der Szinyelipoczer Salvatorquelle<sup>18)</sup>. Für die

in der Einleitungsreclame vorhandenen sachlichen Fehler ist wohl nicht Koeppe selbst, sondern der Brunnenarzt, Kgl. Rath Dr. Stefan Boleman verantwortlich zu machen.

Die ausgekochte Lösung berechnen wir folgendermaassen.

	$\lambda$	$\alpha$	Ionen	Molek.	Leitf.
900,8 Na	39,2	0,882	795	79	3,53
101,5 K	61,0	0,934	94	5	0,62
35,4 Li	31,4	0,874	31	3	0,11
611,3 Mg	29,7. 2	0,612	374	237	3,63
266,5 Cl	61,5	0,933	248	9	1,63
123,2 $\text{B}_2\text{O}_3$	30,4. 2	0,904	115	8	0,75
873,6 $\text{CO}_3$	35,4. 2	0,548	478	395	6,20
				2503	16,49

1. Die Hydrolyse der Carbonate ist hier grösser als im Seltersprudel, kleiner als im Liebensteiner Wasser und wird nahezu 7 Proc. betragen, die Zahl der Ionen unter  $\text{CO}_3$  ist also um 33, der Leitfähigkeitsantheil um 0,43 zu vermehren.

2. Die Molenzahl ist bei  $0^\circ$  um 2 Proc. grösser, also etwa 2587.

3. Die Leitfähigkeit ( $1649 + 0,43$ ) ist um 1 Proc. wegen der Reibungszunahme zu vermindern, wäre also 16,75.

Koeppe findet die Gefrierpunktsdepression  $0,064^\circ$  entsprechend 0,035 Molen statt der berechneten 0,026. Die Differenz ist sehr gross, wird aber theilweise wohl durch Wiederauflösung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nach der Hydrolyse erklärt. Die Leitfähigkeit 12,62 statt 16,75 ist wieder um 25 Proc. zu klein. (Ausfall von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ !)

Das Bild der von „aller  $\text{CO}_2$ “ durch Ausfrieren befreiten Lösung stellt sich wie folgt dar:

	$\lambda$	$\alpha$	Ionen	Molek.	Leitf.
900,8 Na	38,3	0,864	777	116	3,45
101,3 K	59,8	0,917	93	9	0,62
35,4 Li	30,1	0,847	30	5	0,11
611,3 Mg	30,5. 2	0,622	380	231	3,73
1007,5 Ca	32,5. 2	0,619	623	385	6,55
127,8 $\text{SO}_4$	48,4. 2	0,694	88	39	1,23
266,5 Cl	60,0	0,912	243	21	1,60
123,2 $\text{B}_2\text{O}_3$	28,0. 2	0,876	108	15	0,69
3504,8 $\text{HCO}_3$	28,0	0,826	2895	534	9,81
				5914	27,79

1. Die Anzahl der Molen ist bei  $0^\circ$  um 2 Proc. grösser = 6032.

2. Die Leitfähigkeit ist wegen der Reibungsvermehrung 1 Proc. kleiner = 27,51.

Die Gefrierpunktsdepression beträgt nach Koeppe  $0,130^\circ$ , entsprechend 0,071 Molen. Ausser den 0,060 Salz-molen waren also noch 0,012 Molen freie  $\text{CO}_2$  zugegen. Die Leitfähigkeit 26,50 statt 27,51 ist zu klein, vielleicht aber bedingt durch schon eingetretenen Ausfall von Kalksalzen.

<sup>18)</sup> F. Buschmann, Budapest 1902.

An dem direct der Quelle entnommenen Wasser — wo also in Folge der freien  $\text{CO}_2$  nahezu vollständige Bicarbonisirung anzunehmen ist — findet Koeppe die Leitfähigkeit 27,80 in merkwürdig guter Übereinstimmung mit unserem theoretischen Werth (27,5).

Der Gehalt des Quells an freier  $\text{CO}_2$  beträgt nach der chemischen Analyse 5697 Moleküle. Insgesamt sind also  $6032 + 5697$  Molen = 0,11729 Molen vorhanden. Koeppe findet die Depression  $0,230^\circ$  entsprechend 0,1257 Molen, also 0,0084 Molen mehr. Vermuthlich ist diese Differenz bedingt durch Kohlensäureverlust, den das Wasser auf dem Transport zur chemischen Analyse erlitten hat, die nicht so unmittelbar an der Quelle ausgeführt wurde, als die Gefrierpunktsbestimmung.

Wir wollen noch einen Blick werfen auf die Art und Weise, wie Koeppe in diesem Falle seine Messungen mit der chemischen Analyse in Einklang zu bringen versteht. Er bemerkt: „Aus der physikalisch-chemischen Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung fanden wir einen Gehalt von 0,124 Molen pro Liter. Die chemische Analyse ergibt unter Annahme vollständiger Dissociation der Salze einen möglichen Gehalt von 0,1245 Molen pro Liter.“ Also hier, wo die Lösung bald doppelt so concentrirt ist als im Liebensteiner Wasser, beliebt es Koeppe, vollständige Dissociation anzunehmen. Würde er hier wieder seine Hintertreppe über die Kochsalzlösung benutzt haben, so hätte er gefunden, dass die entsprechende 0,0283 normale  $\text{NaCl}$ -Lösung bei vollständiger Dissociation nicht 0,1245 bis 0,0541 = 0,0704, sondern nur 0,0566 Ionen enthält. Die Differenz von 0,0138 Molen hätte zur Genugthuung der Brunneninteressenten doch so schön zum Nachweis diviner Substanzen, von denen kein Chemiker nichts weiss, dienen können. Schade!

Um die physikalisch-chemische Analyse mit der chemischen in Einklang zu bringen haben wir nach Koeppe also bisher schon drei Recepte, die je nach den „Indicationen“ des betr. Falles anzuwenden sind: 1. wir erklären die Differenz einfach durch das Vorhandensein von Substanzen, welche der Analytiker und der Surrogatfabrikant nicht nachweisen können (Liebensteiner Wasser); 2. wir nehmen die Salze nicht als vollständig dissociirt an und berechnen den Dissociationsgrad durch den Umweg über eine natürlich geschickt auszuwählende Salzlösung. Bleibt noch eine Differenz, so ist diese durch 2 zu dividiren und à conto nichtdissociirter Moleküle zu addiren

(Selterssprudel); 3. wir nehmen, wenn damit bessere Übereinstimmung erzielt wird, die Salze auch als vollständig dissociirt an. (Salvatorquelle.)

Dass durch solches Vertuschungssystem der wissenschaftliche Werth der ohnehin schon recht correcturbedürftigen Koeppe'schen Messungen nicht gehoben wird, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Die chemisch-physikalische Analyse des Oberbrunnens in Bad Salzbrunn ist nach Messungen von H. Jüttner bearbeitet von Dr. H. Kionka-Breslau<sup>19)</sup>. Dr. Kionka theilt zunächst eine chemische Analyse von Fresenius mit, welche die Bestandtheile in Form einer Reihe von Salzen angiebt. Weil diese Schreibweise aber den modernen Anschauungen nicht mehr entspricht, giebt Dr. Kionka eine Umrechnung der Analyse in Ionen und bezieht sich dabei auf die „höchst dankenswerthe“ Arbeit von R. Rosemann<sup>20)</sup>. Unglücklicherweise ist aber Rosemann trotz seines begeisterten Eintretens für die Ionentheorie sich noch nicht einmal über den Begriff eines Ions klar gewesen. Er nimmt die Ionen des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nämlich als  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3$  an! Von Koeppe<sup>21)</sup> ist das übrigens schon längst klargestellt worden. Wenn auch Prof. H. Schulz-Greifswald<sup>22)</sup> seinen Schüler Rosemann in Schutz zu nehmen gesucht hat, durch die Bemerkung, dass die Ionen Rosemann's eben nicht Ionen „im streng physikalischen Sinne“ wären, trotzdem ihnen die Eigenschaften dieser letzteren zugeschrieben werden, so sind doch Rosemann's Zahlen nur mit grosser Vorsicht zu gebrauchen. An dieser Vorsicht hat es Kionka aber durchaus fehlen lassen, wie ein Beispiel für viele zeigen soll. Fresenius giebt z. B.:

$$0,459\ 389\ \text{g}\ \text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,003\ 231\ \text{g-mol.}$$

$$0,052\ 829\ \text{g}\ \text{K}_2\text{SO}_4 = 0,000\ 303$$

In diesen 0,003 534 g-mol. im Brunnen enthaltener Sulfate sind also

$$0,003534\ \text{g-mol.}\ \text{SO}_4 = 0,3395\ \text{g}\ \text{SO}_4$$

oder

$$0,003534\ \text{g-mol.}\ \text{SO}_3 = 0,2829\ \text{g}\ \text{SO}_3.$$

Da Rosemann das Schwefelsäureion zu  $\text{SO}_3$  rechnet, schreibt er: Schwefelsäure 0,2829 g.

Dr. Kionka versteht diese Zahl aber nicht als  $\text{SO}_3$ , sondern als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und findet

$$\frac{0,2829}{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,002\ 885\ \overline{\text{SO}_4}\text{-Ionen,}$$

<sup>19)</sup> Der Oberbrunnen in Bad Salzbrunn 1601 bis 1901. Medicinische Festschrift. Breslau 1901.

<sup>20)</sup> R. Rosemann. Die Mineraltrinkquellen Deutschlands. Greifswald 1897.

<sup>21)</sup> Therap. Monh. 1897, 421.

<sup>22)</sup> Therap. Monh. 1897, 423.

während die Analyse von Fresenius 0,003534 — wie wir sahen — ergibt. Der gleiche Fehler wiederholt sich durchgehend und daher ist die von Dr. Kionka gegebene Umrechnung in Ionen gänzlich falsch. Die Tabelle enthält 0,05319417 Kationen-Valenzen gegen 0,03908579 Anionen-Valenzen!! Hätte Dr. Kionka die Anionen- und Kationenvalenzen zusammengerechnet, so wäre ihm diese Differenz wohl selbst aufgefallen.

Ich habe die Analyse des Brunnens nach den Angaben von Fresenius, nicht nach der „dankenswerthen“ Umrechnung von Rosemann zusammengestellt. Sie giebt folgendes Bild unter Vernachlässigung der minimalen Mengen und der colloidalen Substanzen.

	$\lambda$	$\alpha$	Ionen	Molek.	Leitf.
3534 Na	36,6	0,824	2910	579	12,936
Li					
60 K	59,6	0,913	55	4	0,358
270 Ca	34,6 . 2	0,672	178	92	1,868
324 Mg	31,0 . 2	0,635	206	118	2,01
353 SO <sub>4</sub>	46,5 . 2	0,667	236	117	3,28
302 Cl	60,1	0,914	276	23	1,81
3777 HCO <sub>3</sub>	27,6	0,819	3093	598	10,425
			7720		32,687

Bei 0° ist die Molenzahl 2 Proc. grösser, also etwa zu 7818 zu setzen.

Eine entsprechende Lösung stellte ich her aus 270 g-mol. CaCO<sub>3</sub>, 324 MgCO<sub>3</sub>, 60 KCl, 242 NaCl, 353 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1293 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und leitete bis zum vollständigen Verschwinden der Trübung Kohlensäure ein. Die Leitfähigkeit bei 18° betrug 31,88, was mit der berechneten Zahl 32,7 oder mit Rücksicht auf die Reibungs correction 32,4 genügend übereinstimmt.

Für das frisch an der Quelle mit vollem Kohlensäuregehalt entnommene Brunnenwasser bestimmte Jüttner die Gefrierpunktsdepression  $\Delta = 0,230^\circ$  entsprechend 0,125 Molen. Aus 7818 Salz molen und 4264 Molen CO<sub>2</sub> berechne ich den Molengehalt zu 0,12082. Die Differenz von 0,004 Molen kann auf CO<sub>2</sub>-Verluste zurückzuführen sein, die das Wasser erlitt, ehe es zur chemischen Analyse gelangte, wie wir Ähnliches ja stets constatirten. Jedenfalls stimmt mit dem experimentellen Ergebniss (0,125) die von mir berechnete Zahl (0,12082) besser überein, als die von Kionka ermittelte (0,1382).

Der von Kionka aus der „erträglichen“ Übereinstimmung zwischen 0,125 und 0,138 gezogene Schluss: „Man erkennt hieraus, dass, wie es oben vorausgesagt wurde, im Wasser des Oberbrunnens vollständige Dissociation der Salze herrscht und dass höchstens nur wenige in ihrer Menge nicht in Frage kommende neutrale Salz moleküle vorhanden

sind“ ist natürlich falsch, wie übrigens auch „vorausgesagt“ werden konnte. Der durchschnittliche Dissociationsgrad beträgt etwa  $\frac{7818}{8620} = 0,907$ , die „nicht in Frage kommende“ Menge neutraler Moleküle ca. 10 Proc.

Dass die Leitfähigkeit „mit Berücksichtigung aller der Vorsichtsmassregeln“ bestimmt wurde, „die H. Koeppe bei seinen Bestimmungen angewandt hat“, will ich wohl glauben, denn die von Jüttner gefundene Zahl 41,7 ist um 22 Proc. unrichtig.

Von Prof. Dr. E. Hintz ist die chemische und unter Assistenz von Grünhut auch die physikalisch-chemische Untersuchung des Rhenser Sprudels ausgeführt worden<sup>23)</sup>. Obgleich diese Analyse in zumeist sachgemässer und sorgfältiger Weise durchgeführt ist, kann ich mich doch nicht mit allen Ergebnissen derselben einverstanden erklären. Beginnen wir auch hier mit dem einfachsten Falle, mit der physikalischen Untersuchung des ausgekochten Wassers. Im Gegensatz zu Koeppe nimmt Hintz nicht so ohne Weiteres an, dass alles Calcium ausgefallen ist. Die Löslichkeit der in Frage kommenden Ca-Salze ist nach Kohlrausch

CaCO <sub>3</sub>	0,00013 g-mol.
CaSO <sub>4</sub>	0,015
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,02

Hintz findet einen Gehalt an Ca von 0,000052 g-mol., der also durchaus mit jenen Zahlen vereinbar ist.

Zur Berechnung der Analyse wollen wir 49,1 K, 17,3 Li, 13,9 NH<sub>4</sub>, 8,9 H zu den 4423,6 Na hinzuzählen und die nur in geringen Mengen vorhandenen Bestandtheile vernachlässigen. Da die Sulfate des Ca und Mg bedeutend löslicher sind als die Carbonate, nehmen wir an, dass noch der gesammte Gehalt an SO<sub>4</sub> (0,00562) in Lösung ist, der Rest der Anionen ist als CO<sub>3</sub> anzusetzen. Wir erhalten dann folgendes Tableau:

	$\lambda$	$\alpha$	Ionen	Molek.	Leitf.
0,00171 Mg	28,5 . 2	0,576	98	73	0,97
0,04513 Na	35,9	0,807	3642	622	16,24
0,02153 Cl	58,8	0,893	1921	232	12,68
0,00562 SO <sub>4</sub>	48,7 . 2	0,697	392	169	5,47
0,00789 CO <sub>3</sub>	45,0 . 2	0,687	542	247	7,15
			7266		42,51

1. Die Hydrolyse der Carbonate beträgt hier in Folge der starken Dissociationsbeeinflussung nur etwa 5 Proc. Die Ionenzahl wäre demnach um 27 zu vermehren, der Leitfähigkeitsantheil um 0,36.

<sup>23)</sup> Wiesbaden. C. W. Kreidel. 1902. Auch Zeitschr. angew. Chemie 1902, 643.

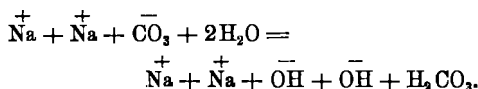
2. Bei 0° würde die Molenzahl dann zu 0,07 425 anzusetzen sein.

3. Unter Abzug von 1,5 Proc. für die Reibungsvermehrung und die Leitfähigkeit 42,2.

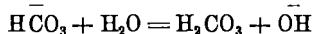
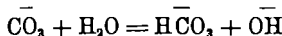
Ich habe eine entsprechende Lösung hergestellt aus 0,00 171 MgCl<sub>2</sub>, 0,01 811 NaCl, 0,00 561 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,00 789 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Die Leitfähigkeit betrug 42,34, was gut übereinstimmt mit dem berechneten Werth (42,2).

Nach langem Kochen trat Trübung in Folge des Ausfalls von Mg(OH)<sub>2</sub> ein und die Leitfähigkeit sank auf 39,84. Die Gefrierpunktsdepression wurde nicht bestimmt.

Unter der Annahme vollständiger Dissociation ergibt die chemische Analyse einen Gehalt von 0,082 019 Ionen. Hintz bestimmte die Gefrierpunktserniedrigung zu 0,160° entsprechend 0,086 487 Molen, also mehr, als besten Falles zu erwarten war. Hintz und Grünhut suchen den Grund hierfür in der Hydrolyse der Carbonate, die sie dem Schema gemäss annehmen:



Dieses Schema ist nicht ganz zutreffend, indem sich der Vorgang in zwei Phasen abspielt:



was freilich dasselbe Endresultat ergibt.

Jedenfalls wird das CO<sub>3</sub>-Ion durch 2 neue Ionen ersetzt, es findet also eine Vergrößerung der Molenzahl und der Leitfähigkeit statt, wie wir auch stets berücksichtigt haben.

Qualitativ ist diese Erklärungsweise ganz zutreffend, aber quantitativ ist sie nicht im Stande, den Fall darzustellen. Die Hydrolyse beträgt hier im höchsten Falle 5 Proc. und diesem Einfluss auf die Molenzahl ist von uns bereits Rechnung getragen, ohne dass wir die hohe Molenzahl von Hintz und Grünhut auch nur annähernd erreichten.

Aber auch wenn wir — ganz abgesehen von der praktischen Unmöglichkeit — alle CO<sub>3</sub>-Ionen durch 2 OH-Ionen ersetzen, also selbst die zweite Phase der Hydrolyse zu 100 Proc. annehmen, so erhalten wir in Betracht des stärkeren Dissociationsgrades der Hydroxyde bei 0° doch immer erst 0,081 Molen statt der oben berechneten 0,07425, was noch weit hinter der Zahl von Hintz und Grünhut 0,086487 zurückbleibt.

Wenn merkliche Hydrolyse eintritt, so muss ferner Mg(OH)<sub>2</sub> ausfallen, die Leitfähig-

keit und Gefrierdepression müssen also im Gegentheil stark sinken, wie ich für die erstere auch gefunden habe. Die von Grünhut gegebene Erklärung der Differenz ist also nicht zutreffend. Die Differenz ist aber vorhanden. Zweifellos hat die Gefrierpunktsbestimmung die Depression um 0,027° und den Moleculargehalt um 0,0875 — 0,0742 = 0,0133 g-mol. zu gross ergeben. Woran das liegt, vermag ich nicht zu sagen. War nicht alle freie CO<sub>2</sub> ausgetrieben, so dass noch Bicarbonate in Lösung waren? Wurde vielleicht beim Ablesen des Thermometers ein Irrthum begangen (0,160 statt 0,130)? Leider hat Grünhut die Leitfähigkeit der Lösung nicht bestimmt, was vielleicht Aufklärung bringen könnte. Nur das eine vermögen wir sicher zu behaupten: Bei Zugrundelegung der angegebenen chemischen Analyse ist die Gefrierpunktsbestimmung um nahezu 0,03° falsch.

Der natürliche Sprudel mit vollem Kohlensäuregehalt würde folgende Berechnung ergeben:

	λ	α	Ionen	Molek.	Leitf.
0,044236 Na	36,1	0,810	3649	770	15,97
0,000491 K	59,1				0,29
0,000173 Li	29,5				0,05
0,000139 NH <sub>4</sub>	58,2				0,08
0,003225 Ca	33,3.2	0,641	207	116	2,15
0,002689 Mg	30,0.2	0,615	165	104	1,61
0,021529 Cl	58,6	0,890	1916	213	12,65
0,024116 HCO <sub>3</sub>	27,9	0,829	2000	331	6,74
0,005016 SO <sub>4</sub>	45,4.2	0,651	366	196	5,10
			9168		44,64

Nach Abzug von 1,5 Proc. f. d. Reibungszunahme wird die Leitfähigkeit 44,0. Hintz findet 44,775. Er berechnet diesen für 18° gültigen Werth aus dem bei 22,1° direct gemessenen 48,447 unter Benutzung des Temperaturcoefficienten 0,02. Letzterer ist wohl zu klein angenommen und besser dürfte 0,024 zu setzen sein. Dann wird die Leitfähigkeit bei 18°: 44,1, nähert sich dem theoretischen Werthe also noch besser an.

Der Dissociationsgrad ist bei 0° um 2 Proc. grösser anzunehmen, die Molenzahl wird dann 0,09 334.

Den „mittleren Dissociationsgrad“ berechnet Grünhut nach einem von ihm angegebenen „exacten“ Verfahren zu 0,763. Diesen Werth halte ich für zu klein; die von mir benutzte und experimentell gut bestätigte Rechnungsweise würde — wenn überhaupt von einem mittleren Dissociationsgrad gesprochen werden kann — denselben zu 0,08 469  $\frac{0,10222}{0,10222} = 0,829$  bei 0° oder bei 18° etwa zu 0,812 ergeben. Die Methode von Grün-

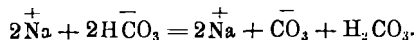
hut berücksichtigt nicht: 1. dass die Leitfähigkeitsfactoren zweierwerthiger Ionen je nach deren Combination mit ein- oder zweierwerthigen Ionen erheblich verschiedene Werthe haben. 2. Die Dissociationsbeeinflussung, wodurch die  $\lambda^\infty$  zu gross, und 3. die Reibungsvermehrung, wodurch die gemessene Leitfähigkeit zu klein wird. Alle diese Gründe setzen den Werth herab.

Für das nach Koeppe's Recept „von allerfreien  $\text{CO}_2$  befreite Wasser“ finden Hintz und Grünhut die Gefrierpunktserniedrigung 0,200" entsprechend 0,1093 Molen, also um 0,0160 mehr als wir berechnet haben. Den Mehrbetrag müssen wir auch hier als den Rest der noch nicht völlig ausgetriebenen freien Kohlensäure ansehen. Es verlohnt sich wohl, die in den einzelnen Fällen ermittelten Mengen freier  $\text{CO}_2$  zusammenzustellen, die noch zugegen waren, als bereits die erste Trübung eintrat, was ja freilich ein sehr dehnbarer Begriff bleibt, zumal der Ausfall von Carbonaten compensirend wirkt. Sie war bei:

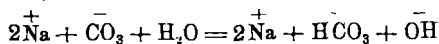
Liebensteiner Wasser (Koeppe)	0,0141 Molen
entspr. Salzlösung (Roloff)	0,0223 -
Selterssprudel (Koeppe)	— -
(starker Niederschlag)	
entspr. Salzlösung (Roloff)	0,0118 -
Salvatorquelle (Koeppe)	0,011 -
Rhenser Sprudel (Hintz u. Grünhut)	0,0160 -
(Niederschlag).	

Der zum Gleichgewicht der Bicarbonate und Carbonate erforderliche Gehalt an freier  $\text{CO}_2$  ist also bei den doch nicht so beträchtlich verschiedenen Fällen wenigstens der Grössenordnung nach doch der gleiche und entspricht, wie wir früher sahen, etwa dem theoretisch verlangten Betrage.

Die Messungen von Hintz und Grünhut an dem von der freien  $\text{CO}_2$  nahezu befreiten Sprudel stimmen mit unseren theoretischen Forderungen so gut überein, wie nur zu wünschen ist, und wenn Hintz und Grünhut die Verhältnisse klar übersehen und nicht wie Koeppe irrthümlicherweise die vollständige Entfernung der Kohlensäure angenommen hätten, wären sie sicher ebenfalls zufrieden gewesen. Leider aber lassen sie sich zu höchst bedenklichen Schlussfolgerungen verleiten. Da sie ihren sorgfältigen Messungen einen Irrthum von 0,029° nicht zumuthen wollten, suchten sie nach theoretischen Gründen für die Differenz. Sie kommen dabei zu dem an sich ganz richtigen Schluss, dass das Gleichgewicht zwischen den Bicarbonaten und Carbonaten durch Entfernung „aller freien  $\text{CO}_2$ “ gestört werden muss. Sie nehmen den Zerfall der Bicarbonate nach folgendem Schema an:



Hierdurch kann aber nie eine Vermehrung, sondern, wenn die  $\text{CO}_2$  ausgetrieben wird, nur eine Verminderung der Molenzahl verursacht werden. Es muss also weiter die Hydrolyse der Carbonate



herangezogen werden, die eine Zunahme der Molenzahl bedingt.

Indessen geben Hintz und Grünhut selbst zu, dass der Betrag der Molenzahlvermehrung nach dem heute bekannten Zahlenmaterial höchstens 0,17 Proc. entsprechend 0,00004 Molen erreichen kann, die Differenz von 0,0160 Molen also bei Weitem nicht zu erklären vermag. Was nun thun? Sie nehmen einfach die Hypothese zu Hülfe, „dass die Hydrolyse der Carbonate in Gegenwart anderer Salze erheblich über das Maass hinaus gesteigert ist, das wir in ihren reinen Lösungen beobachten“. Grünhut bemerkt dazu: „Ich glaube, dass diese Hypothese so lange der von Koeppe aufgestellten als gleichwerthig betrachtet werden darf, bis sie durch das Experiment als unrichtig widerlegt ist“.

Nun! es ist experimentell erwiesen, dass die Hydrolyse des  $\text{HgCl}_2$ , z. B. durch die Gegenwart anderer Salze z. B.  $\text{NaCl}$  in Folge der Beeinflussung der elektrolytischen Dissociation herabgesetzt wird. Die Hypothese ist also der Koeppe'schen Annahme einer räthselhaften Substanz durchaus gleichwerthig, d. h. ebenso falsch. Dass sie ganz unnöthig ist, wurde oben gezeigt.

Für den vollständigen, kohlensäurehaltigen Quell haben wir zu den 0,09334 Salzmolen noch die von der chemischen Analyse ermittelten 0,07114 Molen  $\text{CO}_2$  zu addiren und erhalten insgesamt 0,16448 Molen.

Hintz und Grünhut finden die Depression = 0,334° entsprechend 0,1825 Molen, also 0,0180 Molen zuviel. Wir haben nun in allen Fällen, wo die Depression direct an der Quelle bestimmt wurde, eine Differenz im gleichen Sinne constatiren können und den Minderbetrag der chemischen Analyse auf Verluste an freier  $\text{CO}_2$  beim Transport zurückgeführt. Diese Verluste betrugen beim

Liebensteiner Wasser	0,0109
Salvatorquell	0,0084
Oberbrunnen	0,004,

beim Selterssprudel war die Differenz negativ (— 0,002). Hier war aber auch die physikalische Untersuchung an versendetem Wasser ausgeführt worden.

Die Differenz ist im vorliegenden Falle ganz aussergewöhnlich gross und in Anbetracht der sorgfältigen Arbeitsweise von Hintz und Grünhut drängt sich die folgende Vermuthung auf.

Wir fanden bei dem durch Auskochen von der Kohlensäure befreiten Wasser eine ganz unerklärliche Differenz von 0,0133 Molen zu Gunsten der Gefrierpunktsbestimmung. Ziehen wir diesen Betrag hier ab, so wird der  $\text{CO}_2$ -Verlust nur 0,0047, also etwa eben so gross wie beim Oberbrunnen und durchaus wahrscheinlich. Sollte vielleicht der Nullpunkt des Thermometers um den entsprechenden Betrag von

$$0,0133 \cdot 1,83 = 0,027^0$$

zu hoch bestimmt worden sein, so dass allen gemessenen Depressionen in Salzlösungen dieser gleiche Fehler anhaftet?

Bei dem durch Ausfrieren von „aller freien  $\text{CO}_2$ “ befreiten Wasser würde der Rest an freier  $\text{CO}_2$  dann bis auf 0,0037 Molen vermindert werden, doch ist dies an sich nicht unmöglich, weil der Ausfall von Carbonaten compensirend wirkt und Hintz und Grünhut das Auftreten eines Niederschlages erwähnen. Auch beim Selterssprudel fanden wir ja analoge Verhältnisse.

Wir haben somit für die Differenz beim vollständigen Sprudel zwei durchaus naheliegende Erklärungen, zwischen denen ohne directen Versuch eine Entscheidung natürlich nicht zu treffen ist.

Wie erklären Hintz und Grünhut nun diese Differenz? Sie nehmen einfach wieder an, dass ganz neue, der physikalischen Forschung bisher entgangene Verhältnisse vorliegen!

Die vorhandenen 0,07 114 Moleküle freier  $\text{CO}_2$  sollen für die Differenz aufkommen, die  $\text{H}_2\text{CO}_3$  soll nämlich durch die Anwesenheit der Salze „wider Erwarten stark dissociirt sein“. Da nun die 0,07 114 Moleküle den osmotischen Werth von  $0,07\ 114 + 0,0180$  Molen haben müssten, würde der Dissociationsgrad der  $\text{H}|\text{HCO}_3$  nicht weniger als 40 Proc. betragen! Diese Hypothese stellt die ganze Theorie der elektrolytischen Dissociation einfach auf den Kopf, denn bisher wurde stets angenommen, dass die Gegenwart von Carbonaten die Dissociation der Kohlensäure stark herabsetzt. Zudem hat diese Grünhut'sche starke Säure keinerlei Einfluss auf die Leitfähigkeit, denn wir fanden, dass der experimentell bestimmte Werth derselben gut aus den Leitfähigkeiten der Salzionen allein berechnet werden konnte. Hintz und Grünhut verlangen also, dass ihrer einzigen Messung zu Liebe die ganze physikalische Chemie umkehren soll.

Wenn diese stark dissociirte  $\text{H}_2\text{CO}_3$  nun durch wiederholtes Gefrierenlassen und Umrühren ausgetrieben wird, so würde naturgemäss eine Abnahme der Depression um den entsprechenden Betrag von  $(0,07\ 114 + 0,0180) 1,83^0$  zu erwarten sein. Dieselbe wurde aber nur gefunden zu  $0,334^0 - 0,200^0 = 0,134^0 = (0,0724) 1,83^0$ . Beim Austreiben verhält sich die Grünhut'sche Säure also genau wie unsere altbekannte schwachdissociirte Kohlensäure. Doch sogar dieses natürliche Resultat giebt Hintz und Grünhut Gelegenheit zu neuen Entdeckungen. Die Bicarbonate mussten ja in dem von aller freien  $\text{CO}_2$  befreiten Wasser in Folge der Anwesenheit anderer Salze als aussergewöhnlich stark dissociirt angesehen werden! Beim Verschwinden der  $\text{CO}_2$  tritt also die „Überhydrolyse“ ein und dadurch müsste die dem  $\text{CO}_2$ -Verlust entsprechende Verminderung der Molenzahl zum grossen Theil compensirt werden? Wie helfen sich Hintz und Grünhut über diese Schwierigkeit hinweg? Nun einfach durch die Annahme, „dass mit der Austreibung der freien Kohlensäure gleichzeitig andere bisher unbekannte Reactionen sich abspielen, welche die durch Hydrolyse bedingte Vermehrung der Molenzahl grade compensiren.“

Wenn nun aber die unbekannte Reaction die „Überhydrolyse“ compensirt, so kann doch die Hydrolyse nicht die abnorm grosse Molenzahl bei dem ausgefrorenen Wasser erklären? Wie helfen sich Hintz und Grünhut hier? Sie vergessen einfach wieder, dass sie die unbekannte Compensationsreaction angenommen haben!

Ich möchte hier statt jeder weiteren Bemerkung den Schlusssatz des Grünhut'schen Vortrages<sup>21)</sup> anführen: „M. H.! Sie sehen, ob Sie nun Koeppe's Hypothesen folgen, oder ob Sie meinen Erklärungsversuch acceptiren, es bleibt immer ein Rest zurück, der unserm Nachdenken Spielraum lässt, unserer experimentellen Thätigkeit Arbeit zuweist.“

Möge sich dieses Nachdenken über die Hypothesen und Messungen von Grünhut und Koeppe für die physikalische Untersuchung der Mineralquellen fruchtbar erweisen und zur Verbesserung der experimentellen Thätigkeit anspornen!

Wir wollen uns nunmehr zu der Frage wenden, welchen Nutzen die physikalische Analyse der Mineralquellen überhaupt zu bringen vermag, vorausgesetzt natürlich, dass sie in sachgemässer Weise ausgeführt wird. Am besten wird es sein, wenn wir

<sup>21)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1902, 650.



die Ansicht Koeppe's und anderer Vertreter derselben zunächst darüber hören.

Koeppe sagt: „Mineralquellen sind nichts anderes als Salzlösungen“, in solchen sind die Salze theilweise dissociirt, aber „durch Rechnung können wir nicht ermitteln, wieviel Ionen und wieviel neutrale Moleküle in einem Mineralwasser vorhanden sind.“ Wir erhalten aber „für den Gehalt an Ionen einen Werth durch Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit“. Beides ist nun falsch. Erstens kann man den Gehalt an Ionen, wie wir mehrfach erwiesen haben, mit grosser Annäherung a priori berechnen, und zweitens liefert die Leitfähigkeit der Lösung keinerlei Mittel, den Ionengehalt zu berechnen, es sei denn, man nehme wie Koeppe ganz willkürliche Voraussetzungen und unlogische Schlussfolgerungen zu Hülfe. Koeppe sagt übrigens an anderer Stelle: „Wegen der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen, sowie wegen der gegenseitigen Beeinflussung der Ionen ist die specifische Leitfähigkeit kein absolutes Maass der Ionen.“

Also dazu taugt die physikalische Untersuchung nicht, und das ist zu bedauern, denn nach Koeppe ist das „Hauptergebniss“ der Untersuchung, dass „das untersuchte Mineralwasser neben dem Hauptgehalte an freien Ionen eine merkliche Menge (ca. 10 Proc. der Gesamtmenge) neutrale nicht dissociirte Salzmoleküle und die freie Kohlensäure in Form neutraler Moleküle enthält.“

Wir können das „Hauptergebniss“ nicht nur ebenso genau, sondern bedeutend genauer a priori voraus berechnen und die ganze physikalisch-chemische Analyse ist ein Luxus, welcher den Ausführenden unnütze Zeit und den Badeverwaltungen unnütze Geldauslagen kostet, sofern — ja sofern man nicht annimmt, dass die Mineralwässer eben etwas Anderes sind als Salzlösungen.

Diese Ansicht ist allerdings, wie ich schon Eingangs erwähnte, leider vielfach verbreitet, seitdem die in der balneologischen Litteratur aufgetauchten physikalisch-chemischen Schlagworte: Zustand der Salze in Lösungen, elektrische Ladung der Ionen, osmotischer Druck u. s. w. bedenkliche Ideenverwirrungen verursacht haben und zu Reclamezwecken ausgenutzt werden. Auf die schon angeführte, von Dr. Axel Winckler zur Beschränkung der Mineralwasserfabrikation aufgestellte Behauptung, dass die Salze in den Heilquellen sich von denselben Salzen in den „simplen Salzlösungen“ durch ihren Dissociationsgrad unterscheiden, braucht wohl nicht nochmals eingegangen zu werden.

Aber auch Andere halten es für möglich, dass zwei chemisch identische Lösungen — ja sogar zwei natürliche Quellen — noch physikalische Unterschiede aufweisen. So bemerkt z. B. Koeppe<sup>25)</sup>: „Die Möglichkeit ist nicht ausgeschlossen, dass zwei in ihren Hauptbestandtheilen vollkommen gleiche Quellen sich nach den neuen Untersuchungsmethoden als zwei thatsächlich nicht unwesentlich verschiedene Brunnen erweisen“ und an anderer Stelle<sup>26)</sup>: „Zwei Brunnen, der Homburger Ludwigsbrunnen und der Wiesbadener Wilhelmsbrunnen haben verschiedenen osmotischen Druck, obgleich sie nach der Analyse fast den gleichen Salzgehalt haben, sowohl was den Gehalt an festen Bestandtheilen insgesamt als auch den Gehalt an Chlornatrium anbetrifft.“

Koeppe macht aber hier erstens den Fehler, dass er den osmotischen Druck und Gefrierpunkt abhängig glaubt von den Gewichtsprocenten an Salz und nicht von dem Gehalt an Molen. Zweitens hat der Ludwigsbrunnen nach einer mir vorliegenden neuesten Analyse<sup>27)</sup> bei Annahme vollständiger Dissociation 0,2265 Salzionen. Rechnen wir dazu die 0,0603 Molen freie CO<sub>2</sub>, so könnte die Gefrierpunktsdepression des frischen Brunnens bestenfalls 0,525° betragen. Koeppe führt sie zu 0,697° an, und zwar sogar für den von aller CO<sub>2</sub> und von Kalk befreiten Brunnen! Zahlen beweisen zwar, wie man sagt. Solche Zahlen beweisen aber nichts, jedenfalls nicht das, was Koeppe beabsichtigt.

Aber ganz abgesehen von der gänzlichen Unzulänglichkeit des Koeppe'schen Beweisversuches in diesem einzelnen Falle ist die Behauptung einer möglichen physikalischen Differenz zwischen chemisch identischen Lösungen direct falsch und widerspricht den elementarsten Grundlagen der grade von Koeppe herangezogenen physikalisch-chemischen Theorie der verdünnten Lösungen.

Bei bestimmter Temperatur und bestimmtem äusseren Druck<sup>28)</sup> ist die Art und Concentration der Moleküle und Ionen in der

<sup>25)</sup> Arch. Balneol. und Ther. I. Bd., Heft 8, S. 31.

<sup>26)</sup> Verhdlg. Ges. Naturf. 68. Vers. 1896. II, 2. S. 83.

<sup>27)</sup> Ausführlicheres hierüber werde ich in einer demnächst erscheinenden Abhandlung bringen.

<sup>28)</sup> Von Poehl wird ein Unterschied zwischen Salzlösungen und natürlichen Quellen dadurch begründet, dass letztere sich unter hohem Drucke bildeten. Erstens ist aber der Einfluss selbst hoher Drucke nur ein geringer und zweitens würde sich das System beim Freiwerden von diesen Drucken sofort den niederen Druckverhältnissen anpassen. Vgl. Sitzber. Naturf. Ges. 68, Vers. II, 2. S. 85.

Lösung eindeutig gegeben, selbst im complicirtesten System. Ob ich z. B. ein Äquivalent KCl und ein Äquivalent NaBr oder KBr und NaCl auflöse, bleibt sich vollkommen gleich. Wenn ferner Liebreich<sup>29)</sup> bemerkt: „Auch die Menge der verschiedenen Arten der Kohlensäure, des Hydrates und Anhydrides, die ja beide, wie man nachweisen kann, existiren, kann analytisch nicht festgestellt werden“, so ist dem entgegenzuhalten, dass diese Feststellung auf physikalischem Wege möglich ist, und dass das Mengenverhältniss jedenfalls bei gleichen äusseren Umständen stets identisch dasselbe sein muss. Alle Versuche, den Quellen eine andere Constitution der Kohlensäure zu vindiciren, als entsprechenden Surrogaten<sup>30)</sup>, sind vergeblich.

Natürlich fallen damit auch alle Behauptungen, wie die folgenden Äusserungen von Dr. Axel Winckler<sup>31)</sup> in sich zusammen:

„Aber selbst angenommen, der Chemiker finde alle Grundstoffe heraus, aus denen eine Heilquelle zusammengesetzt ist, so ist er doch nicht im Stande, uns mit Gewissheit zu sagen, zu welchen Verbindungen diese Grundstoffe gruppirt sind. Dies ist die Achillesferse der analytischen Chemie“. „Einen Arzt wenigstens wird man es niemals glauben machen, dass es gleichgültig sei, ob die Schwefelsäure an Kali, Natron, Kalk oder Magnesia gebunden ist, ob das Chlor an Kalium, an Calcium oder Magnesium gebunden ist, ob der Schwefel in einem Wasser an Wasserstoff, Calcium oder Natrium haftet. Jede dieser Verbindungen wirkt doch anders auf den menschlichen Organismus.“

Nun sind ja aber die Salze in den Heilquellen grade deshalb nach Dr. Axel Winckler (vgl. S. 964) wirksam, weil sie elektrisch dissociirt sind. Wir haben also garnicht mehr KCl oder CaCl<sub>2</sub>, sondern nur Cl-Ionen, und ob die aus der Dissociation von KCl oder CaCl<sub>2</sub> herrühren, bleibt sich doch gänzlich gleich. Wie stellt Herr Dr. Axel Winckler sich zu diesem Widerspruch? Er sagt<sup>32)</sup>: „Man sollte doch den Mund nicht so voll nehmen. Die Chemie ist zwar im Stande, eine Reihe von Basen und Säuren in einem natürlichen Mineralwasser nachzuweisen, sie ist aber nicht im

Stand, sicher zu ermitteln, zu welchen Salzen diese Basen und Säuren vereinigt sind. (Von der Ionentheorie, wodurch die Sache erst recht problematisch geworden ist, wollen wir dabei sogar absehen.)“

Man höre! Ebenso wie Herr Dr. Winckler, um die Nothwendigkeit einer Beschränkung der Mineralwasserfabrikation darzuthun, die Salze in den Heilquellen als dissociirt annimmt, sieht er hier von der Ionentheorie „sogar“ ab, weil ihm die Sache sonst zu problematisch wird!!!

Auch Ewald<sup>33)</sup> hat übrigens auf dem 15. Balneologen-Congress 1893 den Unterschied zwischen künstlichen und natürlichen Mineralwässern betont, der auf der Willkür in der Zusammenstellung der in den Mineralwässern vorkommenden Salze von Seiten der Chemiker beruht. Ja sogar im Jahre 1897 behauptet J. Glax noch in seinem Lehrbuche der Balneotherapie (I. Bd. S. 155): „Keinesfalls sind wir bei der grossen Zahl von Säuren und Basen, welche in manchen Quellen vertreten sind, in der Lage zu wissen, zu welchen Salzen dieselben gruppirt sind.“

Man kann ruhig „den Mund etwas voller nehmen“. Eine Grundlage der seit 1887 bekannter gewordenen Ionentheorie ist das sogenannte Dissociationsgleichgewicht, das auf der fortgesetzten Compensirung zweier Processe beruht, 1. des fortwährenden Zerfalls einer bestimmten Anzahl sämmtlicher in der Lösung vorhandener dissociationsfähiger Moleküle, 2. der fortwährenden Wiedervereinigung von Anionen und Kationen zu allen nur möglichen Combinationen. Sollten also z. B. in einem natürlichen Wasser ursprünglich vielleicht NaCl und CaSO<sub>4</sub> gelöst worden sein, so zerfallen diese in die Ionen Na, Ca, Cl, SO<sub>4</sub> und bei der Wiedervereinigung bilden sich dann sofort durch die speciellen Verhältnisse genau fixirte Mengen von NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> und CaSO<sub>4</sub>, die wiederum zerfallen u. s. w. Wir haben also alle nur möglichen Ionencombinationen in der Lösung, und zwar in genau bestimmbarer Menge, wenn wir nur die Massenverhältnisse und Dissociationsgrade der Salze kennen.

Der Mineralwasserfabrikant erhält also identisch dieselbe Lösung, wenn er nur die gleichen Ionenmengen hinein bringt, gleichviel in welcher Combination, und schafft durch Auflösung von CaCl<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht nur ein „Isomeres“ oder eine „Caricatur“ des angenommenen Mineralquelles, wie Dr. Winckler auf Grund seiner

<sup>29)</sup> Therap. Monatsh. 1893, 416.

<sup>30)</sup> Lenné, Therap. Monatsh. 1897, 558.

Fischer, Ber. Vers. Verein d. Mineralquellen-Inter. 1901, 64.

<sup>31)</sup> Zur Beschränkung der Mineralwasserfabrikation, Vortrag, 1892, Kösen. Verlag der Balneol. Zeitg. 1892, Nürnberg.

<sup>32)</sup> Mineralquellen und Heilwässer, Wien 1901, Verl. d. intern. Mineralquellen-Zeitung.

<sup>33)</sup> Therap. Monatsh. 1893, 416.

Ansichten über die Ionentheorie behauptet, die allerdings kein „Isomeres“, sondern eine „Caricatur“ der van't Hoff-Arrhenius'schen Entdeckungen sind.

Auch Professor Fischer-Breslau<sup>34)</sup> wirft dem Mineralwasserfabrikanten vor: „Den schwefelsauren Kalk bringt man als Calciumchlorid hinzu und erwartet, dass dieses sich mit den gleichfalls zugesetzten Sulfaten zu schwefelsaurem Kalk umsetze.“ Ja! das erwartet man allerdings, und noch nie ist die Erwartung getäuscht worden. Herr Professor Fischer muss doch wissen, dass man in ganz analoger Weise (mit  $\text{BaCl}_2$ ) die Sulfate quantitativ nachweist!

Dass die physikalische Analyse keine Unterschiede zwischen Lösungen derselben chemischen Zusammensetzung nachweisen kann und — bei sachgemässer Behandlung — die Hoffnungen aller Leute enttäuschen wird, welche solches aus Geschäftsrücksichten wünschen, ist von vornherein klar. Ihr Hauptzweck erscheint also damit verfehlt.

Wenn ferner grade Koeppe behauptet<sup>35)</sup>, dass „Mengen, für welche die chemische Waage nicht ausreicht, durch physikalisch-chemische Methoden nachweisbar sind“, so wirkt das höchst befremdend. Seine Ablesefehler bei den Gefrierpunktsbestimmungen — von den Leitfähigkeitsmessungen mit 20 Proc. Fehler garnicht zu reden — betragen schon  $0,005^\circ$  d. h. lassen  $0,002$  g-mol. ungewiss. Die hierin doch auch von ihm als richtig anerkannte chemische Analyse des Liebensteiner Wassers war aber im Stande, noch  $0,000002$  g-mol. Aluminiumphosphat nachzuweisen, also grade  $\frac{1}{1000}!!$  oder gar  $0,0000003$  g-mol.  $\text{BaSO}_4$  also nahezu  $\frac{1}{10000}$  seiner Fehlergrenze!! Die Genauigkeit der chemischen Analyse kann durch Gefrierpunktsbestimmungen überhaupt nicht erreicht werden, selbst wenn man bei sachgemässer Ausführung die 10—20 fache Präcision der Koeppe'schen Messungen als möglich ansieht. Höchstens die Leitfähigkeitsmessungen könnten in Frage kommen, aber nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen über die Natur der Lösungen und — über die Zuverlässigkeit der Ausführung!

Der Nutzen der physikalisch-chemischen Analyse der Mineralwässer scheint mir demnach bisher sehr übertrieben worden zu sein und von einer „nothwendigen Ergänzung“ der chemischen Analyse ist vorläufig noch keine Rede.

<sup>34)</sup> Ber. Vers. Verein Mineralquellen-Interessanten 1901.

<sup>35)</sup> Therap. Monatsh. 1901, 110.

Die Gefahren, welche die Einführung der physikalischen Analyse hier mit sich gebracht hat, sind dagegen sehr grosse. Erstens werden Leuten, die nicht selbst die Ergebnisse sachgemäss beurtheilen können, falsche Ideen von räthselhaften Substanzen, spiritistisch-chemisch geheimnissvollen Reactionen und Kräften in den Kopf gesetzt, und es wird das in manchen Kreisen heute leider bestehende Bestreben gestärkt, sich durch Operiren mit unverständenen physikalisch-chemischen Bezeichnungen ein hochwissenschaftliches und von den Laien angestauntes Löwenfell umzuhängen.

Zweitens ist die physikalische Chemie auf dem besten Wege, zur „Schutzheligen der Mineralquellen-Reclame“ zu werden, indem ihre Resultate in entstellter oder grade ins Gegentheil verkehrter Form von Brunnenverwaltungen dem Laienpublikum vorgeführt werden, um à tout prix eine Überlegenheit der natürlichen Quellen über die künstlichen Mineralwässer zu erweisen.

Wenn die physikalische Chemie damit in den Dienst einer guten und an sich durchaus begründeten Sache gestellt wird, so muss die Art und Weise wie dies seitens übereifriger Balneologen geschieht, ihr doch erheblichen Schaden bringen und deshalb habe ich geglaubt, dem entgegenzutreten zu sollen.

## Bericht über die 74. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Karlsbad.

### I.

#### Abtheilung Chemie einschliesslich Elektrochemie.

I. Abtheilungssitzung. Vorsitzender Prof. Skraup (Graz) 22. September 1902.

#### 1. v. Baeyer (München).

Baeyer macht erst 2 kurze Mittheilungen. Die erste betrifft die Erscheinung, dass man beim Überleiten von Ozon über festes Ätzkali eine Substanz erhält, welche im Aussehen der Schwefelleber ähnelt. Anscheinend derselbe Körper wird gebildet beim Einleiten von Ozon in stark gekühlte wässrige Kalilauge, wobei man einen blauen gegen Wasser beständigen Körper erhält. Die Lösung entfärbt sich aber beim Erwärmen unter Zersetzung. v. Baeyer spricht die Vermuthung aus, dass es sich hier um ozonsaures Kali handelt, entsprechend etwa dem kohlsauren Kalium.

Die zweite Mittheilung betrifft das Ortho-nitrosophenol. Es ist bekannt, dass sich