

schon nach 20 Minuten eine bedeutend größere Differenz zu ersehen, da die Menge Ozon auf 80 cm angestiegen ist. Analog dem Steigen der Ozonmenge fällt die Alkoholausbeute bis auf 0,35 g für 100 g Holz. — Um festzustellen, wie die O_3 -Einwirkung auf Sulfitcellulose wirke, wurde folgender Versuch angesetzt.

40 g Sulfitcellulose von 9,5% Wassergehalt wurden mit 150 cm Wasser benetzt und während einer Stunde einem Ozonstrom von 1,81% O_3 ausgesetzt, bei einer Wasserbadtemperatur von 39°. Darauf wurde die Sulfitcellulose während einer Stunde bei 155—160° mit 300 cm 3%iger Schwefelsäure gekocht. Die Vergärung lieferte so wenig Alkohol, daß sich auf 100 g trockne Sulfitcellulose 1,42 g Alkohol berechnet.

Das Ozon wirkt also auch bei Sulfitcellulosekochen schädlich.

Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse.

Bei den vergleichenden Versuchen über die Verzuckerung celluloschaltiger Rohmaterialien, des Holzes, des Sauerstoffs und der Sulfitcellulose wurde die von Simonsen angegebene Ausbeute von 6 g Alkohol aus 100 g trockenem Holze durch zwei Versuche bestätigt. Die größte Ausbeute an Alkohol ergab die prozentual den höchsten Cellulosegehalt besitzende Sulfitcellulose mit durchschnittlich 12,83 g Alkohol aus 100 g Ausgangsmaterial. Es ist dies die doppelte Menge des aus Holz zu erhaltenden Alkohols. Da das Holz ungefähr 50% Cellulose enthält, scheint das ein untrüglicher Beweis dafür, daß der entstandene Zucker der Cellulose entstammt und nicht dem Lignin, wie es Payen annahm, und es auch heute noch oft angenommen wird.

Die Zusätze von schwefliger Säure erwiesen sich, entgegen den Angaben der Patente von Classen-Aachen, als die Zuckerbildung hindernd; auch nicht in einem einzigen Versuche wurden befriedigende Resultate erzielt.

Der Zusatz von Oxydationsmitteln zu den Einschlüssen verminderte in den meisten Fällen die Bildung von Zucker; nur beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd konnte eine höhere Ausbeute erzielt werden; beim Holze eine bis 50% der sonst zu erhaltenden Alkoholmenge betragende Zunahme. Aus diesem Resultat kann man schließen, daß schwache Oxydationsmittel die Cellulose in eine der Zuckerbildung geneigtere Verbindung überführen. Da die Ausbeute an Alkohol aus Hydrocellulose den Höchstwert von 17,95% erreichte, so liegt der Schluß nahe, daß das Wasserstoffsuperoxyd die Cellulose in Hydrocellulose umwandelt, und dieser die größere Zuckerbildung zu verdanken ist. Die anderen angewandten Oxydationszusätze, wie das Kaliumbichromat, das Kaliumpersulfat und das Ozon, sind zu starke Agenzien; sie oxydieren die Cellulose über die Hydrocellulose hinweg zu anderen Substanzen.

Der durch das Patent von Dr. Roth und Gentzen geschützte Zusatz von Ozon ergab das vollständige Gegenteil der dort aufgestellten Behauptung, indem der Ozonzusatz eine Verminderung an gärfähigem Zucker bewirkte. Die Abnahme der Ausbeute erfolgte ziemlich proportional den zugeführten Ozonmengen.

Im allgemeinen ist also die Ausbeute an Alkohol durch Hydrolyse des Holzes eine recht geringe, wenn man bedenkt, daß theoretisch aus 100 g Cellulose 56,91 g Alkohol entstehen können; denn selbst im günstigsten Falle wurden bei einfacher Hydrolyse nicht viel mehr als 25% der berechneten Menge Alkohol erzielt. Es liegt darum die Annahme nahe, daß aus dem Cellulosekomplex $(C_6H_{10}O_5)_x$ nur ein Teil abgespalten und in vergärbaren Zucker überführbar ist.

Die physikalisch-chemische Analyse der Mineralwässer.

(Bemerkungen zu einer Arbeit von M. Roloff.)

Von E. HINTZ und L. GRÜNHUT.

(Eingeg. den 3./9. 1908.)

Der kürzlich erschienene zweite Band des vorzüglichen, von A. von Koranyi und P. F. Richter herausgegebenen Sammelwerkes „Physikalische Chemie und Medizin“ enthält auf S. 269 bis 319 eine von M. Roloff bearbeitete Darstellung der „Eigenschaften der Mineralwässer nach physikalisch-chemischen Gesichtspunkten“. In dieser Ausarbeitung sind auch unsere einschlägigen Veröffentlichungen wiederholt erwähnt, und zwar — wie wir im Gegensatz zu einer früheren Kontroverse¹⁾ gern anerkennen — durchaus objektiv und frei von jeder tendenziösen Färbung. Es sind schließlich nur zwei Punkte, über die jetzt noch Meinungsverschiedenheiten zwischen Roloff und uns bestehen, und in Beziehung auf welche er glaubt, uns Fehler nachweisen zu können. Sie betreffen die Berechnung des mittleren Dissoziationsgrades aus der elektrischen Leitfähigkeit und die Ableitung derselben Größe aus dem Gefrierpunkt. Im folgenden werden wir beweisen, daß unsere Berechnungsart einwandfrei ist, daß Roloff dagegen in jenen Darlegungen, die den Nachweis unserer Irrtümer erbringen sollten, selbst nicht von solchen frei blieb. Wenn wir zu der Angelegenheit das Wort an dieser Stelle ergreifen, so geschieht dies nicht aus persönlichen Gründen, also nicht nur um uns gegen den unverdienten Vorwurf der Fehlerhaftigkeit zu verteidigen, sondern aus sachlichen Motiven. Wir halten die von uns aufgestellten Formeln, auch außerhalb ihres Anwendungsgebietes in der Mineralwasserforschung, für ein nützliches Werkzeug zum Studium des Verhaltens komplexer Lösungen, und wir möchten glauben, daß sie für die Bearbeitung der hiermit in Verbindung stehenden Probleme vermehrte Anwendung finden können und finden werden. Lediglich im Interesse dieser Anwendungsmöglichkeit unternehmen wir es, ihre Richtigkeit Roloffs Anzweiflung gegenüber erneut zu erweisen.

Roloff wendet sich zunächst gegen die Berechnung des mittleren Dissoziationsgrades aus der spezifischen Leitfähigkeit, die wir in unseren Arbeiten mit Hilfe einer früher²⁾ von uns mitgeteilten

¹⁾ Vgl. diese Z. 16, 842 [1903].

²⁾ L. Grünhut, diese Z. 15, 647 [1902].

Formel ausführten. Diese Formel wird von R o l o f f als unrichtig bezeichnet und der Beweis der Unrichtigkeit von ihm derart zu führen gesucht, daß er den „mathematischen Ausdruck für den mittleren Dissoziationsgrad eines gelösten Salzgemenges“ aufstellt und mit diesem den unserigen vergleicht. Da Übereinstimmung beider Formeln nur unter einer unzulässigen Voraussetzung vorhanden ist, schließt R o l o f f, daß unsere Formel falsch sein müsse. Diesen scheinbar schlagenden Beweis können wir durch den Nachweis entkräften, daß er auf eine unrichtige Prämisse aufgebaut, daß nämlich R o l o f f s mathematischer Ausdruck für den mittleren Dissoziationsgrad unzutreffend ist.

Nach R o l o f f soll für ein Salzgemenge, für welches die Ionentabelle die (molaren) Ionenkonzentrationen $c_1, c_2, c_3 \dots$ angibt, und für das die Dissoziationsgrade der einzelnen Ionenarten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots$ sind, sich der mittlere Dissoziationsgrad ergeben

$$\alpha = \frac{c_1 \alpha_1 + c_2 \alpha_2 + c_3 \alpha_3 + \dots}{c_1 + c_2 + c_3 + \dots}$$

$$= \frac{c_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_{1\infty}} + c_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_{2\infty}} + c_3 \frac{\lambda_3}{\lambda_{3\infty}} + \dots}{c_1 + c_2 + c_3 + \dots}$$

Hierin bedeuten $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots$ die äquivalente Leitfähigkeit der einzelnen Ionen bei der vorhandenen Konzentration, $\lambda_{1\infty}, \lambda_{2\infty}, \lambda_{3\infty} \dots$ die Leitfähigkeitswerte für unendliche Verdünnung. Von diesen beiden Ausdrücken, die R o l o f f für α mitteilt, ist jedoch der erste nur bedingt richtig, d. h. nur für gewisse, nicht für alle Salzgemische gültig. Ferner ist der zweite Ausdruck, obwohl er mit dem ersten durch Gleichheitszeichen verbunden ist, diesem im allgemeinen nicht gleich, und auch er besitzt nur bedingte Gültigkeit. Beiderlei Irrtümer sind offenbar dadurch hervorgerufen, daß R o l o f f bei seinen grundlegenden Betrachtungen nicht den Dissoziationszustand der vorhandenen Salze ins Auge faßte, sondern denjenigen der einzelnen Ionen.

Ein Gemisch mehrerer Salze, die in den molaren Konzentrationen $C_1, C_2, C_3 \dots$ vorhanden sind und deren einzelne Dissoziationsgrade (einschließlich der wechselseitigen Dissoziationsbeeinflussung) $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots$ betragen, weist zweifellos den mittleren Dissoziationsgrad

$$\alpha = \frac{C_1 \alpha_1 + C_2 \alpha_2 + C_3 \alpha_3 + \dots}{C_1 + C_2 + C_3 + \dots}$$

auf. R o l o f f s erste Formel ist mit der vorstehenden nicht identisch; denn bei ihr handelt es sich um die Konzentration der einzelnen Ionen, hier um diejenige der Salze. Wollen wir R o l o f f s Formel mit der eben aufgestellten vergleichen, so müssen wir sie auf dieselben Einheiten beziehen, was am besten in folgender Weise geschieht. Bezeichnet man mit $m_1, m_2, m_3 \dots$ die Anzahl der Ionen, in die jedes Molekül der einzelnen Salze unseres Gemisches zerfällt, so ist die Gesamtionenkonzentration bei den Dissoziationsgraden $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots$ gleich

$$C_1 m_1 \alpha_1 + C_2 m_2 \alpha_2 + C_3 m_3 \alpha_3 + \dots,$$

diejenige bei vollständiger Dissoziation gleich

$$C_1 m_1 + C_2 m_2 + C_3 m_3 + \dots$$

R o l o f f s erster Wert ist nun nichts anderes als der Quotient dieser beiden Größen; er nimmt also die folgende Gestalt an, die sich von dem Original nur formell unterscheidet, und zwar dadurch, daß je die zusammengehörigen Anionen und Kationen zusammengefaßt sind:

$$\alpha = \frac{C_1 m_1 \alpha_1 + C_2 m_2 \alpha_2 + C_3 m_3 \alpha_3 + \dots}{C_1 m_1 + C_2 m_2 + C_3 m_3 + \dots}$$

Ohne weiteres ergibt sich, daß dieser Wert mit dem vorangestellten richtigen nur dann identisch wird, wenn entweder $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 \dots$, oder $m_1 = m_2 = m_3 \dots$ ist. Beides trifft im allgemeinen nicht zu. Weder ist der Dissoziationsgrad verschiedener Salze in gemeinsamer Lösung gleich oder auch nur von gleicher Größenordnung, wenn die Einzelkonzentrationen erheblich voneinander abweichen, noch finden sich in Mineralwässern nur solche Salze nebeneinander, welche beim Zerfall pro Molekül gleichviel Ionen liefern. R o l o f f s erste Formel darf also, bei dem Fehlen dieser Voraussetzungen ihrer Gültigkeit, auf Mineralwässer nicht angewendet werden.

Die zweite Formel R o l o f f s ist aus der ersten unter der Voraussetzung abgeleitet, der Dissoziationszustand eines jeden einzelnen Ions sei durch den Quotienten $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ bestimmt. Dies ist unzutreffend, wie alsbald an einzelnen Zahlenbeispielen, zuvor aber auf Grund einer allgemeinen Betrachtung erhärtet werden soll, die sich zunächst nicht auf Gemische, sondern auf einen einheitlichen Elektrolyten bezieht.

Der Dissoziationsgrad eines gelösten Elektrolyten ist gleich

$$\alpha = \frac{\Delta\varphi}{l_A + l_K}$$

$\Delta\varphi$ ist die äquivalente Leitfähigkeit des Elektrolyten bei der Verdünnung φ , l_A und l_K diejenige seiner Ionen bei unendlicher Verdünnung. Setzt man andererseits die äquivalente Leitfähigkeit dieser Ionen bei der vorliegenden Verdünnung gleich l_a bzw. l_k , so kann man — da nach K o h l r a u s c h s Gesetz mit sehr großer Annäherung $\Delta\varphi = l_a + l_k$ — schreiben:

$$\alpha = \frac{l_a + l_k}{l_A + l_K}$$

Gegen die Richtigkeit dieses Wertes für α besteht kein Einwand. Die oben wiedergegebene zweite Formel R o l o f f s führt zu einem anderen Werte; nach ihr berechnet sich

$$\alpha = \frac{c_1 \frac{l_a}{l_A} + c_2 \frac{l_k}{l_K}}{c_1 + c_2},$$

oder, da die Mol-Konzentration des Anions und Kations — und diese, nicht etwa die Äquivalentkonzentrationen bedeuten c_1 und c_2 in R o l o f f s Formel — sich umgekehrt verhalten, wie die Wertigkeiten der betreffenden Ionen:

$$\alpha = \frac{\frac{l_a}{n_a l_A} + \frac{l_k}{n_k l_K}}{\frac{1}{n_a} + \frac{1}{n_k}} = \frac{n_k l_a l_K + n_a l_k l_A}{l_A l_K (n_a + n_k)}.$$

Hierin bedeuten n_a und n_k die Wertigkeit des Anions bzw. des Kations.

Ist dieser, R o l o f f s zweitem mathematischen Ausdruck entsprechende Wert richtig, so muß er mit dem vorhergehenden übereinstimmen, der K o h l r a u s c h s Gesetz entspricht; es müßte also die Gleichung gelten

$$\frac{n_k l_a l_K + n_a l_k l_A}{l_A l_K (n_a + n_k)} = \frac{l_a + l_k}{l_A + l_K}.$$

Die Diskussion dieser Gleichung vermag uns zu lehren, unter welchen Bedingungen sie erfüllt ist, unter welchen Bedingungen also R o l o f f s zweiter Ausdruck den Dissoziationsgrad — zunächst für einen einzelnen Elektrolyten — einwandfrei zu berechnen gestattet. Durch Ausmultiplizieren läßt sich die Gleichung auf folgende Form bringen:

$$n_a l_k l_A^2 + n_k l_a l_A l_K = n_a l_a l_A l_K + n_k l_k l_A l_K,$$

und alsdann in zweifacher Weise umformen, wie folgende Nebeneinanderstellung dartut:

entweder:

$$n_a l_k l_A^2 - n_k l_k l_A l_K = n_a l_a l_A l_K - n_k l_a l_A l_K$$

$$l_k l_A (n_a l_A - n_k l_K) = l_a l_K (n_a l_A - n_k l_K)$$

$$\frac{l_a}{l_A} = \frac{l_k}{l_K}$$

oder:

$$n_a l_k l_A^2 - n_a l_a l_A l_K = n_k l_k l_A l_K - n_k l_a l_A l_K$$

$$n_a l_A (l_k l_A - l_a l_K) = n_k l_K (l_k l_A - l_a l_K)$$

$$n_a l_A = n_k l_K.$$

Hieraus ergibt sich, daß R o l o f f s Formel nur auf solche Salze anwendbar ist, für welche entweder $\frac{l_a}{l_A} = \frac{l_k}{l_K}$ oder $n_a l_A = n_k l_K$. Dies trifft zwar in einzelnen Fällen zu — so ist z. B. die erste Bedingung mit einiger Annäherung für Magnesiumsulfat, die zweite für Kaliumchlorid erfüllt³⁾ —, ist aber keinesfalls allgemein richtig. Soll jedoch R o l o f f s Formel allgemeine Gültigkeit besitzen, so müßte für sämtliche existierenden Salze, d. h. für die Kombination jedes beliebigen Kations mit jedem beliebigen Anion, eine der aufgefundenen Bedingungen gelten. Es müßte demnach entweder das Verhältnis der Äquivalentleitfähigkeit bei gleicher endlicher Verdünnung φ zu derjenigen bei unendlicher Verdünnung für alle existierenden Ionen konstant sein, oder es müßte das Produkt aus Wertigkeit und Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung für alle Ionen konstant sein. Weder das eine noch das andere ist der Fall. So schwankt, wie die Tabelle 8a bei K o h l r a u s c h und H o l b o r n lehrt, für 0,1-normale Lösungen das Verhältnis $\frac{\lambda_\varphi}{\lambda_\infty}$ bei 18° zwischen 0,505 beim Zinkion und 0,931 beim Wasserstoffion, und es liegen

³⁾ Man vergleiche die Werte in Tabelle 8 bei F. K o h l r a u s c h und L. H o l b o r n, Das Leitvermögen der Elektrolyte S. 200 [1898].

andererseits die Werte für das Produkt $n \lambda_\infty$ bei 18° zwischen 35,5 beim Lithiumion und 318 beim Wasserstoffion.

Man erkennt hieraus: der mathematische Ausdruck R o l o f f s vermag nicht allgemein zur Berechnung des Dissoziationsgrades eines einzelnen Elektrolyten zu dienen. Zu welcher eigenartigen Resultaten er führen kann, das mag ein Beispiel lehren. Für 0,1-normale Kaliumsulfatlösung findet man aus der Tabelle 8a von K o h l r a u s c h und H o l b o r n: $l_a = 41,9$, $l_k = 55,8$, $l_A = 69,7$, $l_K = 65,3$. Hieraus ergibt sich nach K o h l r a u s c h s Gesetz

$$\alpha = \frac{41,9 + 55,8}{69,7 + 65,3} = 0,724^4);$$

nach R o l o f f s Ausdruck — $d_a c_a$ (die Mol-Konzentration) = 0,05, $c_k = 0,1$ —

$$\alpha = \frac{0,05 \cdot \frac{41,9}{69,7} + 0,1 \cdot \frac{55,8}{65,3}}{0,05 + 0,1} = 0,770.$$

Der Unterschied des nach R o l o f f berechneten Wertes gegenüber dem richtigen ist nicht unerheblich. Noch viel auffälliger sind die Resultate, wenn man den Dissoziationszustand der einzelnen Ionen nach R o l o f f ermittelt; er ist nach der Voraussetzung, auf die er seine Formel aufgebaut hat, und nach der Art, wie er selbst sie anwendet, $\frac{l_a}{l_A}$ bzw. $\frac{l_k}{l_K}$. Hiernach müßte aber in der 0,1-normalen Kaliumsulfatlösung der Dissoziationsgrad für das Sulfation 0,601, für das Kaliumion 0,855 betragen: ein Ergebnis, das natürlich niemals Realität besitzen kann. Solche für die einzelnen Ionen voneinander abweichenden, also unmöglichen Werte ergeben sich auch noch in zahlreichen von den Fällen, in denen, infolge zufälliger Kompensationen der Rechnungskonstanten, für den Dissoziationsgrad des gesamten Salzes nach R o l o f f ein richtiger Wert errechnet wird, z. B. findet man bei 0,1-normaler Natriumchloridlösung für Chlorion $\alpha = 0,857$, für Natriumion $\alpha = 0,788$. Derartige Fehler werden nur in den Fällen vermieden, in denen

$$\frac{l_a}{l_A} = \frac{l_k}{l_K}.$$

In vorstehendem haben wir gezeigt, daß R o l o f f s mathematischer Ausdruck im allgemeinen nicht einmal zu richtigen Werten für den Dissoziationsgrad eines einzelnen Salzes zu führen vermag. Noch ungünstiger steht es um die Anwendbarkeit auf Salzgemische. Denn die zweite Formel enthält nicht nur den soeben aufgedeckten Fehler — den Irrtum,

$$\alpha \text{ sei } = \frac{l_a}{l_A} \text{ bzw. } \frac{l_k}{l_K} —,$$

sondern in sie ist außerdem noch die zuvor erörterte Unrichtigkeit der ersten Formel übergegangen. Das

⁴⁾ Benutzt man für λ_φ statt des durch Summierung von l_a und l_k berechneten Wertes den experimentell gefundenen = 95,9 (vgl. K o h l r a u s c h und H o l b o r n, Tabelle 2, S. 159), so ergibt sich $\alpha = 0,710$.

Ergebnis unserer kritischen Untersuchung wird natürlich nicht im geringsten dadurch beeinträchtigt, daß der Dissoziationsgrad sich zuweilen nach Roloffs Ausdruck mit sehr großer Annäherung berechnen läßt. Eine unzutreffende Formel wird nicht brauchbar, weil sie in einzelnen oder sogar in vielen Fällen durch Kompensation der Fehler zutreffende Resultate geben kann.

Wir haben die Unrichtigkeit von Roloffs Formel und damit die Unhaltbarkeit der Prämisse aufgezeigt, auf die er den Beweis für die Fehlerhaftigkeit unserer eigenen Formel aufbaute. Dieser Beweis kann daher als erbracht nicht angesehen werden. Andererseits läßt sich die Richtigkeit unserer Formel leicht dartun.

Der Dissoziationsgrad gelöster Stoffe ist — wie wiederholt hervorgehoben — gleich dem Quotienten aus der äquivalenten Leitfähigkeit bei der vorliegenden und bei unendlicher Verdünnung. Beide Werte ergeben sich durch Addition aus den Werten für die einzelnen Ionen. Setzt man die Konzentrationen der letzteren (in g-Äquivalenten pro Liter) = g_1, g_2, g_3, \dots , die äquivalenten Leitfähigkeiten = $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ bei endlicher, bzw. $\lambda_{1\infty}, \lambda_{2\infty}, \lambda_{3\infty}, \dots$ bei unendlicher Verdünnung, so ergibt sich die mittlere äquivalente Leitfähigkeit für die vorliegende Verdünnung φ :

$$A_\varphi = \frac{g_1 \lambda_1 + g_2 \lambda_2 + g_3 \lambda_3 + \dots}{g_1 + g_2 + g_3 + \dots},$$

und diejenige für unendliche Verdünnung:

$$A_\infty = \frac{g_1 \lambda_{1\infty} + g_2 \lambda_{2\infty} + g_3 \lambda_{3\infty} + \dots}{g_1 + g_2 + g_3 + \dots}.$$

Demnach ist der mittlere Dissoziationsgrad

$$\alpha = \frac{g_1 \lambda_1 + g_2 \lambda_2 + g_3 \lambda_3 + \dots}{g_1 \lambda_{1\infty} + g_2 \lambda_{2\infty} + g_3 \lambda_{3\infty} + \dots}.$$

Man hat jetzt zu berücksichtigen, daß

$$g_x \lambda_x = 10^3 K_x$$

ist, wo K_x die spezifische Leitfähigkeit, bezogen auf reziproke Ohm pro cm-Würfel bedeutet. Setzt man die Einzelwerte für jedes Ion in obige Formel ein, so wird

$$\alpha = \frac{10^3 (K_1 + K_2 + K_3 + \dots)}{g_1 \lambda_{1\infty} + g_2 \lambda_{2\infty} + g_3 \lambda_{3\infty} + \dots}.$$

Beachtet man nunmehr nur noch, daß die durch Messung gefundene spezifische Leitfähigkeit K einer komplexen Lösung sich additiv zusammensetzt aus $K_1 + K_2 + K_3 + \dots$, so wird

$$\alpha = \frac{10^3 K}{g_1 \lambda_{1\infty} + g_2 \lambda_{2\infty} + g_3 \lambda_{3\infty} + \dots} = \frac{10^3 K}{\sum g \lambda_\infty}.$$

Das ist aber genau die Formel, die wir früher⁵⁾ angegeben haben, nur daß wir damals $\sum g \lambda_\infty$ auflösten in $\sum a \lambda_A + \sum k \lambda_K$ ⁶⁾, und daß wir noch die erforderliche Korrektur für die Abweichung von

⁵⁾ Vgl. L. Grünhut, diese Z. 15, 647 [1902].

⁶⁾ Es bedeutet a_1, a_2, a_3, \dots die Konzentrationen der einzelnen Anionen in g-Äquivalenten pro Liter, $\lambda_{A1}, \lambda_{A2}, \lambda_{A3}, \dots$ die zugehörigen Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung

der Normaltemperatur 18° hinzufügen. Bezeichnet man den Temperaturkoeffizienten mit c , die Temperatur, bei welcher K bestimmt wurde, mit t , das spezifische Gewicht der Lösung mit d , und bezieht man die Konzentrationen, nicht wie seither auf g-Äquivalente in 1 l, sondern auf mg-Äquivalente in 1 kg, so gewinnt die Formel die Gestalt, in der wir sie seither benutzten⁷⁾, d. h. es ist

$$\alpha = \frac{10^6 \cdot K_t}{d (\sum a \lambda_A + \sum k \lambda_K) [1 - c (18 - t)]}.$$

Nachdem wir hier zum erstenmal die Ableitung unserer Formel ausführlich dargelegt haben, benutzen wir die Gelegenheit, auch die Konstanten λ_A und λ_K wiederzugeben, die wir bei unseren einschlägigen Berechnungen anwenden, bisher aber zu veröffentlichen noch nicht Gelegenheit hatten. Die meisten der für Mineralwasseranalysen in Betracht kommenden Werte konnten wir direkt Kohlrauschs und Holborns Tabelle 8a entnehmen, diejenigen für Fe^{++} , Mn^{++} , HPO_4^{--} und HAsO_4^{--} extrapolierten wir aus vorliegenden Messungen, für HCO_3' legten wir eigene Messungen zugrunde.

Tabelle der Äquivalentleitfähigkeit einiger Ionen bei 18° für unendliche Verdünnung.

K'	65,3	NO ₃ '	60,8
Na'	44,4	Cl'	65,9
Li'	35,5	Br'	66,9
NH ₄ '	64,2	J'	66,7
Ca''	53,0	SO ₄ ''	69,7
Sr''	54,0	HPO ₄ ''	52,7
Ba''	57,3	HAsO ₄ ''	52,9
Mg''	49	HCO ₃ '	38,1
Zn''	47,5		
Fe''	46,8		
Mn''	45,5		

Nur eine Bemerkung haben wir unseren Ausführungen zu diesem Thema noch hinzuzufügen. Roloff hat darauf hingewiesen, daß seine Formel und die unserige unter der Bedingung identisch werden, daß $\lambda_{1\infty} = \lambda_{2\infty} = \lambda_{3\infty}, \dots$. Aus der Unzulässigkeit dieser Annahme zieht er den wiederholt erwähnten Schluß, daß unsere Formel unrichtig sei. Tatsächlich liegt die Sache gerade umgekehrt. Zunächst hat Roloff nicht berücksichtigt, daß seine Formel sich auf Mol-Konzentration bezieht, die unserige auf Äquivalentkonzentration. Beide Formeln sind also nur vergleichbar, wenn dieser Unterschied wegfällt, d. h. wenn alle vorkommenden Anionen und Kationen von gleicher Valenz sind, weil dann beide Konzentrationsangaben ein-

bei 18°, ferner k_1, k_2, k_3, \dots die entsprechenden Konzentrationen der Kationen und $\lambda_{K1}, \lambda_{K2}, \lambda_{K3}, \dots$ die bei 18° gemessenen Äquivalentleitfähigkeiten derselben bei unendlicher Verdünnung. Ferner wurde gesetzt:

$$a_1 \lambda_{A1} + a_2 \lambda_{A2} + a_3 \lambda_{A3} + \dots = \sum k \lambda_A$$

und

$$k_1 \lambda_{K1} + k_2 \lambda_{K2} + k_3 \lambda_{K3} + \dots = \sum k \lambda_K.$$

⁷⁾ Vgl. unsere Abhandlung: Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der Martinusquelle zu Orb. Wiesbaden 1907, S. 28. Doch ist dort noch als Konzentrationsseinheit das Gramm-äquivalent zugrunde gelegt.

ander proportional sind, und der Unterschied sich aus den Formeln heraushebt. Gerade dies ist aber eine der Voraussetzungen, unter denen, wie wir vorhin zeigten, Roloffs erste Formel richtig wird⁸⁾. Die zweite Formel erfordert, wie gleichfalls gezeigt wurde, für ihre Anwendbarkeit außer dieser, unter anderen, die zweite Bedingung $n\lambda_{\infty} = \text{konst.}$, die sich in diesem Spezialfall — wegen der konstanten Valenz n — in $\lambda_{\infty} = \text{konst.}$ umwandelt. Das ist aber dieselbe eben wiedergegebene Bedingung, die auch nach Roloff Voraussetzung für die Identität seiner und unserer Formel ist. Nur ist es nicht unser mathematischer Ausdruck, sondern der seinige, der dieser unzutreffenden Voraussetzung — bzw. dieser Einschränkung auf einen Spezialfall — bedarf, um in den richtigen überzugehen.

Roloffs irrthümliche Beurteilung unserer Formel führte ihn zu dem Schluß, daß eine Berechnung des mittleren Dissoziationsgrades komplexer Lösungen aus der Leitfähigkeit unmöglich sei. Er hält deshalb Leitfähigkeitsbestimmungen an Mineralwässern für überflüssig und zieht es, übereinstimmend mit früher schon von ihm geäußerten Ansichten, vor, auf jegliche Messung zu verzichten und alle physikalisch-chemischen Konstanten aus den Ergebnissen der quantitativen Analyse zu berechnen. Im folgenden unterziehen wir den von ihm benutzten Berechnungsmodus einer kritischen Betrachtung und beginnen mit der Berechnung der Leitfähigkeit.

Roloff geht von der Tatsache aus, daß für eine Salzlösung von bekannter Äquivalentkonzentration die Äquivalentleitfähigkeit für jedes einzelne Ion aus Kohlrauschs Tabellen entnommen werden kann. Die Summe der für jedes Ion gebildeten Produkte aus Konzentration und Leitfähigkeit ergibt dann die Größe $10^3 K$, also einen Ausdruck für die gesuchte spezifische Leitfähigkeit. Nicht ganz so einfach liegt die Sache, wenn mehrere Salze nebeneinander in Lösung sind. Man kann dann nicht für jedes einzelne Ion die seiner wirklichen Gesamtkonzentration entsprechende Leitfähigkeit in die Rechnung einsetzen, weil sich die Salze wechselseitig in ihrer Dissoziation beeinflussen. Wenn hierdurch für jede Ionengattung der prozentische Anteil an freien Ionen sich ändert, dann kommt ihr auch ein anderer Partialwert für die Äquivalentleitfähigkeit zu, als derjenige, der für ihre Gesamtkonzentration in Kohlrauschs Tabellen zu finden ist. Diesem Umstand trägt Roloff Rechnung, indem er nicht die Leitfähigkeitswerte für die wirkliche, analytisch festgestellte Konzentration der einzelnen Ionen heranzieht, sondern Werte, die scheinbaren Konzentrationen zugehören, d. h. solchen, wie sie dem durch die Dissoziationsbeeinflussung veränderten Zustande entsprechen. Diese scheinbaren Konzentrationen sind diejenigen Gesamtkonzentrationen, die zu dem vorhandenen Dissoziationszustande ge-

hören würden, falls dieser unabhängig und nicht durch Beeinflussung zustande gekommen wäre.

Die Ermittlung dieser scheinbaren Konzentrationen geschieht auf Grund folgender Überlegungen. Sind a Äquivalente eines Salzes in Lösung und beträgt sein Dissoziationsgrad α , so entspricht dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz, falls Anion und Kation von gleicher Wertigkeit sind, die folgende Gleichung

$$a^2 \alpha^2 = K a (1 - \alpha).$$

Fügt man der Lösung b Äquivalente eines anderen Salzes hinzu, das mit dem ersten ein Ion gemeinsam hat, so sinkt der Dissoziationsgrad dieses ersten Salzes auf α_1 und die vorige Gleichung wird — da die Konzentration des gemeinsamen Ions ($a\alpha_1 + b\alpha_2$) beträgt —

$$a \alpha_1 (a \alpha_1 + b \alpha_2) = K a (1 - \alpha_1);$$

α_2 bedeutet hier den Dissoziationsgrad des neu hinzugefügten Salzes. An diesem Ausdruck nimmt Roloff stillschweigend eine Vereinfachung vor, indem er ihn schreibt (S. 296):

$$a \alpha_1 (a + b) \alpha_1 = K a (1 - \alpha_1);$$

er setzt also $\alpha_2 = \alpha_1$. Roloff vergleicht diese vereinfachte Formel mit der ersten der soeben wiedergegebenen und findet, daß in dieser a in α_1 übergeht, wenn man a^2 durch $a(a+b)$, bzw. also a durch $\sqrt{a(a+b)}$ ersetzt. Für den zunächst betrachteten Fall einer Lösung zweier Salze mit einem gemeinschaftlichen Ion wäre also nach Roloff $\sqrt{a(a+b)}$ die gesuchte scheinbare Konzentration, die an Stelle der wahren Konzentration a zu treten hätte.

Wir unterdrücken vorläufig die Bedenken, die wir bereits dieser Ableitung entgegenzustellen haben, legen also das Ergebnis zunächst noch der weiteren Betrachtung zugrunde. Wird die Dissoziation des in der Gesamtkonzentration vorhandenen Kations nicht nur durch ein hinzugefügtes Anion, sondern durch mehrere Anionen beeinflusst, deren Einzelkonzentrationen $b_1, b_2, b_3 \dots$ sind, so wird die scheinbare Konzentration von a

$$b_1 \sqrt{a(a+b_1)} + b_2 \sqrt{a(a+b_2)} + b_3 \sqrt{a(a+b_3)} + \dots$$

$$b_1 + b_2 + b_3 + \dots$$

Setzen wir nunmehr die Gesamtkonzentrationen der in Betracht kommenden Anionen ($a+b_1$) ($a+b_2$), ($a+b_3$)... gleich $p_1, p_2, p_3 \dots$, so geht dieser Quotient über in

$$\frac{(p_1 - a) \sqrt{ap_1} + (p_2 - a) \sqrt{ap_2} + (p_3 - a) \sqrt{ap_3} + \dots}{(p_1 - a) + (p_2 - a) + (p_3 - a) + \dots}$$

Roloff jedoch gibt nicht diese Formel, sondern er schreibt, allerdings diesmal andeutend, daß eine Vereinfachung vorgenommen wurde:

$$\frac{p_1 \sqrt{ap_1} + p_2 \sqrt{ap_2} + p_3 \sqrt{ap_3} + \dots}{p_1 + p_2 + p_3} = \frac{\sqrt{a} \sum \sqrt{p^3}}{\sum p}.$$

Er hat also jedesmal in den Gliedern von der Form $(p-a)$ den Summand — a gestrichen.

Ist nun diese Ableitung richtig, bzw. sind die erwähnten Vereinfachungen zulässig? Wir sind nicht dieser Meinung. Zunächst ist darauf hinzuweisen, daß die ganze Betrachtung auf Ost-

⁸⁾ Unter dieser Bedingung ist nämlich $m_1 = m_2 = m_3 = \text{konst.}$ (vgl. oben S. 2360).

walds Verdünnungsgesetz aufgebaut ist, daß dieses aber für starke Elektrolyte, die hier beinahe ausschließlich in Betracht kommen, nicht gilt, ganz abgesehen davon, daß nur der Spezialfall gleicher Wertigkeit aller Ionen zugrunde gelegt ist. Hierzu kommt dann die Gleichsetzung von $a_2 = a_1$, welche — da das hierdurch erzielte Resultat in der Folge verallgemeinert wird — voraussetzt, daß alle vorhandenen Salze gleichen Dissoziationsgrad besitzen. Daß dieses bei der sehr wechselnden Konzentration der einzelnen Salze auch nicht einmal annähernd zutrifft, liegt auf der Hand. Nun folgt als drittes die Weglassung von a aus den Gliedern ($p - a$). Sie wäre doch wohl nur zulässig, wenn a gegenüber p verschwindend klein wäre; dies ist jedoch nicht der Fall. So beträgt bei der Salztrinkquelle des Bades Pyrmont

für Natriumion: $a = 120,4$; $p_1 = 111,6$; $p_2 = 28,0$;
 $p_3 = 20,7$;
 für Chlorion: $a = 111,6$; $p_1 = 120,4$; $p_2 = 26,9$;
 $p_3 = 13,0$.

Man kann aus dieser Nebeneinanderstellung schon abschätzen, welch wesentlichen Einfluß die Vernachlässigung von a auf das Ergebnis haben muß; die ausgeführte Berechnung ergibt:

	Wirkliche Konzentration	Scheinbare Konzentration berechnet		Partialwert der Äquivalentleitfähigkeit, entsprechend d. scheinb. Konzentration, berechnet	
		unter Vernachlässigung von a	ohne Vernachlässigung von a	unter Vernachlässigung von a	ohne Vernachlässigung von a
	mg-Äqu.	mg-Äqu.	mg-Äqu.		
Natriumion .	120,4	97,3	56,6	35,1	36,7
Chlorion . .	111,6	99,4	42,3	56,5	59,0

Durch die Vernachlässigung von a ist also der Wert für die scheinbare Konzentration um + 72 bzw. + 135% beeinflusst worden. Für die Partialwerte der Leitfähigkeit bedeutet das in beiden Fällen Fehler von mehr als — 4%; um etwa diesen Betrag wird auch das Gesamtergebnis der Berechnung erniedrigt. Von den erwähnten drei willkürlichen Voraussetzungen bzw. Vereinfachungen bedingt also bereits die eine einen Fehler von etwa 4%. Ob es berechtigt ist, an einem solchen Ergebnis Korrekturen für die innere Reibung in der Größenordnung eines bis zweier Prozente anzubringen, wie es durch Roloff geschieht, darüber stellen wir das Urteil anheim.

Außer allem diesem ist noch folgendes zu bemerken. In Roloffs Formel findet sich der Ausdruck

$$\frac{\sum \sqrt{p^3}}{\sum p},$$

d. h. es werden für die Berechnung der scheinbaren Konzentration jedes Kations alle Anionen und für jedes Anion alle Kationen gleichmäßig berücksichtigt. Auf ein spezielles Beispiel angewendet, würde das besagen, daß die Dissoziation von Natriumchlorid durch Magnesiumsulfat nach demselben Gesetze beeinflusst wird, wie durch ein Salz

mit gemeinschaftlichem Ion, also etwa Calciumchlorid. Da dies nicht zutrifft, so ergibt sich eine weitere Schwäche von Roloffs Berechnungsweise. Endlich müssen nochmals die Unsicherheiten hervorgehoben werden, die wir bereits früher⁹⁾ erwähnten, und von denen wenigstens die zweite möglicherweise merkbare Fehler bedingen kann. Dies sind: die Einsetzung äquivalenter Mengen von Hauptbestandteilen für die in geringer Menge sich findenden Nebenbestandteile des Mineralwassers. Ferner: 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 Hydrocarbonations HCO_3' der von Kohlrausch für das Acetat $\text{CH}_3\text{COO}'$ angegebenen Werte.

Man wird nach alledem der von Roloff benutzten Berechnungsart der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit kaum zuerkennen, daß sie wissenschaftlich begründet sei. Zu ihren Gunsten bleibt demnach nur die empirische Tatsache, daß die Ergebnisse von denjenigen der wirklichen Messung nicht allzu erheblich abweichen. Diesen Umstand hebt auch Roloff als ausschlaggebend hervor, und zwar nicht nur für die in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Berechnungen, sondern ausdrücklich (S. 297, Anm. 1) auch für die in seiner früheren¹⁰⁾ sich findenden. Diese früheren Berechnungen sind aber in ganz anderer Weise ausgeführt, wie die jetzigen, indem die scheinbare Konzentration damals nicht nach der Formel

$$\frac{\sqrt{a} \sum \sqrt{p^3}}{\sum p}, \text{ sondern nach } a + \frac{p}{2}$$

ermittelt wurde. Dennoch sollen die damaligen Rechnungswerte, gleich den heutigen, so richtig sein, daß sie die experimentelle Messung ersetzen, und entbehrlich machen können. Man ersieht hieraus, daß man die Zahl willkürlicher Annahmen noch weiter steigern kann als bisher, ohne dadurch eine gewisse empirische Übereinstimmung der Rechnung mit der Messung einzubüßen.

So auffällig diese Tatsache zunächst erscheint, so einfach ist doch ihre Erklärung. Sie hängt damit zusammen, daß bei starken Elektrolyten große Abweichungen in der Konzentration viel geringere und innerhalb gewisser Grenzen nur wenig erhebliche Änderungen des Wertes für die äquivalente Leitfähigkeit nach sich ziehen. Das hatte schon das Beispiel gelehrt, an dem wir oben den Einfluß der Vernachlässigung des Gliedes a erörterten: ein Unterschied von 72—135% in der scheinbaren Konzentration beeinflusst das Resultat nur um etwa 4%. Man kann demnach die scheinbare Konzentration innerhalb weiter Grenzen in beliebiger Weise ermitteln, ja man kann an ihrer Stelle auch die wirkliche Konzentration einsetzen, immer noch wird man Werte für die spezifische Leitfähigkeit erhalten, die unter sich innerhalb weniger Prozente übereinstimmen. Und daß alle diese Rechnungsergebnisse sich auch dem Messungsergebnis sehr merklich nähern, beweist nur, daß der

⁹⁾ Diese Z. 16, 845 [1903].

¹⁰⁾ Diese Z. 15, 964 [1902].

wahre Wert der scheinbaren Konzentration nicht so weit von all den willkürlich berechneten und von der wirklichen Konzentration entfernt liegt, daß die Abweichungen der zugehörigen Leitfähigkeitswerte die Fehlergrenze weniger Prozente überschritten. Ein Beispiel mag das noch erläutern. Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers der Pyrmonter Salztrinkquelle bei 18° berechnet sich nach Roloff unter Benutzung

$$\text{der jetzigen Formel } \frac{\sqrt{a} \sum \sqrt{p^3}}{\sum p} \text{ zu } 0,01358^{11})$$

$$\text{der früheren Formel } a + \frac{p}{2} \text{ zu } 0,01284$$

$$\text{der wickl. Konzentrationen zu } 0,01379$$

Korrekturen für innere Reibung sind an diesen Werten nicht angebracht. Wir fanden experimentell bei 13,5° $K = 0,01144$, das gibt, unter Benutzung eines Temperaturkoeffizienten $c = 0,025$, auf 18° umgerechnet: 0,01289.

Fassen wir all das Gesagte zusammen, so kommen wir zu dem Schluß: Die relativ nahe empirische Übereinstimmung der nach Roloff berechneten Werte mit dem Messungsergebnis ist auch bei weitgehenden Abänderungen der Berechnungsweise zu erzielen, sie ist also kein Beweis für die strenge Richtigkeit der Rechnung. Andererseits ist die theoretische Ableitung der Berechnungsformel voll willkürlicher und unzulässiger Annahmen. Unter diesen Umständen kann man ihr höchstens den Wert einer Näherungsformel zusprechen, die keinesfalls die exakte Messung entbehrlich macht, wie Roloff wiederholt behauptet hatte.

Mit der Berechnung der Leitfähigkeit verbindet Roloff diejenige des Dissoziationsgrades. Er benutzt hierzu die Formel

$$\frac{c_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_{1\infty}} + c_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_{2\infty}} + c_3 \frac{\lambda_3}{\lambda_{3\infty}} + \dots}{c_1 + c_2 + c_3 + \dots},$$

von der wir bereits im ersten Teile dieser Arbeit ausführlich zeigten, daß sie nur in Spezialfällen zutreffend ist, im allgemeinen jedoch richtige Resultate nicht zu liefern vermag. Die von Roloff mit ihrer Hilfe berechneten Dissoziationsgrade entsprechen deshalb nicht der Wirklichkeit. Diesem Grundirrtum gegenüber spielt es kaum eine bemerkenswerte Rolle, daß für $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ die Werte eingesetzt werden, die zu den mehrfach erwähnten scheinbaren Konzentrationen gehören, daß also die einzelnen Quotienten

11) Roloff selbst gibt 0,013 14 an; die Differenz rührt einmal von unbedeutenden Rechenfehlern Roloffs her, hauptsächlich wird sie aber dadurch bedingt, daß Roloff für die Ionenbeweglichkeiten teilweise andere Werte benutzt, als die in Kohlrausch und Holborns Tabellen enthaltenen. Wir haben durchweg mit den letzteren gerechnet; über die Herkunft der von Roloff herangezogenen können wir keine Auskunft erteilen.

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

sämtlich die Unsicherheit tragen, mit der die Ermittlung dieser scheinbaren Konzentration durch Roloff erfolgte.

Mit denselben Irrtümern ist auch die Berechnung des Gefrierpunktes durch Roloff behaftet, eine Berechnung, die er gleichfalls für einen vollwertigen Ersatz der Messung erklärt. Wiederum wird aus

$$c \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

die osmotische Konzentration jedes einzelnen Ions berechnet; der Rest des betreffenden Bestandteils ist dann als ungespaltenes Molekül vorhanden. Die Summe aller Ionen und Moleküle entspricht der osmotischen Gesamtkonzentration, und durch Multiplikation derselben mit 0,00185 (bei Benutzung des Millimols als Konzentrationseinheit) erhält man den Gefrierpunkt. Die Fehlerquelle, die darin liegt, daß für die Ermittlung der einzelnen λ -Werte die willkürlich berechneten scheinbaren Konzentrationen zugrunde gelegt werden, findet sich auch hier wieder. Wiederum ist sie aber relativ klein gegenüber dem Grundirrtum, es sei der Dissoziationszustand jedes einzelnen Ions durch

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

bestimmt. Wir haben den Beweis dafür, daß diese Annahme irrig ist, oben bereits erbracht und an dem Beispiel der 0,1-normalen Kaliumsulfatlösung erhärtet. Wollte man für diese Lösung den Gefrierpunkt nach Roloff berechnen, so würde man zunächst im Anschluß an unsere obigen Zahlenangaben für die beiden von einander abweichenden α -Werte den Gehalt eines Liters finden

an Kalium im Ionenzustand . . .	85,5 Milli-Mol
an Kalium im Molekülzustand . .	14,5 „
an Sulfatrest im Ionenzustand . .	30,05 „
an Sulfatrest im Molekülzustand .	19,95 „

Für zusammengehörige Bestandteile ergeben sich, worauf wir schon oben aufmerksam machten, Mengen, die einander nicht äquivalent sind; insbesondere entsprechen 14,5 Milli-Mol Kalium nur 7,25 Milli-Mol K_2SO_4 , 19,95 Milli-Mol Sulfatrest hingegen 19,95 Milli-Mol K_2SO_4 . Wir müssen aus beiden, um 175% differierenden Werten, mit Roloff das Mittel ziehen und finden, im Sinne seiner Rechnungsweise, für die osmotische Gesamtkonzentration eines Liters 0,1-normaler Kaliumsulfatlösung: $85,5 K + 30,05 SO_4 + 13,6 K_2SO_4 = 129,2$ Milli-Mol. Man empfindet Widerstreben, mit solchen unter sich unvereinbaren Zahlen weiter zu rechnen; tut man es dennoch, so ergibt sich der Gefrierpunkt zu $129,2 \times 0,00185 = -0,239^\circ$. In Wahrheit ist der Dissoziationsgrad der 0,1-normalen Kaliumsulfatlösung = 0,724 und der Gefrierpunkt folglich $50(3 \times 0,724 + 0,276) \times 0,00185 = -0,226^\circ$.

Die Berechnung nach Roloff hat demnach ein Resultat geliefert, das um + 5,8% von dem richtigen abweicht; dieses Beispiel sowie die zu-

gehörigen theoretischen Erörterungen beweisen ausreichend, daß die nach Roloff berechneten Gefrierpunktwerte die experimentelle Bestimmung nicht entbehrlieh machen können.

Nur eines bedarf nunmehr noch der Besprechung an dieser Stelle. Wir haben ein Näherungsverfahren zur Berechnung des Dissoziationsgrades auch aus dem Gefrierpunkt angegeben¹²⁾. Roloff teilt dasselbe seinen Lesern mit¹³⁾; leider hat er uns aber mißverstanden und gibt etwas wieder, was sich nicht mit dem deckt, das wir schrieben. Wir bringen zunächst unsere Ableitung.

Versteht man mit van 't Hoff unter dem Dissoziationskoeffizienten i die Summe der ungespaltenen Moleküle + Ionen, welche infolge der Dissoziation aus 1 Molekül Salz hervorgehen, bezeichnet man ferner mit k die Anzahl der Ionen, in welche das Molekül sich zu spalten vermag, und schließlich mit α den Dissoziationsgrad, so ist

$$i = 1 + (k - 1) \alpha.$$

Multipliziert man i mit der molaren (= mg-Molekül-) Konzentration, so erhält man offenbar die osmotische Konzentration der in Lösung befindlichen Elektrolyte. Bezeichnet man die molare Konzentration mit C_m , die osmotische mit C_o , so ist

$$C_o = C_m [1 + (k - 1) \alpha]$$

und folglich

$$\begin{array}{rcl} 13,98 \text{ An}'' + 2 \times 13,98 \text{ Ka} & = & 13,98 \text{ Milli-Mol Salze} \\ 92,4 \text{ An}' & & 92,4 \text{ Ka} = 92,4 \text{ " " } \\ 2 \times 20,05 \text{ An}' & & 20,05 \text{ Ka} = 20,05 \text{ " " } \\ \hline & & 126,4 \text{ Milli-Mol Salze} \end{array}$$

Hiernach enthielte 1 l Mineralwasser 126,4 Milli-Mol Elektrolyte (C_m). Aus diesen würden aber, wie der vorhergehende summarische Auszug aus der Analyse lehrt, bei vollständiger Dissoziation 286,9 Milli-Mol Ionen hervorgehen. Folglich ist im Mittel

$$k = \frac{286,9}{126,4} = 2,270.$$

Mithin ergibt sich

$$\alpha = \frac{264,8 - 126,4}{126,4 (2,270 - 1)} = 0,862.$$

Macht man an Stelle der eben benutzten Voraussetzung die entgegengesetzte, es seien die zweiwertigen Anionen ursprünglich mit zweiwertigen Kationen zu Salzen vom Typus CaSO_4 verbunden gewesen, so findet man folgende Gruppierung:

$$\begin{array}{rcl} 13,98 \text{ An}'' + 13,98 \text{ Ka} & = & 13,98 \text{ Milli-Mol Salze} \\ 2 \times 6,07 \text{ An}' + 6,07 \text{ K} & = & 6,07 \text{ " " } \\ 120,4 \text{ An}' + 120,4 \text{ K} & = & 120,4 \text{ " " } \\ \hline & & 140,5 \text{ Milli-Mol Salze} \end{array}$$

¹²⁾ Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der Salztrinkquelle zu Bad Pyrmont. Wiesbaden 1905. S. 30.

¹³⁾ A. a. O. S. 304.

$$\alpha = \frac{C_o - C_m}{C_m (k - 1)}.$$

Den stationären Gefrierpunkt des Wassers der Pyrmonter Salztrinkquelle fanden wir zu $-0,502^\circ$; dies entspricht einer osmotischen Konzentration von 271,35 Milli-Mol im Liter. Im stationären Zustand enthielt das Wasser an Nichtelektrolyten 6,304 Milli-Mol freie Kohlensäure, 0,027 Milli-Mol freie Borsäure und 0,251 Milli-Mol freie Kieselsäure; zusammen 6,582 Milli-Mol. Die osmotische Konzentration der Elektrolyte ist also $= 271,35 - 6,582 = 264,8$ Milli-Mol in 1 Liter.

Dieser Wert entspricht C_o der obigen Formel; es handelt sich also nur noch darum, C_m und k zu ermitteln, dann ist die Aufgabe, α zu berechnen, gelöst.

Aus der chemischen Analyse ergibt sich, berechnet unter der Voraussetzung vollständiger Dissoziation, folgende summarische Zusammensetzung des Mineralwassers:

Einwertige Kationen (Ka')	120,4 Milli-Mol in 1 l
Zweiwertige Kationen (Ka'')	20,05 " " 1 l
Einwertige Anionen (An')	132,5 " " 1 l
Zweiwertige Anionen (An'')	13,98 " " 1 l
	286,9 Milli-Mol in 1 l

Nimmt man an, daß vor der Dissoziation alle zweiwertigen Anionen mit einwertigen Kationen zu Salzen vom Typus Na_2SO_4 verbunden waren, während die einwertigen Anionen mit dem Rest der einwertigen und mit den zweiwertigen Kationen vereinigt waren, so ergibt sich folgende Gruppierung:

In diesem Falle ist also $C_m = 140,5$, und es ergibt sich in gleicher Weise, wie oben

$$k = \frac{286,9}{140,5} = 2,042$$

und

$$\alpha = \frac{264,8 - 140,5}{140,5 (2,042 - 1)} = 0,849.$$

Die beiden Werte für α , die so gewonnen wurden, differieren nur um 1,5%; die gemachten Annahmen über die ursprünglich vorhanden gewesenen Salze üben demnach auf das Resultat keinen sehr erheblichen Einfluß aus. Da die zweierlei Voraussetzungen, welche den beiden Berechnungen zugrunde gelegt wurden, offenbar die extremen Möglichkeiten darstellen, so wird man den Mittelwert $\alpha = 0,855$ als hinreichenden Näherungswert für den aus der Gefrierpunktbestimmung sich ergebenden Dissoziationsgrad ansehen dürfen.

Wir glauben nicht, daß gegen diese Betrachtungen ein wesentlicher Einwand erhoben werden kann. Roloff hat uns leider hier völlig mißverstanden. Während wir berechtigterweise die vorhandenen zweiwertigen Anionen einmal auf Salze vom Typus Na_2SO_4 , das andere Mal auf solche vom Typus CaSO_4 , also auf die beiden

praktisch möglichen Fälle, zurückführten, schreibt uns Roloff die Annahme zweier ganz anderer Eventualitäten zu. Nach ihm¹⁴⁾ sollen wir einmal alle Ionen als einwertig, das zweite Mal alle Salze als dem Typus Na_2SO_4 entsprechend angenommen haben. Leicht ist aus dem Vorhergehenden zu ersehen, daß wir das nicht getan haben; solche Annahmen hätten ja auch in der willkürlichsten Weise zu den Ergebnissen der chemischen Analyse sich in Widerspruch gesetzt.

In gleicher Weise wie für die Salztrinkquelle

in Pyrmont haben wir auch für eine Reihe anderer Quellen den mittleren Dissoziationsgrad aus dem Gefrierpunkt berechnet. Wir stellen die Ergebnisse in folgender Tabelle zusammen, um zu zeigen, wie nahe die beiden Extremwerte für α beieinander liegen, wie also durch den Modus der Berechnung kaum ein nennenswerter Fehler bedingt wird. Das Resultat trägt demnach keine merklich größere Unsicherheit, als die in der Bestimmung des Gefrierpunktes nach den üblichen Methoden liegende.

	Dissoziationsgrad, berechnet aus dem Gefrierpunkt			Dissoziationsgrad, berechnet aus der Leitfähigkeit	Differenz beider Werte Prozente
	Erster Wert	Zweiter Wert	Mittel		
Birresborn. Lindenquelle	0,815	0,812	0,814	0,701	16,1
Orb. Martinusquelle	0,898	0,891	0,895	0,733	22,1
Pyrmont. Salztrinkquelle	0,862	0,849	0,855	0,735	16,3
Sinzig. Fontinalissprudel	0,803	0,802	0,803	0,736	9,1
Wiesbaden. Kochbrunnen	0,882	0,881	0,882	0,801	10,1

Vorstehende Tabelle enthält auch die Werte für den Dissoziationsgrad, die sich nach unserer oben entwickelten Formel aus der Leitfähigkeit ergeben. Sie weichen erheblich von den aus dem Gefrierpunkt berechneten ab. Roloff (S. 305) erblickt hierin einen weiteren Beweis für die Unsicherheit unserer Bestimmungen, indem er von der Anschauung ausgeht, die auf beiderlei Art abgeleiteten Werte müßten übereinstimmen, bzw. ihre Differenz dürfe nicht größer sein, als die durch innere Reibung und durch die Verschiedenheit der Versuchstemperatur (etwa 0° und 18°) bedingte Korrektur, die er zusammen auf etwa 5% veranschlagt.

Wir glauben nicht, daß dies angesichts des vorliegenden experimentellen Materials aufrecht erhalten werden kann. Bereits auf S. 32 unserer

Arbeit über die Pyrmonter Salztrinkquelle erinnerten wir daran, daß E. H. Loomis¹⁵⁾ gelegentlich seiner präzisionskryoskopischen Bestimmungen, deren Genauigkeit er bis zu 0,0005° angibt, zu der Überzeugung gelangte, daß gegenüber Kohlrauschs Leitfähigkeitsmessungen Differenzen bestehen, die die Fehlergrenzen der Methoden weit überschreiten. Um ein Bild von der Größe dieser Unterschiede zu geben, stellten wir für zwei Salze — Natriumchlorid und Magnesiumchlorid — die Ergebnisse von Loomis in folgender Tabelle mit den neueren Ermittlungen der Leitfähigkeit, wie sie Kohlrausch und Holborn veröffentlichten, zusammen. Die Konzentrationsangaben beziehen sich für beide Werte, also auch für die Gefrierpunkte, auf Arrheniussche Konzentration.

Name des Salzes	1000 η Äquivalent- Konzentration. g-Äquivalente in 1 l Lösung	Δ Gefrierpunkt nach Loomis ° C.	$\alpha \Delta$ Dissoziations- grad, be- rechnet aus dem Gefrier- punkt	$\frac{\Delta}{\varphi}$ Äquivalente Leit- fähigkeit nach Kohlrausch und Holborn bei 18°	$\alpha \Delta = \frac{\Delta}{\Delta_\infty}$ Dissoziationsgrad, berechnet aus der Leitfähigkeit	100 ($\alpha \Delta - \alpha_A$) $\alpha \Delta$ Prozentische Abweichung des Wertes $\alpha \Delta$ von α_A
Natriumchlorid	0,01	— 0,03674	0,986	102,8	0,932	+ 5,8
	0,02	— 0,07193	0,944	100,2	0,908	+ 4,0
	0,03	— 0,10680	0,924	98,3	0,891	+ 3,7
	0,05	— 0,17653	0,908	95,9	0,869	+ 4,5
	0,10	— 0,34835	0,883	92,5	0,839	+ 5,2
	0,20	— 0,68779	0,859	88,2	0,800	+ 7,4
Magnesium- chlorid	0,02	— 0,0514	0,889	97	0,844	+ 5,3
	0,10	— 0,2489	0,845	85	0,740	+ 14,2
	0,20	— 0,4948	0,837	80	0,696	+ 20,3
	0,50	— 1,2699	0,873	71	0,618	+ 41,3

Bleiben sonach beim Natriumchlorid die Differenzen etwa innerhalb jener oben von Roloff angegebenen Grenzen, so überschreiten sie die-

selben beim Magnesiumchlorid um ein Vielfaches.

¹⁴⁾ A. a. O. S. 304.

¹⁵⁾ Wiedemanns Annalen der Physik u Chemie 51, 500 [1894]; 57, 495 [1896]; 60, 523 [1897].

Ähnliche Beispiele lassen sich mehrfach aus der Literatur beibringen und angesichts derselben wird man R o l o f f auch darin nicht beistimmen können, daß die mangelnde Übereinstimmung der α -Werte aus Gefrierpunkt und Leitfähigkeit ein weiterer Beweis für die Unrichtigkeit unserer Berechnungen sei. Hydratbildung, Selbstkomplexbildung und — bei Lösungen von Gemischen, also auch bei Mineralwässern — Doppelsalzbildung spielen eben doch eine viel größere Rolle, als R o l o f f auf S. 303 seiner Arbeit annimmt, und werden bei Versuchen zur Erklärung dieser durch uns auch an Mineralwässern experimentell festgestellten Unterschiede heranzuziehen sein.

Gerade zur Erkennung und vielleicht auch zum quantitativen Studium solcher Phänomene an gemischten Lösungen scheint die durch unsere Formeln ermöglichte Berechnung des Dissoziationsgrades aus Gefrierpunkt einerseits und Leitfähigkeit andererseits ein bequemes Hilfsmittel zu sein. Daß diese Formeln theoretisch richtig und praktisch brauchbar sind, haben wir wohl in vorstehender Arbeit erwiesen. Andererseits vermochten wir auch zu zeigen, daß die von R o l o f f empfohlene Berechnung von Leitfähigkeit, Gefrierpunkt und Dissoziationsgrad aus den Ergebnissen der chemischen Analyse auf unzutreffende Voraussetzungen aufgebaut ist, nur orientierende Näherungswerte liefern kann und demnach die wirkliche Messung nicht zu ersetzen vermag.

Wiesbaden, Laboratorium Fresenius,
August 1908.

Radioaktives aus dem Fichtelgebirge.

Von Dr. ALB. SCHMIDT, Wunsiedel.

(Eingeg. d. 10./10. 1908.)

Eine der bedeutenderen Mineralienfundstätten in Deutschland ist bekanntlich der dem Waldsteinmassive zugehörige E p p r e c h t s t e i n (799 m) im Fichtelgebirge. Eine rücksichtslose Steingewinnung hat sein Granitmassiv angegriffen und die großen Steinbrüche haben den Berg nach allen Richtungen aufgedeckt. Zahlreiche Pegmatitgänge durchsetzen den porphyrischen Granit dort, welche Mineraldrusen von großer Schönheit und voll, mitunter namentlich in solcher Umgebung seltene Erscheinungen führen. Die dort vorkommenden Mineralien wurden wiederholt beschrieben, namentlich haben von S a n d b e r g e r s Arbeiten über Lithionitgranit, mit besonderer Rücksicht auf die des Fichtelgebirges, des Erzgebirges und des nördlichen Böhmens¹⁾ sie der wissenschaftlichen Welt näher gebracht. Später hat M a c h e r t die Mineralien, welche von dort damals bekannt waren, nochmals zusammengestellt²⁾ und sie einzeln beschrieben. Neuerdings sind weitere Arbeiten zu erwarten. Unter den am Epprechtstein gefundenen Mineralien

finden sich auch die beiden U r a n g l i m m e r: der K a l k u r a n i t, den seine schöne, gelblich-grünliche Färbung leicht erkennen läßt, und der K u p f e r u r a n g l i m m e r, der Chalkelit, der noch auffallender mit seinen sattgrünen bis zu 1 mm großen Täfelchen, noch weniger dem Beobachter entgeht. Die Kryställchen sitzen auf Turmalin, Zinnwaldit, mitunter auch direkt auf dem feldspatigen Untergrunde der Drusen.

Es dürfte bekannt sein, daß die Richtung der Fichtelgebirger granitischen Berge die beiden Hauptrichtungen unserer Mittelgebirge wiedergeben, so zwar, daß der Schneebergzug genau die Richtung des Thüringerwaldes zeigt, während die Köseberge, namentlich aber die des Waldsteins, die des Erzgebirges erkennen lassen. In ihren nordöstlichen Ausläufern, in der Nähe der böhmischen Stadt Asch, kommt Erzgebirge und Fichtelgebirge so aneinander, daß es ganz auf den Beschauer ankommt, ob er die niederen Höhen dort dem einen oder dem andern zuzählen will. Es ist also ein gewisser Zusammenhang der Waldsteinberge mit dem Erzgebirge festzustellen, in genetischer Hinsicht ist er außer Zweifel.

Nachdem die im Erzgebirge vorgenommenen Untersuchungen ergaben, daß fast alle dem Südabhänge des Gebirges, dem Berge entquellenden Stollenwasser hochgradig radioaktiv sind, und nachdem man diese Eigenschaft dem reichlichen Vorhandensein von Uranerzen zuschreibt, die fein verteilt, aber nicht selten auch makroskopisch leicht erkennbar dort vorkommen, dürfte es sich empfehlen, auch gewissen Gewässern im Fichtelgebirge nach dieser Hinsicht etwas Aufmerksamkeit zu schenken.

Selbstverständlich bleibt auch in dieser Hinsicht das Erzgebirge dem räumlich kleineren und minder ausgestatteten Fichtelgebirge überlegen. Doch ist das Vorkommen der Uranglimmerarten in letzterem keineswegs auf den Epprechtstein beschränkt. Auch am Nordhänge des Waldsteins, beim Dorfe Reinersreuth, sind sie beide gefunden worden, ebenso sporadisch in dem Granit³⁾ von Mehlmeisel an der Nab, am Fuchsbau beim Schneeberg und in der Gregnitz bei Nagel. Es muß aber ausdrücklich erwähnt werden, daß es Seltenheiten hier wie dort sind und daß die Funde an die des Erzgebirges nicht hin dürfen. Was in der Erde schlummert, bleibt natürlich verborgen, nicht überall ist die Gesteinsmasse so zertrümmert wie am Epprechtstein und so aufgeschlossen wie bei Nagel, aber vorhanden ist das Mineral im Fichtelgebirge, das als das radioaktivste gilt. Die Erscheinungen vom Epprechtstein geben u. a. auch schön die vorgeschriebenen, photographischen Bilder.

Neues eingehendes Forschen im Granitgebiete läßt auch erkennen, daß man es beim Betrachten der mächtigen Fichtelgebirger Granitstöcke keineswegs mit geschlossenen, sondern recht oft mit gespaltenen und zerrissenen Massen zu tun hat, welche Exhalationen zuließen, die u. a. zur Ursache der wenig bekannten und vergessenen Zinnvorkommnisse auch im Fichtelgebirge wurden. Daß gerade am Fuße des Epprechtsteins im Mittelalter bedeutende Zinngruben betrieben worden sind, ist ebenfalls eine wenig bekannte Tatsache. Sie sind ebenso wie anderwärts in der Gegend dort anzutreffen,

¹⁾ Sitzungsber. d. mathemat. physikal. Klasse d. bayr. Akademie d. Wissensch., Bd. XVIII, Heft III (1888).

²⁾ Inaugural. Dissertation. Beiträge zur Kenntnis der Granite d. Fichtelgeb. mit besonderer Rücksicht d. Granits am Epprechtstein (1894).