

jedoch bei weiterem Waschen mit Alkohol ganz schwach gelblich gefärbt, während der Alkohol farblos abläuft.

7. Die orange gefärbte Wolle wird mit destilliertem Wasser übergossen, und das letztere bei Zimmertemperatur mit Kohlendioxyd gesättigt; das Gas wurde vorher durch Waschflaschen mit Wasser geleitet und von Salzsäuredämpfen befreit. Das anfangs farblose Wasser färbt sich bald gelb und nach 2–3-stündigem Einleiten von Kohlendioxyd ist der Farbstoff ganz im Wasser gelöst, während die Wolle nach dem Spülen mit destilliertem Wasser farblos erscheint.

8. Die orange gefärbte Wolle wird in essigsäurehaltiges Wasser eingelegt und erweist sich nach dem Spülen mit Wasser als entfärbt.

9. Wiederholung des Versuches 8, jedoch statt der Essigsäure unter Zusatz von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure, mit gleichem Resultat.

10. Die Lösung des Azoammoniumhydroxyds wird vor der Berührung mit der Wolle durch Essigsäure angesäuert und färbt dann Wolle nicht mehr, auch nicht nach Zusatz von Natriumacetat.

11. Die mit Sodalösung bis zur stark alkalischen Reaktion (auf Curcuma) vermischte essigsäure Lösung färbt Wolle ebenso wie die Lösung des Hydroxyds.

12. Seide verhält sich bei Wiederholung der Versuche 4, 8, 9 und 10 wie Wolle.

13. Baumwolle wird dagegen von der alkalischen Lösung des Azoammoniumhydroxyds nicht gefärbt.

## Die physikalisch-chemische Analyse der Mineralwasser.

(Zur Erwiderung an M. Roloff.)

Von E. Hintz und L. Grünhut.

M. Roloff<sup>1)</sup> veröffentlichte in der letzten Zeit eine Reihe von Arbeiten, in denen er die Mehrzahl der bisher erschienenen physikalisch-chemischen Untersuchungen an Mineralquellen kritisiert. Er gelangt hierbei zu einem geringerschätzigen Urteil über die vorliegenden experimentellen Leistungen und bemißt auch ganz allgemein den Wert derartiger Studien nicht hoch. Wir hatten nach dem Erscheinen der ersten Publikation Roloffs vor, gelegentlich einer von uns vorbereiteten zusammenfassenden Arbeit über die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Mineralwasserforschung gegen die uns betreffenden Einwände Stellung zu nehmen. Da wir diese Arbeit aus äußeren Gründen noch zurückstellen müssen und Roloff in der Zwischenzeit seine Angriffe auch auf uns in ver-

schärfter Form erneuert hat, so halten wir es für geboten, mit unserer Antwort nicht noch länger zu zaudern.

In den Arbeiten Roloffs tritt in erster Linie die Tendenz zu Tage, dem Mißbrauch theoretischer physikalisch-chemischer Betrachtungen oder experimenteller Ergebnisse entgegenzutreten, der sich bei Erörterung der Frage nach der Identität künstlicher und natürlicher Wasser gezeigt hat. Diese Tendenz haben unsere Veröffentlichungen mit denen Roloffs gemein, wenn auch die Form, in der wir sie zum Ausdruck brachten, eine minder scharfe ist. Wir sind jederzeit und allerorten der von Koeppel vertretenen Meinung entgegengetreten, als machten die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Analyse die Annahme bisher unbekannter oder in den Analysen nicht berücksichtigter Bestandteile in den Mineralquellen nötig. Ebenso haben wir uns auf das deutlichste gegen die z. B. von A. Winckler ausgesprochene Ansicht gewendet, es könnten die Dissoziationszustände in den natürlichen Wassern andere sein, als in den analytisch gleich zusammengesetzten künstlichen Salzlösungen.

In unserer Arbeit über den Rhenser Sprudel<sup>2)</sup> sagen wir auf S. 31: „Für das von der freien Kohlensäure befreite Mineralwasser erscheint uns demnach Koeppels Erklärungsversuch, daß man aus derartigen Ergebnissen auf die Existenz besonderer, durch chemische Analyse nicht faßbarer Substanzen in den natürlichen Mineralwassern schließen dürfe, als nicht unbedingt zwingend.“ Zu demselben Gegenstand heißt es auf S. 32 unseres Berichtes über den Großen Sprudel zu Neuenahr<sup>3)</sup>: „Wir haben an verschiedenen Stellen zu erkennen gegeben, daß wir wenig geneigt sind, uns diesem für den Chemiker äußerst unbefriedigenden Erklärungsversuch anzuschließen.“

Weiter hat der eine von uns (G.) in seinem Vortrage auf der Düsseldorfer Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker<sup>4)</sup> darauf hingewiesen, daß Koeppels Hypo-

<sup>2)</sup> E. Hintz und L. Grünhut. Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Rhenser Sprudels. Wiesbaden. C. W. Kreidel 1902. — Auch Balneologische Zeitung **13**, S. 164, 172 u. 181 (1902).

<sup>3)</sup> E. Hintz und L. Grünhut, Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Großen Sprudels zu Bad Neuenahr. Sonderabdruck aus Bd. 55 der Jahrb. d. nassauischen Vereins für Naturkunde. Wiesbaden. J. F. Bergmann. 1902. — Abgekürzt auch Balneologische Zeitung **14**, S. 42 u. 59 (1903).

<sup>4)</sup> L. Grünhut, diese Zeitschrift 1902, S. 646 u. 648.

<sup>1)</sup> Zeitschrift für angewandte Chemie 1902, S. 964 u. 994. — Genügt die chemische Analyse als Grundlage für die therapeutische Beurteilung der Mineralwässer? 46 pp. Halle. Carl Marhold 1903. — Zeitschr. f. d. gesamte Kohlensäureindustrie **9**, S. 1, 37, 71, 108, 140, 177, 209, 249, 286 (1903).

these nichts anderes darstelle, als eine „Wiedererweckung des alten Brunnengeistes“, welche für den Chemiker „mindestens etwas Unbefriedigendes“ habe. Er hat gezeigt, zu welch sonderbaren Schlüssen über die Natur der von Koeppe vermuteten unbekannten Substanz die experimentellen Ergebnisse führen, und hat deshalb nach einer anderen Erklärung gesucht.

In ebenso deutlicher Weise trat der eine von uns (G.) bei Gelegenheit der XI. Jahresversammlung des Allgemeinen Deutschen Bäderverbandes am 13. Oktober 1902 in Bad Nauheim<sup>5)</sup> nicht nur der Lehre Koeppe, sondern auch den Anschauungen Wincklers entgegen. In Beziehung auf letztere wurde wörtlich ausgeführt: „Von anderer Seite ist der Meinung Ausdruck verliehen worden, daß vielleicht im natürlichen Mineralwasser die Dissoziation qualitativ oder quantitativ verschieden sein möge von derjenigen in einem künstlichen Wasser von gleicher Bauschzusammensetzung. So verständlich es mir auch erscheint, wenn heute unter der Herrschaft des Neovitalismus in der Medizin von ärztlicher Seite eine solche Lehre aufgestellt wird, die gewissermaßen zwischen der Werkstatt der Natur und dem Laboratorium des Menschen unterscheidet, ebenso sehr möchte ich als Chemiker vor dieser Lehre warnen. Soweit unsere Kenntnis reicht, zeigen gleiche Lösungen — sofern sie nur wirklich völlig gleiche analytische Zusammensetzung haben — die gleichen Dissoziationsverhältnisse, sie mögen hergestellt sein, wo und wie man will.“

Man möge unsere Arbeiten nachschlagen; man wird keine Stelle finden, an der wir für die natürlichen Mineralwasser Eigenschaften angenommen hätten, von denen wir voraussetzten, daß sie nicht in ihrem Charakter als einfache Salzlösungen von bekannter Zusammensetzung wurzeln könnten. Unsere Versuche zur Erklärung der bei der physikalisch-chemischen Untersuchung gefundenen auffallenden Tatsachen sind von diesem Standpunkt aus unternommen. Ja, der eine von uns (G.) hat zur experimentellen Prüfung dieser Erklärungsversuche ausdrücklich eine Prüfung der Verhältnisse an künstlichen Mineralwässern in Aussicht gestellt<sup>6)</sup>.

Roloff mußten alle diese Äußerungen dem Wortlaut oder mindestens dem Sinne nach bekannt sein. Unsere Arbeit über den Rhenser Sprudel, sowie den Düsseldorfer

Vortrag Grünhuts zitiert er im Original und auf unsere Untersuchungen des Großen Sprudels zu Neuenahr mußte er durch die von ihm so vielfach herangezogene Balneologische Zeitung, die einen über zwei Nummern sich erstreckenden Auszug daraus brachte, hingewiesen worden sein. Was schließlich den Nauheimer Vortrag Grünhuts betrifft, so zitiert Roloff zu wiederholten Malen<sup>7)</sup> nach dem Referate der Balneologischen Zeitung Stellen aus Wincklers in der Diskussion erfolgter Gegenäußerung. Aus diesem Referat geht aber unsere Stellungnahme mit aller Schärfe hervor.<sup>8)</sup>

Was soll man nun dazu sagen, wenn man in Roloffs Arbeiten durchweg in seine Polemik gegen die bereits vor ihm von uns bekämpften Anschauungen unsere Namen einbezogen findet! Wir haben keine Stelle in Roloffs Publikationen aufgefunden, an der er seine Leser über unsere wahre Ansicht in diesen Fragen unterrichtete. Vielmehr liest Roloff aus unseren Äußerungen das direkte Gegenteil von dem heraus, was wir wirklich gesagt haben.

Zum Belege hierfür mögen nur wenige Stellen dienen. Roloff<sup>9)</sup> schreibt: „Koeppe, Grünhut und Jüttner haben sich die Mühe genommen, ihre Messungsergebnisse mit den Forderungen der Theorie zu vergleichen. — Es ist — interessant zu sehen, was für großartige neue Entdeckungen über die Natur der natürlichen Mineralquellen sie zur Freude der gesamten Brunnenreklame dabei gemacht haben.“ Ein andermal heißt es: <sup>10)</sup> „Alles spottet über die, wie Grünhut nun endlich nachgewiesen hat, so unzulänglichen Theorien der physikalischen Chemie, welche wohl für „simple Salzlösungen“ gelten, aber nicht für die divinen Mineralquellen.“

Endlich möchten wir noch die folgende Äußerung Roloffs<sup>11)</sup> wiedergeben: Es „muß rücksichtslos aufgedeckt werden, was unter der Flagge hochwissenschaftlicher Untersuchungen dem auf den klingenden Namen Fresenius vertrauenden Publikum für unglaubliche Ungereimtheiten aufgetischt werden, auch wenn dadurch die Märchen von der Überhydrolyse, der Überkohlen säure und den

<sup>7)</sup> Zeitschr. f. d. gesamte Kohlensäure-Industrie 9, 37 u. 39, 1903.

<sup>8)</sup> Es heißt an dieser von Roloff zitierten Stelle, Balneologische Zeitung 13, 245, 1902, Winckler „bezog die Äußerung des Vortragenden, auch einem Mediziner sei es unverzeihlich, anzunehmen, Dissoziationszustände könnten in den natürlichen Mineralwässern andere sein, als in künstlichen Mineralwässern, auf sich.“

<sup>9)</sup> Zeitschr. f. d. gesamte Kohlensäure-Industrie 9, 210, 1903.

<sup>10)</sup> Ebendas. 9, 288, 1903.

<sup>11)</sup> Ebendas. 9, 251, 1903.

<sup>5)</sup> L. Grünhut, Balneologische Zentralzeitung 1903.

<sup>6)</sup> L. Grünhut, Zeitschrift für die gesamte Kohlensäure-Industrie 8, 387, 1902.

geheimnisvollen Reaktionen zerstört werden, welche selbstverständlich nur die natürlichen Mineralwasservorden künstlichen Salzlösungen voraus haben.“

Soweit die Kritik Roloffs unsere experimentellen Ergebnisse und unsere Erklärungsversuche betrifft, haben wir sie noch weiter unten zu besprechen. Zunächst halten wir uns an der Hand der vorstehenden Gegenüberstellungen für berechtigt, gegen die Art Roloffs, die Tendenz unserer Arbeiten in ihr Gegenteil zu verkehren, auf das entschiedenste Einspruch zu erheben.

Auf der gleichen Stufe ungenügender Information seines Leserkreises über unseren Standpunkt steht es, wenn Roloff gelegentlich verschweigt, daß einzelne seiner Einwände gegen Koeppes gleichsinnig bereits vor ihm von uns erhoben worden sind. Dazu gehören die Bemerkungen über die ungeeignete Berechnung des Dissoziationsgrades des Mineralwassers durch Vergleich desselben mit einer Kochsalzlösung von gleicher Leitfähigkeit<sup>13)</sup>. Doch legen wir hierauf keinen besonderen Wert.

Roloffs absprechende Kritik unserer Arbeiten steht teilweise im Zusammenhange mit dem abweisenden Standpunkt, den er gegenüber der physikalisch-chemischen Mineralwasserforschung prinzipiell einnimmt. Nach ihm ist „die physikalische Chemie auf dem besten Wege zur Schutzheiligen der Mineralquellenreklame zu werden“<sup>13)</sup> und die physikalische Analyse „ist nur ein Luxusartikel, den sich wohlhabende Brunnenverwaltungen immerhin leisten mögen, denn die physikalischen Eigenschaften können auf Grund der Ionentabelle genauer vorausberechnet werden, als Koeppes sie experimentell zu ermitteln vermochte“<sup>14)</sup>.

Wir können dem nicht beistimmen, und der eine von uns (G.) hat die Gründe, um dererwillen uns die physikalische Analyse eine „notwendige Ergänzung“ der chemischen zu sein scheint, in seinem Düsseldorfer Vortrage auseinandergesetzt<sup>15)</sup>. Diese Gründe haben mit den von Koeppes ins Feld geführten nichts gemein und sind weit davon entfernt, ein Patronat über die natürlichen Mineralwasser zu begründen. Sie stützen sich darauf, daß zur Zeit die Darstellung der chemi-

schen Zusammensetzung eines Mineralwassers in Form einer Ionentabelle aus theoretischen und praktischen Gründen als die beste und zweckmäßigste angesehen werden muß. Diesen Standpunkt teilt auch Roloff<sup>16)</sup>. Wenn wir uns gegenwärtig anschicken, die Zusammensetzung eines Mineralwassers in Ionen auszudrücken, so müssen wir uns bewußt sein, daß wir auch damit seiner Beschaffenheit keinen vollkommen adäquaten Ausdruck verleihen. Die Salzmoleküle sind ja nur zum Teile dissoziiert, neben vorherrschenden Ionen enthält das Wasser auch noch ungespaltene Moleküle. Es erscheint deshalb unbedingt erforderlich, den Dissoziationsgrad der gelösten Salze zu bestimmen, damit man ersehen kann, der wievielte Teil der im Analysenbericht aufgeführten Ionen wirklich in dieser Form vorhanden ist. Zur Lösung dieser Aufgabe halten wir die Heranziehung der physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden für geboten.

Als einen weiteren Antriebs zur Anstellung derartiger Untersuchungen erachten wir die Aufstellung von Koeppes Theorie von den unbekannten Bestandteilen der Mineralquellen. So wenig sie uns von vornherein plausibel erschien, dennoch glaubten wir sie nur durch Wiederholung von Koeppes Versuchen und Diskussion des so gewonnenen Materials widerlegen und als überflüssig dartun zu können. Deshalb haben wir auch, gleich Koeppes, den Gefrierpunkt des infolge Kohlensäureverlustes sich eben trübenden, wie auch des ausgekochten Wassers bestimmt, nicht aber um — wie Roloff gelegentlich in Beziehung auf andere Autoren sagt — eine einmal eingeführte „Mode“ mitzumachen oder um „auf die üblichen Spielereien einzugehen“<sup>17)</sup>. Roloff freilich, obwohl er betont, daß er die Existenz chemisch bisher nicht faßbarer Stoffe „durchaus nicht für unmöglich“ hält<sup>18)</sup>, scheint diesem Grund keine Berechtigung zuzuerkennen. Er versucht zu zeigen, daß Koeppes Messungen a priori ungenau sind, und erkennt ihnen entsprechende Beweiskraft nicht zu, verschließt sich also wohl deshalb der Einsicht in die Notwendigkeit ihrer experimentellen Nachprüfung.

Was nun den ersten, für uns wesentlichen Punkt, die Ermittlung des Dissoziationsgrades betrifft, für die wir in erster Linie die Bestimmung der Leitfähigkeit heranzogen, so erklärt Roloff die Messung für überflüssig, weil diese Konstante aus der Ionentabelle

<sup>13)</sup> Vergl. Hintz und Grünhut, Rhenser Sprudel S. 24, 1902, und Roloff, Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Industrie 9, 211, 1903.

<sup>14)</sup> D. Zeitschr. 1902, S. 1004.

<sup>15)</sup> Genügt die chemische Analyse etc. S. 42. (1903.)

<sup>16)</sup> D. Zeitschr. 1902, S. 645 u. 647. — Vergl. auch Balneologische Zentralzeitung 1903.

<sup>17)</sup> Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Industrie 9, 2 u. 3 (1903).

<sup>18)</sup> Roloff, Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Industrie 9, 109 u. 209 (1903).

<sup>19)</sup> Genügt die chemische Analyse etc., S. 28.

berechnet werden kann. In der Tat stimmt das Ergebnis seiner Berechnung der Leitfähigkeit mit unserer Messung am Rhenser Sprudel ziemlich gut überein.

Trotzdem ist die von Roloff benutzte Art der Berechnung<sup>19)</sup>, die sich auf die von Kohlrausch ermittelten Ionenbeweglichkeiten bei verschiedener Konzentration stützt, nicht frei von Annahmen, die zwar der Wahrheit meist ziemlich nahe kommen mögen, aber einer gewissen Willkür nicht ermangeln. Wir zählen diese Annahmen im folgenden auf.

1. Die gegenseitige Beeinflussung der Dissoziation der einzelnen Salze und der Einfluß derselben auf den spezifischen Leitfähigkeitsfaktor wird durch ein Näherungsverfahren rechnerisch berücksichtigt, für welches Roloff an den zitierten Stellen die theoretische Begründung nicht mitteilt.

2. Die Tatsache, daß die zweiwertigen Ionen andere Leitfähigkeitswerte haben, je nachdem sie an zwei einwertige oder ein zweiwertiges Ion gebunden sind, berücksichtigt Roloff derart, daß er zwischen den beiden für die zweiwertigen Ionen möglichen Werten entsprechend dem Zahlenverhältnis der um sie konkurrierenden ein- und zweiwertigen Ionen interpoliert. Richtiger müßte aber an Stelle des Mengenverhältnisses das Verhältnis der Quadratwurzeln aus den Dissoziationskonstanten<sup>20)</sup> benutzt werden, die freilich außerhalb der Gültigkeitsgrenzen von Ostwalds Verdünnungsgesetz nicht ermittelt werden können.

3. Dieselbe Abweichung von der Forderung der Theorie findet sich bei der Berechnung der den zweiwertigen Ionen entsprechenden ungespaltenen Moleküle.

4. Für die in geringer Menge sich findenden Nebenbestandteile sind äquivalente Mengen der wesentlichen Bestandteile in die Rechnung eingesetzt worden, so  $K^+$  für  $NH_4^+$ ,  $Na^+$  für  $Li^+$ , oder in einem anderen Fall wird  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $NH_4^+$  und  $H^+$  zu  $Na^+$  hinzugezählt.

5. Wo die Beweglichkeiten eines Ions nicht bekannt sind, werden die eines anderen an deren Stelle benutzt. So bedient sich Roloff in Ermangelung der Kenntnis der Beweglichkeiten des Bicarbonations  $HCO_3^-$  der von Kohlrausch für das Anion der Essigsäure  $CH_3COO^-$  angegebenen Werte, welche ihnen „sehr nahe“ kommen.

6. Die Berücksichtigung der Hydrolyse und der Differenz des Dissoziationsgrades bei

0° und 18° C. erfolgt nur auf Grund oberflächlicher Abschätzungen nach ganzen Prozenten.

Es ist zuzugeben, daß trotz dieser mehrfachen Willkür die experimentell ermittelten Werte Roloffs mit den berechneten ziemlich gut übereinstimmen. Erwägt man aber mit welcher geringer Mühe eine exakte Bestimmung der Leitfähigkeit mit Hilfe der Telephonmeßbrücke vorgenommen werden kann, und berücksichtigt, daß diese Messung nicht nur unabhängig von den erwähnten willkürlichen Annahmen ist, sondern auch von der Unsicherheit, mit der die einzelnen der Berechnung zu Grunde liegenden Leitfähigkeitskonstanten behaftet sind, so versteht man nicht, wie Roloff der Rechnung vor der Messung den Vorzug geben kann. Es muß wohl eine prinzipielle Abneigung gegen physikalisch-chemische Mineralwasser-Analysen sein, die ihn zu diesem Ergebnis führt.

Gelegentlich der Besprechung unserer Leitfähigkeitsbestimmungen moniert Roloff auch den von uns gebrauchten Wert 0,02 für den Temperaturkoeffizienten  $\tau$ . Auch hier zeigt sich, wie noch mehrfach, eine eigenartige Steigerung in der Schärfe des Ausdrucks, je länger sich Roloff mit der Kritik der einschlägigen Arbeiten beschäftigt. Zuerst<sup>21)</sup> heißt es nur, der Wert sei „wohl zu klein angenommen und besser dürfte 0,024 zu setzen sein“, später aber<sup>22)</sup> wird von der „Benutzung eines unrichtigen Temperaturkoeffizienten“ gesprochen. Die Frage dürfte wohl, solange der Temperaturkoeffizient für das Bicarbonation  $HCO_3^-$  nicht bestimmt ist, weder in dem einen noch im andern Sinne positiv zu entscheiden sein. Daß bei Benutzung von  $\tau = 0,024$  eine um 1,5 Proz. bessere Übereinstimmung der Messung mit dem von Roloff berechneten Leitfähigkeitswert erzielt wird, dürfte bei der eben charakterisierten Unsicherheit der berechneten Zahl nicht beweisend sein.

Aus der Leitfähigkeit berechneten wir mit Hilfe einer leicht durchsichtigen Formel<sup>23)</sup> den mittleren Dissoziationsgrad des Mineralwassers. Roloff zieht auch hier die Berechnung aus der Analyse vor, bei der dieselben willkürlichen Annahmen gemacht werden, wie bei der Berechnung der Leitfähigkeit. Gegen unsere Formel erhebt er<sup>24)</sup> den Einwand, sie berücksichtige nicht

1. daß die Leitfähigkeitsfaktoren zweiwertiger Ionen je nach deren Kom-

<sup>19)</sup> D. Zeitschr. 1902, S. 968, 970, 994 u. 999; Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Industrie 9, 110 u. 140 (1903).

<sup>20)</sup> J. H. van 't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Erstes Heft, S. 132 (1898).

<sup>21)</sup> Roloff, D. Zeitschr. 1902, S. 999.

<sup>22)</sup> Roloff, Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Industrie 9, 210 (1903).

<sup>23)</sup> Grünhut, d. Zeitschr. 1902, S. 647.

<sup>24)</sup> Roloff, d. Zeitschr. 1902, S. 999.

bination mit ein- oder zweiwertigen Ionen erheblich verschiedene Werte haben;

2. die Dissoziationsbeeinflussung, wodurch die  $\lambda_a^\infty$  zu groß werden;
3. die Reibungsvermehrung, wodurch die gemessene Leitfähigkeit zu klein wird.

Roloff übersieht hier, daß sich in unserer Formel der Dissoziationsgrad ergibt als der Quotient aus der gemessenen Äquivalentleitfähigkeit und aus der Summe der mittleren äquivalenten Leitfähigkeit aller Anionen und aller Kationen bei unendlicher Verdünnung. Der Zähler des Bruches ist also eine gemessene Größe, der Nenner aber ist unabhängig von dem sub 1 gemachten Einwand, wie am einfachsten ein Vergleich der in den beiden Tabellen 8a und 8b bei Kohlrausch und Holborn<sup>25)</sup> sich findenden Werte für unendliche Verdünnung lehrt. Diese Werte sind:

Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung bei 18° C.

	2-wertige Ionen in Verbindung mit 1-wertigen	2-wertige Ionen in gegenseitiger Verbindung
$\frac{1}{2}$ Ba <sup>..</sup>	57,3	57
$\frac{1}{2}$ Sr <sup>..</sup>	54,0	54
$\frac{1}{2}$ Ca <sup>..</sup>	53,0	53
$\frac{1}{2}$ Mg <sup>..</sup>	49	48
$\frac{1}{2}$ Zn <sup>..</sup>	47,5	47
$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> <sup>''</sup>	69,7	70
$\frac{1}{2}$ C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>''</sup>	63,0	63

Ebenso beruht auch der zweite Einwand auf Verkennung der Tatsache, daß hier lediglich die Konstanten für unendliche Verdünnung, nicht die für eine bestimmte Ionenkonzentration geltenden, in Betracht kommen. Wir glauben im vorstehenden bewiesen zu haben, daß die von uns benutzte Methode zur Ermittlung des Dissoziationsgrades wohl der von Willkür nicht freien Berechnungsweise Roloffs vorzuziehen sein dürfte. Hiermit ist aber zugleich die Überlegenheit der Messung, also der physikalisch-chemischen Analyse des Mineralwassers über die Berechnung aus den Ergebnissen der chemischen Analyse dargetan.

Wir kommen nunmehr zu Roloffs Kritik unseres Erklärungsversuches der bei der Gefrierpunktdepression beobachteten Besonderheiten. Es sind dies diejenigen Erwägungen, die von Roloff mit den Schlagworten „Überhydrolyse“ und „Überkohlenensäure“ versehen worden sind. Wir dürfen in dieser Angelegenheit kurz sein.

Wie ein unparteiischer Leser namentlich aus der in dem Düsseldorfer Vortrage von Grünhut gegebenen Darstellung leicht erkennen kann, haben wir diese Erwägungen durchaus nicht als wohlfundierte Theorie vorgebracht, sondern auf ihre Unsicherheit selbst hingewiesen. Sie sind von uns ausdrücklich als Hypothesen bezeichnet worden, die einer experimentellen Prüfung noch bedürfen, und wir haben die Vornahme einer solchen in Aussicht gestellt.

Wir sind nicht der Meinung, daß der Dogmatismus irgendwo die Wissenschaft gefördert habe, und haben uns deshalb bei der Bekämpfung von Koeppes Ansicht nicht auf einen dogmatischen Standpunkt stellen wollen. Wir haben vielmehr zunächst nachgeprüft, ob Koeppes Beobachtungen zutreffend sind. Als auch wir bei unseren Versuchen eine Differenz zwischen der aus der chemischen Analyse und aus der Gefrierpunktbestimmung sich ergebenden Molenzahl beobachteten, suchten wir nach einer Erklärung, die nicht — wie diejenige Koeppes — unbekannte Substanzen heranzieht.

Wenn wir dabei mit allem Vorbehalt darauf hinwiesen, daß möglicherweise die von uns näher erörterten Punkte bei der Erklärung herangezogen werden könnten, so glauben wir richtiger vorgegangen zu sein, als wenn wir von vornherein und von oben herab die tatsächlichen Beobachtungen für falsch erklärt hätten, weil sie mit etwaigen vorausberechneten Werten nicht übereinstimmten<sup>26)</sup>. Mehr als durch solch dogmatische Kritik fördert man den Fortschritt des Wissens, wenn man versucht, die jeweils bekannt gewordenen Tatsachen — und sei es auch nur vorläufig — durch eine Hypothese zu verknüpfen. Eine solche gibt der zur weiteren Aufklärung nötigen experimentellen Tätigkeit Richtung und Anregung und beschleunigt so — gleichgültig ob sie Bestätigung findet oder schließlich als irrig erkannt wird — die Gewinnung eines endgültigen Urteils.

Lediglich in diesem Sinne haben wir unsere Erörterungen angestellt. Sie sollten zeigen, daß die Erklärung der beobachteten Tatsachen auch auf einem anderen Wege als auf dem von Koeppes betretenen versucht werden muß und kann. Unsere weiteren Studien haben uns seitdem gelehrt, daß die

<sup>25)</sup> Das Leitvermögen der Elektrolyte, 1898, S. 200.

<sup>26)</sup> Wir wollen übrigens auch an dieser Stelle nochmals hervorheben, daß wir nirgends gesagt haben, die von uns ins Auge gefaßten hydrolytischen Vorgänge oder eine etwaige Dissoziation der Kohlensäure finde sich nur bei natürlichen und nicht bei künstlichen Mineralwässern.

Hydrolyse nicht in dem ursprünglich ins Auge gefaßten Maße zur Erklärung herangezogen werden darf, und wir haben das in unserer Ende 1902 erschienenen Arbeit über den Neuenahrer Sprudel<sup>27)</sup> deutlich ausgesprochen. Wir müssen es Roloff zum Vorwurf machen, daß er auch in seinen nach dieser Zeit veröffentlichten Arbeiten — und in diesen gerade mit besonderer Schärfe — gegen uns polemisiert hat, ohne der von uns selbst, und unbeeinflusst von ihm, gemachten Einschränkung zu gedenken.

Daß wir bei dem Versuche einer ersten Zusammenfassung neu gewonnener Tatsachen Hypothesen erörtert haben, die wir alsbald selbst einschränken mußten, in dieser Tatsache an sich wird wohl niemand etwas finden. Solches hat sich schon an Größeren, wohl auch an Roloff<sup>28)</sup> ereignet. Schlimmer freilich wäre es, wenn unsere Erörterungen tatsächlich von vornherein „unlogisch“ wären und wenn wir unsere Leser wirklich mit Absicht „konfus“ gemacht hätten, damit sie unseren „letzten kleinen Trick garnicht mehr bemerken.“ Diese von Roloff<sup>29)</sup> beliebte Ausdrucksweise — über deren Geschmack wir das Urteil anheimstellen — nötigt uns in der Tat noch zu einigen Worten.

Daß die Hydrolyse der Carbonate qualitativ in Betracht kommt und nur quantitativ nicht zur Erklärung ausreicht, ist von Roloff mit fast denselben Worten zu gegeben worden, die wir selbst gebrauchten<sup>30)</sup>. Wenn wir eine quantitative Steigerung dieses Vorgangs durch die Gegenwart anderer Salze damals für möglich hielten, so haben wir damit keinen fundamentalen Fehler begangen, wie Roloff meint. Denn wenn Roloff gegen uns die Fälle anführt, in denen Dissoziation und Hydrolyse durch die Gegenwart fremder Salze herabgedrückt werden, so übersieht er, daß wir ausdrücklich Fälle anführen konnten, in denen das Gegenteil eintritt.<sup>31)</sup> Wir bezogen uns auf die Vermehrung der Dissoziation mancher Mineralsäuren durch die Zugabe von Neutralsalzen, wie sie sich in der Zunahme der Inversionsgeschwindigkeit offenbart.

Wir hätten hinzufügen können, daß von mancher Seite zur Erklärung der Abweichungen der starken Elektrolyte von

Ostwalds Verdünnungsgesetz ähnliche Anschauungen herangezogen wurden. Man hat darauf hingewiesen, daß mit steigendem Ionengehalt die Dielektrizitätskonstante von Lösungen zunimmt, die ihrerseits wieder das Dissoziationsvermögen der Flüssigkeiten beeinflusst. „Auch auf den sicher festgestellten Fall, daß im Gebiet mäßiger Dissoziation die äquivalente Leitfähigkeit eines in Benzotrinitril gelösten Salzes mit steigender Konzentration wächst, scheint dieselbe Erklärung anwendbar: die dissoziierende Wirkung des Lösungsmittels steigert sich mit wachsender absoluter Ionenkonzentration dermaßen, daß sie den nach dem Massenwirkungsgesetz allein erfolgenden Dissoziationsrückgang überwiegt“<sup>32)</sup>.

Wir haben also tatsächlich nur eine quantitative Steigerung von Vorgängen in Erwägung gezogen, deren qualitative Realität nicht geleugnet wird.

Da wir nun eine Vermehrung der osmotischen Konzentration über das erwartete Maß nicht nur bei dem ausgefrorenen — unserer ersten Meinung nach von aller freien Kohlensäure befreiten — Wasser beobachteten, sondern auch bei dem „mit vollem Kohlensäuregehalt“ zur Untersuchung gebrachten, so erwogen wir weiter die Möglichkeit, ob hierfür nicht eine vermehrte Dissoziation der Kohlensäure verantwortlich gemacht werden könnte. Da im kohlen-säurehaltigen Wasser die Hydrolyse der Carbonate noch nicht eingetreten sein konnte, so müßte der etwaige Einfluß der Kohlensäuredissoziation auf den Gefrierpunkt der erst beim Austreiben der freien Säure sich geltend machenden Wirkung der Hydrolyse auf dieselbe Konstante mindestens gleichen. In diesem Sinne war von Kompensation der Vorgänge beim Austreiben der Kohlensäure die Rede. Ebenso würde der Einfluß der hierbei verschwindenden Kohlensäureionen auf die Leitfähigkeit, teilweise durch die infolge der Hydrolyse entstehenden Hydroxylionen kompensiert werden.

Wo liegt nun in alledem der Mangel an Logik, die Konfusion und wo gebrauchen wir Tricks?

Speziell über die Kohlensäure hat der eine von uns (G.) wörtlich folgendes gesagt<sup>33)</sup>. „Sie ist wider Erwarten merklich dissoziiert. Ich wage nicht zu entscheiden, ob letzteres infolge Wechselwirkung mit den sonstigen vorhandenen Ionen wirklich der Fall sein

<sup>27)</sup> S. 842.

<sup>28)</sup> Vergl. R. A. Begg, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge 8, 234, 1903.

<sup>29)</sup> Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Industrie 9, 251, 1903.

<sup>30)</sup> Grünhut, diese Zeitschr. 1902, 648. — Roloff, ebendas. 1902, 999.

<sup>31)</sup> Grünhut, d. Zeitschr. 1902, 649.

<sup>32)</sup> M. le Blanc. Lehrbuch der Elektrochemie. 2. Aufl. 102, 1900.

<sup>33)</sup> Grünhut, d. Zeitschr. 1902, 649.

kann, etwa infolge einer chemischen Einwirkung, wie solche von Setschenow auf Grund seiner Absorptions-Versuche z. B. zwischen Kohlensäure und Chlornatrium für möglich gehalten wird. Ob auf diese Weise Wasserstoffionen in erheblicher Menge neben  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen existieren können, halte ich nicht für sicher.“ Wir fügen diesem Zitat hinzu, daß G. Bodländer und P. Breull<sup>34)</sup> eine Vermehrung der Dissoziation der Kohlensäure infolge der Gegenwart von Chlornatrium für erwiesen halten. Wir haben also auch hier nichts behauptet, was von vornherein unsinnig wäre, wie man leicht glauben könnte, wenn man nur Roloffs Kritik liest, und haben es an der nötigen Zurückhaltung nicht fehlen lassen.

Wir möchten bei dieser Gelegenheit ein Licht auf die Art werfen, wie Roloff uns zitiert, er, der — wenn auch nicht mit Beziehung auf uns — schreibt<sup>35)</sup>: „da es natürlich an Beweisen für die neue Sonderstellung der Heilquellen fehlte, wurde einfach in der ungeniertesten Weise falsch zitiert.“ Nun, Roloff gibt unsere oben abgedruckte Äußerung so wieder<sup>36)</sup>, daß er sagt, wir hätten die Kohlensäure als „wider Erwarten stark dissoziiert“ hingestellt. An der ersten der unten angeführten Stellen ist das Wort stark sogar innerhalb Gänsefüßchen angeführt. Daß in dieser Wiedergabe unsere vorsichtige, immer das Hypothetische betonende Ausdrucksweise fast in ihr Gegenteil verkehrt wird, ist leicht ersichtlich.

Auch sonst nimmt es Roloff mit der Wiedergabe unserer Resultate nicht zu genau. So sagt er<sup>37)</sup> über die Gefrierpunktbestimmung am Rhenser Sprudel, wir hätten „erwähnt, daß ein starker Niederschlag ausfiel.“ Wir<sup>38)</sup> berichten aber nur von einer „eben beginnenden Trübung.“

Aus dem übrigen Inhalte von Roloffs Arbeiten heben wir hervor, daß der von ihm geäußerte und theoretisch begründete Gedanke, die Erhöhung der osmotischen Konzentration des ausgefrorenen Mineralwassers

sei auf ein Zurückhalten von freier Kohlensäure zurückzuführen, sich bei einer experimentellen Nachprüfung durch uns am Neuenahrer Sprudel als richtig erwiesen hat.

Minder glücklich ist Roloff jedoch in seiner Erklärung der am frischen, den vollen Kohlensäuregehalt aufweisenden Mineralwasser beobachteten Gefrierpunktanomalien. Er erklärt<sup>39)</sup> „diese Differenz aus Kohlensäureverlusten, die das Wasser auf dem Transporte zur chemischen Analyse, die nicht so unmittelbar an der Quelle angestellt wurde, beim Umfüllen u. s. w. erlitten hat.“ Roloff spottet darüber, daß „diese einfache Erklärung des Kohlensäureverlustes beim vollständigen Sprudel keinem einzigen der Herren eingefallen“ ist. Uns konnte sie freilich nicht einfallen, weil sie unmöglich richtig ist. Roloff scheint nicht zu wissen, daß man behufs Bestimmung der Gesamtkohlensäure das Mineralwasser direkt an der Quelle in verstopfte, mit Calciumhydroxyd beschickte, gewogene Kölbchen abfüllt, sodaß Kohlensäureverluste ausgeschlossen sind. Er hätte es aber wissen können, denn das Verfahren ist in Fresenius' Anleitung zur quantitativen Analyse<sup>40)</sup> beschrieben und wir hatten in unserer Arbeit über den Rhenser Sprudel<sup>41)</sup> unter Anführung der Seitenzahlen ausdrücklich darauf hingewiesen, daß wir uns der in dem genannten Buche beschriebenen Methoden bedient haben. Ehe man einem anderen Autor grobe Fehler bei der Arbeit, bez. ein Übersehen von Fehlern, die in der Methode liegen, vorwirft, muß man sich doch zum mindesten davon überzeugen, nach welcher Methode er gearbeitet hat.

Wie uns neuere Untersuchungen wahrscheinlich gemacht haben, liegen die Ursachen der hier in Rede stehenden Differenz in Schwankungen des Kohlensäuregehaltes der stoßweise als Sprudel aufsteigenden Mineralquellen, die unter Umständen wesentlich größer sind, als man bisher angenommen hat. Wir kommen hierauf an anderer Stelle noch näher zurück.

Wiesbaden, Chem. Laboratorium Fresenius, Juli 1903.

<sup>34)</sup> D. Zeitschr. 1901, 387.

<sup>35)</sup> Genügt die chemische Analyse etc. S. 6.

<sup>36)</sup> D. Zeitsch. 1902, 1001; Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Industrie 9, 251, 1903.

<sup>37)</sup> Zeitschr. f. d. gesamte Kohlensäure-Industrie 9, 179, 1903.

<sup>38)</sup> Rhenser Sprudel, S. 27, 1902.

<sup>39)</sup> D. Zeitschr. 1902, 971, 996 u. 998; Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäure-Industrie 9, 180, 209, 210 u. 250, 1903.

<sup>40)</sup> Sechste Auflage Bd. 2, 191 und 211.

<sup>41)</sup> Vergl. S. 5.