

gelb und bei 1:1800000 ist in dicken Schichten noch eine blassgelbe Färbung deutlich wahrzunehmen. Weniger empfindlich ist die Probe mit Cerosulfat und Ammoniak, welche bei einem Verdünnungsverhältniss 1:180000 wohl ihre Grenze erreicht. Bemerkenswerth ist ferner, dass die Flüssigkeiten, in denen die Reaction mit Titanschwefelsäure gemacht worden war, noch nach vielen Tagen ihre Farbenintensität unverändert erhalten hatten, die Färbungen der Reactionen mit Cerosulfat aber nach wenig Tagen fast vollständig verschwunden waren.

Dass das Hydroperoxyd mit Salzen krystallisierende Verbindungen bildet, ist bekannt. Tanatar hat kürzlich einige derselben beschrieben. Zur Demonstration eignet sich eine Cadmiumverbindung. Giesst man 90 bis 95-proc. Hydroperoxyd in eine conc. Lösung von Cadmiumchlorid, so erstarrt die ganze Masse zu einem Brei feiner, weisser, seidenglänzender Blättchen (Demonstration). Diese lassen sich auf einer Nutsche sammeln und sind nach dem Trocknen im Exsiccator recht beständig. Sie enthalten gegen 23 Proc.  $H_2O_2$ .

Aus dem Vorgetragenen ist zu entnehmen, dass das Problem der Darstellung wasserfreien Hydroperoxyds im Grossen gelöst ist. Welchen öconomischen Werth diese technische Darstellung hat, muss die Zukunft lehren. Angesichts der Thatsache aber, dass das absolut reine Präparat in verdünnter wässriger Lösung als ein geradezu ideales Antisepticum, namentlich in der Wundbehandlung anzusehen ist, indem es bei seiner Anwendung durchaus keinen Fremdkörper in die Wunde bringt, es zersetzt sich eben hierbei in Sauerstoff und Wasser, dürften einige Hoffnungen in dieser Richtung wohl gerechtfertigt sein.

Zum Schlusse wird mitgetheilt, dass das durch Krystallisation dargestellte wasserfreie Hydroperoxyd transportfähig zu sein scheint. Eine Probe wurde während 7 Tagen, wohl verpackt, auf einer gewöhnlichen Rollfuhr gefahren. Sie legte dabei einen Weg von 50—60 km zurück. Nachdem zeigte sie sich nahezu unverändert. Eine zweite Probe hatte die gleiche üble Behandlung während dreier Tage ertragen, ohne sich zu verändern.

### Physikalisch-Chemische Untersuchungen an Mineralquellen.

Von L. Grünhut-Wiesbaden.

Meine Herren! Friedrich Adolf Struve, Doctor der Medicin und Besitzer der Salomonisapothek in Dresden, erlitt im Jahre

1808 bei Versuchen mit Blausäure eine schwere Vergiftung. Nach Beseitigung der ersten dringenden Lebensgefahr blieben noch erhebliche Gesundheitstörungen, insbesondere eine Lähmung der unteren Gliedmassen zurück, gegen die der Kranke in Carlsbad und Marienbad Heilung suchte. Als ihm sein Zustand in den folgenden Jahren die Reise an die Heilquellen nicht gestattete, setzte er die Cur zu Hause mit Mineralwasser fort, das er von den Curorten bezogen hatte. Allein jetzt blieb die früher beobachtete günstige Einwirkung aus: eine Erscheinung, die Struve auf die damalige unzuweckmässige Füllmethode des Mineralwassers und die hierdurch veranlasste Veränderung derselben zurückführte. Er entschloss sich deshalb zu dem Versuche, Mineralwasser künstlich nachzubilden. Bei seiner exacten Veranlagung leitete er diesen Versuch durch genaue qualitative und quantitative Analysen der betreffenden Wasser ein, sowie durch Untersuchungen über die Rolle der Kohlensäure. Im Jahre 1821 konnte er seine Arbeiten als beendet ansehen und die ersten getreuen Nachbildungen dem Publicum anbieten<sup>1)</sup>

Diese Erzählung führt uns nicht nur zu den Anfängen der berühmten Mineralwasserfabriken der Firma Struve & Soltmann, sondern auch zu den Anfängen der genauen analytisch-chemischen Erforschung der natürlichen Heilquellen. Was früher auf diesem Gebiete geleistet war, konnte den nunmehr gesteigerten Ansprüchen grösstentheils nicht genügen. So sehen wir denn von damals bis heute alle Feinheiten, deren die analytische Chemie fähig ist, auf diese Aufgabe verwendet. Forscher wie Liebig, Fresenius und Bunsen bilden die Methoden weiter aus und erweitern unsere Kenntnisse durch die Ausführung zahlreicher Analysen. Um auch dem Fernerstehenden einen Begriff von der erforderlichen Sorgfalt zu geben, erwähne ich beispielsweise, dass man zur Bestimmung des Jods und Broms 40 bis 60 kg Wasser in Arbeit nimmt. Wo operirt man sonst noch in der chemischen Analyse mit Einwagen von dieser Grösse!

Es ist selbstverständlich, dass man ein mit so viel Sorgfalt und Mühe beschafftes Analysenmaterial noch anderen — höheren — Zwecken dienstbar zu machen strebte, als dem blossen Bedürfniss der Fabrikanten künstlicher Mineralwässer. Man benutzte es als Grundlage einer wissenschaftlichen Balneologie, d. h. man versuchte die klinisch beobachtete specifische Heilwirkung der Quellen

<sup>1)</sup> Muspratt-Stohman. Encyclopädisches Handbuch der technischen Chemie. 4. Aufl. 5, 1213, 1896.

aus ihrer chemischen Zusammensetzung zu erklären. Hierbei ergaben sich jedoch Schwierigkeiten, deren man sich übrigens — namentlich in ärztlichen Kreisen — anfangs nicht allerseits klar bewusst war.

Die chemische Analyse einer gemischten Salzlösung liefert uns — wenn wir uns zunächst in der älteren Ausdrucksweise bewegen — den Gehalt an vorhandenen Säuren und Basen. Diese Kenntniss ist für den Fabrikanten künstlichen Mineralwassers ausreichend. Derselbe fragt nicht, welche Salze in dem natürlichen Wasser vorhanden sind; ihm kommt es vielmehr nur darauf an, die erforderlichen Mengen von z. B. Natron, Kalk, Magnesia, von Schwefelsäure, Chlor und Kohlensäure in Form ihrer am leichtesten löslichen Verbindungen zu verwenden. Er verwendete z. B., auch wenn angenommen wurde, dass ein Mineralwasser Calciumsulfat enthielt, nicht dieses, sondern die entsprechenden Mengen Natriumsulfat und Chlorcalcium und brachte die neben Calciumsulfat hierbei gebildete Chlornatriummenge natürlich auf den Kochsalzgehalt des Wassers in Rechnung.

Der Fabrikant hatte demnach kein Interesse an der Umrechnung der unmittelbar durch die Analyse gefundenen Basen und Säuren auf die Salze, die nun im Mineralwasser als wirklich vorhanden angenommen wurden. Gerade hier setzte aber das Bedürfniss des Balneologen ein, denn für ihn war die Heilwirkung eine Salzwirkung.

Um diesem Bedürfniss gerecht zu werden, ist denn auch die Umrechnung auf Salze immer vorgenommen worden. Dieselbe war um so schwieriger, je mehr verschiedene Basen und Säuren neben einander vorkamen. Über eine sichere experimentelle Grundlage verfügte man nicht und so stützte man sich auf die Regeln, die man aus der damaligen Lehre von der chemischen Verwandtschaft ableitete. Bunsen<sup>2)</sup>, welcher den löslichen und unlöslichen Theil des Eindampfungsrückstandes getrennt untersuchte, gruppirt in jedem Theile die Basen und Säuren in der Reihenfolge zu Salzen, wie diese bei der Concentration ihrer Lösung durch freiwillige Verdunstung bei 15° C. je nach dem Löslichkeitsgrade der Reihe nach für sich auskrystallisiren würden. Fresenius, und mit ihm die meisten anderen Analytiker, legten das Princip zu Grunde, dass die Säuren in der Reihenfolge ihrer Stärke an die gleichfalls nach ihrer Stärke geordneten Basen gebunden werden.

So wohlbegründet diese beiden Principien nach dem Stande unseres damaligen Wissens

waren, so beweist doch schon die Thatsache, dass man bei Anwendung derselben nicht zu übereinstimmenden Ergebnissen kam, ihre Unsicherheit. Dazu kam, dass, in Folge nicht ausreichender Erforschung der zu Grunde liegenden Thatsachen, dem Ermessen und somit der Willkür des Analytikers ein gewisser Spielraum blieb. Die gleichen analytischen Ergebnisse gewährten nach der Umrechnung auf Salze, je nach der Ausführung derselben, ein sehr verschiedenartiges Bild, so dass eine Vergleichung und Classification der Mineralwasser, wie man sie doch wünschte, ernstlichen Schwierigkeiten begegnete.

Hier setzt nun eine Arbeit C. von Than's<sup>3)</sup> ein, der in beinahe divinatorischer Weise schon damals (1865) das vorschlug, was durch die nachmalige Entwicklung der Wissenschaft heute geboten erscheint. Er verweist nicht nur auf die eben geschilderte Unsicherheit, sondern zeigt auch, dass eine Berechnung auf bestimmte Salze in neuen Experimentaluntersuchungen überhaupt keine Stütze finden kann. Bestimmungen der Löslichkeit von Salzmischungen führen ihn zu dem Schluss, dass in der Lösung nicht einige, sondern vielmehr alle möglichen Combinationen der vorhandenen Basen und Säuren vorhanden sind. Diese Erfahrung lässt ihm eine Berechnung auf Salze als völlig unmöglich erscheinen und veranlasst ihn zu dem Vorschlage, im Analysenbericht nur das directe Ergebniss der analytischen Versuche zum Ausdruck zu bringen. Dies soll jedoch nicht in Form von Basen und Säuren, sondern in Mengen der Elementarbestandtheile geschehen. Nur bei jenen Bestandtheilen, bei denen man die Form der Verbindung quantitativ ermitteln kann, sollen die zusammengehörigen Mengen der Elementarbestandtheile vereinigt werden. So wissen wir z. B., dass in den Sulfaten 1 S immer mit 4 O, in den Carbonaten 1 C mit 3 O vereinigt ist, wir werden also nicht den Gehalt an S und an C, sondern an SO<sub>4</sub> und an CO<sub>3</sub> neben den elektropositiven Metallen und den elektronegativen Halogenen anführen. Kurz, Sie erkennen, dass von Than damals aus praktischen Gründen zur Zerlegung in dieselben Ionen gelangte, deren reale Existenz uns erst 22 Jahre später Arrhenius dargethan hat, und die uns mittlerweile so geläufig geworden ist.

von Than's Vorschlag verhallte unbeachtet, auch dann noch, als er ihn nach der glänzenden Entwicklung der Ionentheorie mit deren Hülfe im Jahre 1890 nochmals<sup>4)</sup> be-

<sup>3)</sup> Wiener Akademie. Sitzungsber. d. mathemat.-naturw. Classe 51. II, S. 347, 1865.

<sup>4)</sup> Tschemmak's mineralogische und petrographische Mittheilungen N.F. 11, 487, 1890.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analytische Chemie 10, 420, 1871.

gründete und zur Discussion stellte. In dieser neuen Arbeit findet man die Analysen von 74 verschiedenen Mineralquellen auf Ionen berechnet, sowie eine Classification derselben auf Grund dieser Darstellungsform. Erst nach dem Ostwald<sup>5)</sup> auf die Arbeiten von Than's und auf den logischen Zusammenhang seines Vorschlages mit der experimentell wohl begründeten modernen Theorie der Lösungen hinwies, scheint ihr Inhalt mehr Beachtung gefunden zu haben.

Offenbar steht zunächst R. Rosemann<sup>6)</sup> bereits unter dem Einfluss dieser ganzen Entwicklung, indem er in seinem Sammelwerk die Berechnung auf Salze verwirft, weil nicht diese in der Lösung vorhanden sind, sondern ihre Ionen. Wenn er aber dann fortfährt: „alsdann wird man sich aber den basischen Antheil des Salzes als Oxyd und die Säure als Anhydrid vorzustellen haben, also z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3$  zerfallen“, und wenn er seine Neuberechnungen thatsächlich auf diese Weise ausführt, so erkennen Sie leicht, dass er auf halbem Wege stehen geblieben ist. Consequent ging hier erst Koepe vor, von dessen Arbeiten ich gleich sprechen werde.

Die Lösungstheorie lehrt uns, dass die Salze in verdünnter wässriger Lösung grösstentheils in Molecülbruchstücke (Ionen) gespalten sind, in das elektrisch positiv geladene Kation und in das negativ geladene Anion. Die Zahl, welche uns angiebt, der wievielte Theil des vorhandenen Salzes diese Spaltung erfahren hat, nennen wir den Dissoziationsgrad. Mit der Anerkennung dieser Lehren entfällt aber die innere Berechtigung, die Analysen von Mineralwassern auf Salze zu berechnen. Wenn es dennoch weiter geschieht, so sind hierfür praktische Gründe maassgebend. Ich werde bei anderer Gelegenheit die Frage untersuchen, ob sich das praktische Bedürfniss nicht mit den wissenschaftlichen Anforderungen vereinigen lässt.

Wenn wir uns gegenwärtig anschicken, die Zusammensetzung eines Mineralwassers in Ionen auszudrücken, so müssen wir uns jedoch bewusst sein, dass wir auch damit seiner Beschaffenheit nicht einen vollkommen adäquaten Ausdruck verleihen. Die Salz-molecüle sind ja nur zum Theil dissociirt, neben vorherrschenden Ionen enthält das Wasser auch noch ungespaltene Molecüle, wenn auch in zurücktretender Menge. Es erscheint mir deshalb unbedingt erforderlich, den Dissoziationsgrad der gelösten Salze zu

bestimmen, damit man ersehen kann, der wievielte Theil der im Analysenbericht aufgeführten Ionen wirklich in dieser Form vorhanden ist. Der Rest ist dann eben zu Salzen verbunden, und zwar zu sämtlichen möglichen Combinationen.

Als ich vor einigen Jahren begann, mich mit der Frage zu beschäftigen, deren Entwicklung ich Ihnen soeben vorgeführt habe, erschien mir deshalb — in Übereinstimmung mit C. von Than — die Bestimmung des Dissoziationsgrades der Mineralwasser als die nächstliegende und wichtigste Aufgabe. Zu seiner Ermittlung dienen die Bestimmung der Gefrierpunktniedrigung und der elektrischen Leitfähigkeit. Die Angaben, welche man aus der ersteren ableiten kann, beziehen sich auf die sogenannte molare Concentration, die der letzteren auf Äquivalentconcentration. Es ist deshalb nöthig, die auf Ionen berechnete chemische Analyse nicht nur in g, sondern auch in Molen<sup>7)</sup> und in g-Äquivalenten auszudrücken. Ausserdem muss man die Concentrationen nicht, wie bisher, auf 1 kg Mineralwasser, sondern auf 1 Liter beziehen, denn die Berechnungen, die sich auf die genannten physikalisch-chemischen Bestimmungen gründen lassen, beziehen sich gleichfalls auf die Literconcentration. Streng genommen gelten die aus dem Gefrierpunkt-Erniedrigung abzuleitenden Werthe für die Concentration in 1 Liter Lösungsmittel. Der Unterschied gegenüber der Angabe in 1 Liter Lösung ist bei Mineralwassern wegen deren grosser Verdünnung meist so klein, dass er vernachlässigt werden kann. Nur bei concentrirteren Wassern (Bitterwassern, Soolen) wird er berücksichtigt werden müssen.

Bevor sich mir Gelegenheit zu eigenen experimentellen Untersuchungen bot, erschienen die Arbeiten von H. Koepe<sup>8)</sup>. Vor ihm waren wohl vereinzelte Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit an Mineralquellen vorgenommen worden<sup>9)</sup>; er war jedoch der Erste, der systematische Untersuchungen ausführte. Doch zielte er nicht auf die quantitative Ermittlung des Dissoziationsgrades; seine Arbeiten lieferten vielmehr in anderer Beziehung ein so auffälliges

<sup>7)</sup> Molen sind in diesem Falle die Quotienten aus der Concentration in Grammen und dem Atombez. Moleculargewicht des betreffenden Ions.

<sup>8)</sup> Die physikalisch-chemische Analyse der Mineralwässer. Archiv der Balneotherapie und Hydrotherapie 1, Heft 8, 1898. — Die physikalisch-chemische Analyse des Liebensteiner Stahlwassers. Ebendas. 2, Heft 4, 1900. — Physikalische Chemie in der Medicin 1900, S. 122.

<sup>9)</sup> A. von Waltenhofen. Über die Thermen von Gastein. Wiener Academie. Sitzungsber. der math.-naturw. Cl. 92, II, S. 1258, 1886.

<sup>5)</sup> Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 2. Aufl. 1897, S. 199.

<sup>6)</sup> Die Mineral-Trinkquellen Deutschlands. Nach den neuesten Analysen verglichen. 1897.

Resultat, dass diese Frage zunächst in den Hintergrund trat.

Das Liebensteiner Stahlwasser enthält nach der chemischen Analyse von Beyer, die gleichzeitig mit Koeppes physikalisch-chemischer Analyse ausgeführt wurde, unter der vorläufigen Voraussetzung vollständiger Dissociation, 0,0440 Molen dissocierte Salze und 0,0577 ungespaltene Molen freie Kohlensäure in 1 kg. Die Bestimmung des Gefrierpunkts wurde von Koeppes an Wasserproben ausgeführt, die besonders sorgfältig entnommen und in Eis gekühlt waren, so dass das Wasser seinen vollen ursprünglichen Kohlensäuregehalt noch enthielt. Die Gefrierpunkt-Erniedrigung  $\Delta_1$  war  $= 0,197^\circ \text{C}$ . Nach erfolgtem Aufthauen zeigte das Wasser beim Wiedergefrieren eine geringere Depression und nach jedem erneuten Aufthauen nahm dieselbe weiter ab. Koeppes führte diese Erscheinung mit Recht auf das Entweichen der gelösten gasförmigen Kohlensäure zurück. Es ist deshalb der Werth, der abgelesen wurde, als das Wasser nach dem Aufthauen eine eben merkliche Trübung in Folge sich ausscheidenden Calciumcarbonats zeigte, als ein richtiger Ausdruck für die Depression des eben von der freien Kohlensäure völlig befreiten Wassers anzusehen. Koeppes fand hierfür im Liebensteiner Wasser  $\Delta_2 = 0,095^\circ \text{C}$ .

Die Lösung einer Mole — sei es nun 1 g-Molecul oder 1 g-Ion — in 1 Liter Wasser zeigt nach Raoult eine Depression  $\Delta = 1,85^\circ \text{C}$ . Um die osmotische Concentration<sup>10)</sup> einer wässrigen Lösung zu finden, müssen wir also nur ihre Gefrierpunkt-Erniedrigung durch 1,85 dividiren.

Im Liebensteiner Wasser ist offenbar  $\Delta_1 - \Delta_2 = 0,102^\circ \text{C}$ , die durch die freie Kohlensäure bedingte Gefrierpunkt-Erniedrigung. Ihr entspricht eine osmotische Concentration von  $\frac{0,102}{1,85} = 0,0551$  Molen in 1 Liter;

ein Werth, der in ausreichender Übereinstimmung mit dem durch chemische Analyse gefundenen von 0,0576 pro Mille ungespaltenen g-Moleculen steht. Die kryoskopische Analyse hat also bestätigt, dass die freie Kohlensäure wesentlich in Form ungespaltenen Moleculen im Wasser vorhanden ist, eine Thatsache, die mit ihren sonstigen Eigenschaften im Zusammenhang steht.

Den Gefrierpunkt des kohlensäurefreien Wassers hatte Koeppes zu  $- 0,095^\circ \text{C}$  bestimmt. Die osmotische Concentration der

gelösten Salze ist folglich  $\frac{0,095}{1,85} = 0,0514$

Molen in 1 Liter. Dieser Werth zeigt eine auffallende Differenz gegenüber dem aus der chemischen Analyse abgeleiteten (0,0440); er ist höher als dieser und die Differenz liegt ausserhalb der Fehlergrenzen. Dieselbe Differenz kehrt auch bei dem ursprünglichen kohlensäurehaltigen Wasser wieder. Der besseren Übersicht halber sind in folgender Tabelle alle einschlägigen Werthe nochmals zusammengestellt.

	Gefrierpunkt ° C.	Aus dem Gefrierpunkt berechnete Concentration Molen in 1 Liter	Durch chemische Analyse gefundene Concentration Molen in 1 kg
Kohlensäurehaltig			
Von Kohlensäure befreit . . .	— 0,197	0,1065	0,1017
Freie Kohlensäure	— 0,095	0,0514	0,0440
	— 0,102	0,0551	0,0577

Koeppes hatte also auf physikalisch-chemischem Wege mehr Molen im Liebensteiner Wasser gefunden, als die chemische Analyse — selbst unter der unzutreffenden Voraussetzung vollständiger Dissociation — ergeben hatte. Zur Erklärung dieser Thatsache stellt er die Hypothese auf, dass im Liebensteiner Wasser noch Stoffe vorhanden sind, welche durch die chemische, in der üblichen Weise ausgeführte Analyse nicht mit bestimmt werden. Er knüpft hieran die Bemerkung, dass dieses Resultat geeignet erscheint „den Unterschied zwischen natürlichen und künstlichen Mineralwassern in ein helles Licht zu setzen. Klarer und frappanter als in diesem Falle kann wohl kaum nachgewiesen werden, dass ein selbst ideal nach der chemischen Analyse angefertigtes und dieser vollkommen entsprechendes künstliches Mineralwasser doch mit dem natürlichen nicht identisch ist und sein kann. Damit ist aber auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass gerade diese unbekannten Moleculen oder die jetzt als wirksam nachgewiesenen durch die Anwesenheit dieser unbekannten, eben gerade die therapeutische Wirksamkeit der Quelle bedingen.“

Sie sehen, meine Herren, hier liegt nichts weniger vor, als eine Wiedererweckung des alten „Brunnengeistes“, und Sie werden mir zugeben, dass dieses Ergebniss für den Chemiker mindestens etwas unbefriedigendes hat. Wenn ich vorhin die Ermittlung des Dissociationsgrades als eine wichtige Aufgabe der physikalisch-chemischen Mineralwasser-Untersuchung bezeichnet habe, so erkennen

<sup>10)</sup> Unter „osmotischer Concentration“ verstehe ich mit H. J. Hamburger (Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medicinischen Wissenschaften 1, 14, 1902) den Gehalt eines Liters Lösung an g-Moleculen und g-Ionen.

Sie nunmehr, dass ein weiteres, wesentliches Moment in der Discussion dieser Koeppeschen Hypothese gegeben ist. Als mir deshalb in letzter Zeit Gelegenheit geboten war im Chemischen Laboratorium Fresenius an einige von Herrn Professor Dr. E. Hintz ausgeführte Mineralwasseranalysen die entsprechenden physikalisch-chemischen Untersuchungen anzugliedern, habe ich versucht meine Aufmerksamkeit beiden Fragen zuzuwenden. Die folgenden Darlegungen beziehen sich auf die Untersuchung des Rhenser Sprudels, deren Ergebnisse bereits im Druck vorliegen<sup>11)</sup>.

Verhältnissmässig einfach gestaltete sich die Frage nach dem Dissociationsgrad, der sich wenigstens näherungsweise aus der elektrischen Leitfähigkeit ableiten liess. Koepe hat bei seinen Untersuchungen die Leitfähigkeitsbestimmung derart ausgewerthet, dass er das Mineralwasser mit einer Kochsalzlösung gleicher Leitfähigkeit verglich und die Ionenconcentration beider gleich setzte. Doch ist er sich bewusst, dass er auf diesem Wege nur mit einer gewissen, nicht einmal sehr grossen, Annäherung den Gehalt des Mineralwassers an freien Ionen ermitteln kann. Lösungen gleicher Leitfähigkeit besitzen durchaus nicht gleiche Ionenconcentration, denn die Leitfähigkeit hängt nicht nur von der Menge der freien Ionen, sondern auch von deren Wanderungs-Geschwindigkeit ab, welche letztere für verschiedene Ionen verschieden ist.

Zu einer exacten Ableitung des Dissociationsgrades gelangt man mit Hilfe des Gesetzes von Kohlrausch. Bezeichnet man mit  $A_\varphi$  die Äquivalent-Leitfähigkeit einer Salzlösung von der Verdünnung  $\varphi$ , mit  $l_A$  die Äquivalent-Leitfähigkeit ihres Anions und mit  $l_K$  diejenige ihres Kations, so ist der Dissociationsgrad

$$\alpha = \frac{A_\varphi}{l_A + l_K}.$$

Für complexe Salzlösungen, wie sie Mineralwasser darstellen, ist diese Formel offenbar dann anwendbar, wenn man für  $l_A$  und  $l_K$  die mittleren Leitfähigkeiten aller vorhandenen Anionen bzw. Kationen unter Berücksichtigung ihrer relativen Menge einsetzt. Ich bezeichne mit  $\kappa_i$  die spezifische Leitfähigkeit bei  $t^\circ$  C., bezogen auf cm-Ohm, mit  $a_1, a_2, a_3 \dots$  die Concentration der einzelnen Anionen<sup>12)</sup> in g-Äquivalenten pro Liter,

mit  $l_{A1}, l_{A2}, l_{A3} \dots$  die zugehörigen Äquivalent-Leitfähigkeiten bei  $18^\circ$  C., ferner mit  $k_1, k_2, k_3 \dots$  die entsprechende Concentration und mit  $l_{K1}, l_{K2}, l_{K3} \dots$  die bei  $18^\circ$  gemessenen Äquivalent-Leitfähigkeiten der einzelnen Kationen. Ferner setze ich

$$a_1 l_{A1} + a_2 l_{A2} + a_3 l_{A3} + \dots = \Sigma a l_A$$

und

$$k_1 l_{K1} + k_2 l_{K2} + k_3 l_{K3} + \dots = \Sigma k l_K.$$

Dann ergibt sich unter der Annahme eines mittleren Temperaturcoefficienten von 0,02

$$\alpha = \frac{1000 \kappa_t}{(\Sigma a l_A + \Sigma k l_K) (0,64 + 0,02 t)}.$$

Mit Hilfe dieser Formel, deren Ableitung und Anwendung ich an anderer Stelle erläutern werde, ist die gestellte Aufgabe der Ermittlung von  $\alpha$  gelöst, sobald man die Einzelwerthe für  $l_A$  und  $l_K$  mit hinreichender Genauigkeit kennt. Das ist nun zur Zeit leider noch nicht für alle Ionen in gleichem Maasse der Fall und die Ergebnisse können deshalb vorläufig nur als angenäherte gelten. Unter dieser Einschränkung konnte ich für das Rhenser Mineralwasser einen mittleren Dissociationsgrad von 0,763 ableiten. Das heisst: von den im Rhenser Mineralwasser gelöst enthaltenen Salzmoecülen befinden sich 76,3 Proc. im Ionenzustand, während 23,7 Proc. als ungespaltene neutrale Moecüle vorhanden sind.

Die Ergebnisse der Gefrierpunktbestimmungen am Rhenser Sprudel sind in folgender Tabelle niedergelegt.

	Gefrierpunkt ° C.	Aus dem Gefrierpunkt berechnete Concentration Molen in 1 Liter	Durch chemische Analyse gefundene Concentration Molen in 1 Liter
Kohlensäurehaltig	— 0,334	0,1805	0,1741
Von Kohlensäure befreit . . .	— 0,200	0,1081	0,1032
Freie Kohlensäure	— 0,134	0,0724	0,0709
Gekochtes Wasser	— 0,160	0,0865	0,0820

Sie sehen, dass wir beim Rhenser Sprudel zu gleichen Ergebnissen gelangt sind, wie Koepe am Liebensteiner Stahlwasser. Auch hier gab die kryoskopische Bestimmung der freien Kohlensäure fast den gleichen Werth, wie ihn die chemische Analyse bei Berechnung auf ungespaltene Moecüle finden lässt. Auch hier fand man aber bei der kryoskopischen Untersuchung des von Kohlensäure befreiten Wassers sowohl, als auch bei derjenigen des Wassers, dessen Bicarbonate durch einstündiges Kochen unter theilweiser Fällung zertört waren, mehr Molen als selbst bei vollständiger Dissociation aller vorhan-

<sup>11)</sup> E. Hintz und L. Grünhut. Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Rhenser Sprudels. Wiesbaden. C. W. Kreidel. 1902.

<sup>12)</sup> Unter der Voraussetzung vollständiger Dissociation.

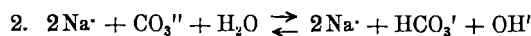
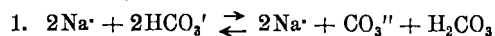
denen Salze zu erwarten sind<sup>13)</sup>. Es ist dies um so auffälliger, als die Bestimmung des Dissociationsgrades doch ergeben hatte, dass wir in Wahrheit noch weit von einer vollständigen Dissociation entfernt sind.

Nehmen wir zunächst einmal an, dass auch dieses Ergebniss durch die von Koepe vermuthete unbekannte Substanz veranlasst sei und fragen wir uns, welche Eigenschaften dieselbe im vorliegenden Falle auf Grund der von uns erhaltenen Resultate besitzen müsste. Wir bemerken zunächst, dass sie durch wiederholtes Gefrieren und Aufthauen des Wassers nicht ausgetrieben wird, denn sie ist nach dem auf diese Weise bewirkten Austreiben der Kohlensäure ja noch im Mineralwasser vorhanden. Sie ist also wohl kein Gas. Sie ist auch mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, denn sie ist noch in dem eine Stunde lang zum Sieden erhitzten Wasser vorhanden. Andererseits verflüchtigt sie sich beim Eindampfen des Wassers zur Trockne, denn wenn sie organischer Natur gewesen wäre, hätte sie sich anderenfalls beim Glühen gelegentlich der Ausführung der sogenannten Sulfatcontrolle bemerkbar machen müssen. Wäre sie aber anorganischer Natur und glühbeständig, so hätte die Sulfatcontrolle nicht stimmen können.

Sie sehen, dass auf Grund dieser Überlegungen die Koepe'sche Hypothese nicht viel an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Lässt sich auch nicht geradezu ihre Unmöglichkeit argumentiren, so müssten doch schon ähnliche Umstände vorliegen, wie diejenigen, die uns die Existenz des Argons so lange verschleiert haben. Dazu kommt, dass wenn das Moleculargewicht der Substanz auch nur so klein ist, wie z. B. das der Essigsäure, doch schon 0,4 g davon im Liter Rhenser Wasser enthalten sein müssten. Ist das Moleculargewicht grösser, so müssen wir auf noch grössere Mengen schliessen. Es lohnt sich deshalb wohl nach einer Erklärung zu suchen, die weniger hypothetisches enthält. Eine solche, die freilich auch nicht von Hypothesen frei ist, sich jedoch an analoge Thatsachen anlehnt, suche ich im folgenden zu geben.

Betrachten wir zunächst die Zusammensetzung des von der freien Kohlensäure befreiten Wassers. Unter den 0,1032 Molen Ionen, welche wir unter der Voraussetzung vollständiger Dissociation darin analytisch aufgefunden haben, befinden sich 0,0243 Molen

$\text{HCO}_3'$ -Ionen. Das Wasser enthält also in erheblicher Menge Bicarbonate. Zwischen diesen und dem Lösungsmittel vollzieht sich nun, wie bei allen Salzen schwacher Säuren, eine Reaction, die man als Hydrolyse bezeichnet. Fassen wir den Vorgang in derselben Weise auf, wie es G. Bodländer<sup>14)</sup> gethan hat, so haben wir zunächst eine Spaltung des Bicarbonats in Monocarbonat und Kohlensäure, woran sich dann eine zweite hydrolytische Spaltung des entstandenen Monocarbonates anschliesst. Beide Reactionen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht;



Wenn beide Reactionen vollständig zu Ende liefen, wenn die vorhandenen Carbonate also zu 100 Proc. hydrolysiert wären, so würden an Stelle von 4 Molen, welche 2 Moleculen  $\text{NaHCO}_3$  entsprechen, nämlich der Ionen  $\text{Na}' + \text{Na}' + \text{HCO}_3' + \text{HCO}_3'$ , nunmehr 5 Molen treten. Es sind dies die 4 Ionen  $\text{Na}' + \text{Na}' + \text{HCO}_3' + \text{OH}'$  und weiter das Molecul  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Hieraus ergibt sich, dass aus dem Wasser ein Hydroxylion abgespalten wird, dass also in der Lösung ausser den Dissociations- und Spaltungsproducten des Salzes auch Bestandtheile des Wassers selbst vorkommen, welche bei der kryoskopischen Bestimmung der Concentration mit gemessen werden. Sie erkennen also, dass wir hier eine Handhabe besitzen, welche die Vermehrung der Molenzahl im Mineralwasser plausibel macht.

Die Realität des Vorganges, den wir eben erörtert haben ist sicher; er ist nicht nur eine nothwendige Consequenz des Massenwirkungsgesetzes, sondern hat sich auch experimentell messend verfolgen lassen. Einen Beweis liefert uns auch die alkalische Reaction des von Kohlensäure befreiten Wassers, welche ja durch freie Hydroxylionen bedingt wird. Unsere Erklärung befriedigt uns also vollkommen, so lange wir sie lediglich in qualitativer Hinsicht betrachten. Ich darf jedoch nicht verhehlen, dass sie uns im Stich zu lassen scheint, sobald wir sie in quantitativer Beziehung näher verfolgen. Durch Rechnung lässt sich mit Hilfe der bekannten Constanten der Massenwirkungsgleichungen feststellen, dass in einer kohensäurefreien wässrigen Lösung von der  $\text{HCO}_3'$ -Ionen-Concentration unseres Rhenser Mineralwassers nur 5 Proc. der Bicarbonate der ersten Reaction und nur 0,17 Proc. der zweiten unter-

<sup>13)</sup> Koepe hat das Liebensteiner Stahlwasser gleichfalls im ausgekochten Zustande kryoskopisch untersucht. Ich habe die von ihm hierbei erhaltenen Resultate oben nicht mit herangezogen, weil eine chemische Analyse des gekochten Wassers unterlassen wurde.

<sup>14)</sup> Zeitschrift für physikalische Chemie 35, 23. 1900.

worfen sind, so dass nur 0,00004 Molen OH'-Ionen pro Liter aus diesem Vorgang resultiren. Sie sehen, das ist noch nicht einmal der hunderste Theil dessen, was wir brauchen, um das beobachtete Plus an Ionen zu decken.

Wir müssen aber hierbei bedenken, dass diese Berechnung nicht ohne weiteres auf die hier vorliegenden Verhältnisse anzuwenden ist. Sie gründet sich auf das Löslichkeitsproduct der Wasserstoffionen und Hydroxylionen im reinen Wasser, dessen Grössenordnung etwa  $10^{-14}$  ist, ferner auf die an rein wässrigen Lösungen von Kohlensäure und von Natriumcarbonat beobachteten Dissociationsconstanten für die beiden Dissociationsstufen der Kohlensäure. Wir wissen nicht, ob alle diese Constanten noch gültig sind, wenn andere Salze, bzw. deren Ionen in erheblicher Menge zugegen sind. Wir haben sogar allen Grund zu der Vermuthung, dass sie im vorliegenden Fall durch die im Mineralwasser vorhandenen übrigen Bestandtheile wesentlich geändert worden sind. Haben wir doch erfahren, dass der Dissociationsgrad der Mineralsäuren durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze sehr stark beeinflusst und zwar unter Umständen erhöht, unter anderen erniedrigt wird. Das geht u. A. aus den Versuchen von Löwenthal und Lenssen<sup>15)</sup>, sowie von Spohr<sup>16)</sup> über die Inversionsgeschwindigkeit hervor, die doch nur ein Maass für die Wasserstoffionen-Concentration ist.

Wenn ich also meinen Erklärungsversuch, dass die überschüssige Molenzahl im kohlensäurefreien Mineralwasser auf eine Abspaltung von Hydroxylionen aus dem Wasser zurückzuführen ist, aufrecht erhalten will, so kann ich das — wie soeben auseinandergesetzt — nur, wenn ich die Hypothese zu Hilfe nehme, dass die Hydrolyse der Carbonate in Gegenwart anderer Salze erheblich über das Maass hinaus gesteigert ist, das wir in ihren reinen Lösungen beobachten. Ich glaube, dass diese, durch analoge Beobachtungen gestützte Hypothese so lange der von Koeppe aufgestellten als gleichwerthig zur Seite gestellt werden darf, bis sie durch das Experiment als unrichtig widerlegt ist. Eine solche experimentelle Prüfung werde ich zunächst vornehmen. Aus einer vorläufigen Mittheilung von Koeppe<sup>17)</sup> scheint übrigens hervorzugehen, dass auch er neuerdings die Hydrolyse in den Kreis seiner Betrachtungen zieht.

Ich brauche nicht auszuführen, dass für das gekochte Wasser die Hydrolyse der darin

enthaltenen Monocarbonate in gleicher Weise heranzuziehen ist, wie diejenige der Bicarbonate im soeben besprochenen Falle. Eine neue Schwierigkeit ergibt sich jedoch bei einer Betrachtung der Verhältnisse, wie sie am frischen, kohlensäurehaltigen Mineralwasser beobachtet wurden. Auch hier finden wir auf kryoskopischen Wege immer noch das Plus der Molenconcentration. Hydrolyse der Carbonate kann aber hier nicht mehr vorliegen, denn diese muss durch die Gegenwart merklicher Mengen der gleichnamigen Säure, also der Kohlensäure, auf ein unmerkliches Minimum reducirt worden sein. In der That reagirt ja auch das frische Mineralwasser nicht alkalisch, sondern sauer, d. h. es enthält keine Hydroxylionen, sondern Wasserstoffionen. Die Hydrolyse vollzieht sich also erst, wenn die freie Kohlensäure entweicht. Damit gewinnt aber ein vorhin abgeleitetes Resultat, das uns an jener Stelle, an der wir zuerst davon sprachen, sehr plausibel schien, etwas überraschendes, nämlich die Thatsache, dass die kryoskopische Bestimmung der Kohlensäure mit der analytischen übereinstimmt, unter der Voraussetzung, dass die Kohlensäure nur unwesentlich dissociirt sei. Letzteres aber mussten wir auf Grund ihres allgemeinen Verhaltens für richtig halten.

Wir erkennen nunmehr, dass bei der Austreibung der Kohlensäure zwei Vorgänge neben einander her laufen: die Kohlensäure-Molen verschwinden und die Hydroxylionen entstehen. Die Änderung in der Gefrierpunkt-Depression bei der Austreibung der Kohlensäure ist also in Wahrheit nicht das Maass für die osmotische Concentration der Kohlensäure, sondern sie misst die Differenz zwischen der osmotischen Concentration der Kohlensäure und derjenigen der hydrolysirten Bicarbonate. Wenn nun diese Differenz trotzdem die erwähnte Übereinstimmung zeigt, so müssen entweder mit dem Entweichen der Kohlensäure unbekannte Nebenreactionen verknüpft sein, welche die Folgen der Hydrolyse auf die Änderung der osmotischen Concentration compensiren, oder die osmotische Concentration der Kohlensäure ist grösser, als der Anzahl der ungespaltenen Molecüle entspricht, d. h. sie ist wider Erwarten merklich dissociirt. Ich wage nicht zu entscheiden, ob letzteres in Folge Wechselwirkung mit den sonstigen vorhandenen Ionen wirklich der Fall sein kann, etwa in Folge einer chemischen Einwirkung, wie solche von Setchenow<sup>18)</sup> auf Grund seiner Absorptionsversuche z. B. zwischen Kohlensäure und

<sup>15)</sup> Journal f. prakt. Chemie 85, 321 u. 401. 1862.

<sup>16)</sup> Journal f. prakt. Chemie N. F. 32, 33. 1885.

<sup>17)</sup> Balneologische Zeitung 13, 83. 1902.

<sup>18)</sup> Mémoires de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg. [7] 22, Nr. 6. 1875.

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. Andererseits könnte man freilich so am besten die von Koepe beobachtete Erscheinung erklären, dass mit dem Austreiben der freien Kohlensäure eine erhebliche Änderung der Leitfähigkeit meist nicht verbunden zu sein scheint.

M. H. Sie sehen, ob Sie nun Koepe's Hypothese folgen, oder ob Sie meinen Erklärungsversuch acceptiren, es bleibt immer ein Rest zurück, der unserem Nachdenken Spielraum lässt, unserer experimentellen Thätigkeit Arbeit zuweist. So greift denn die Bedeutung der physikalisch-chemischen Mineralwasseruntersuchung weit über die Interessen des Analytikers und des Balneologen hinaus. Möchten Sie hierin die Motivirung finden, dass ich Ihnen heute einiges über dieses Thema vorgetragen habe!

### Die quantitative Bestimmung von Colophonium neben Fettsäuren.\*)

Von D. Holde.

Gelegentlich der Prüfung einer Schmierseife auf Gehalt an Colophonium wurde ein näheres Studium der bekannten Methoden zur quantitativen Harzbestimmung nothwendig. Über die hierzu erforderlichen Versuche, die in Gemeinschaft mit J. Marcusson vorgenommen wurden und zu einer verbesserten Methode der Harzbestimmung führten, ist inzwischen in den „Mittheilungen aus den Königlichen Technischen Versuchsanstalten“ 1902, Heft 1 ausführlich berichtet worden. Es zeigte sich, dass keine der bisherigen Methoden die erforderliche Genauigkeit besass; diejenige von Twitchell<sup>1)</sup> z. B., welche zur Zeit noch als brauchbarste gilt, ergab in der Schmierseife 9 Proc. statt wirklich vorhandener 5 Proc. Colophonium. Die Methode beruht auf der Veresterungsfähigkeit der Fettsäuren und der Nichtveresterung der Harzsäuren, des Hauptbestandtheils des Colophoniums bei der Einwirkung alkoholischer Salzsäure. Nach der allerdings nur qualitativen Methode von Barfoed<sup>2)</sup>, die auf der Löslichkeit des harzsauren Kalks und der Schwerlöslichkeit der fettsauren Kalkseifen

\*) Der Vortrag war für die Hauptversammlung bestimmt, konnte aber nicht gehalten werden.

<sup>1)</sup> Journ. of the Soc. of Chemic. Ind., 1892, S. 804.

<sup>2)</sup> Benedikt, Analyse der Fette und Wacharten, 1897, S. 218.

in ammoniakalischem Alkohol beruht, wurde wegen der thatsächlich vorhandenen nicht unerheblichen Löslichkeit des fettsauren Kalks in ammoniakalischem Alkohol überhaupt kein Colophonium in der Probe gefunden, obwohl es zweifellos darin enthalten war und auf anderem Wege abgeschieden werden konnte.

Von der Anwendung der Gladding'schen Methode<sup>3)</sup>, beruhend auf der Löslichkeit des harzsauren Silbers und der Unlöslichkeit des fettsauren Silbers in Ätheralkohol, sowie von der Benutzung von Modificationen dieser Methode<sup>4)</sup> oder anderer bekannter dem gleichen Zwecke dienender Methoden<sup>5)</sup> wurde Abstand genommen, weil deren zu grosse Fehlerquellen (bei einzelnen Methoden bis zu 30 Proc. gehend) schon von anderen Chemikern zur Genüge hervorgehoben worden waren<sup>6)</sup>. Die neueren Erforscher dieses Gebietes, Lewkowitsch<sup>7)</sup> und Wilson<sup>8)</sup>, müssen, obschon sie die Methode von Twitchell als zuverlässigste anerkennen, doch schon mehrere Fehlerquellen derselben zugeben, welche Abweichungen bis zu mehreren Procenten gegenüber dem wirklich vorhandenen Harzgehalt bedingen können.

Nach der Twitchell'schen Methode werden die bei der Veresterung unverändert gebliebenen Harzsäuren entweder maassanalytisch oder nach Auslaugung mit Alkalien und Zersetzen der Harzseife mit Mineralsäure gewichtsanalytisch bestimmt.

Die Fehlerquellen dieser Methode bestehen nun

a) in theilweiser Nichtveresterung von Fettsäuren. Bei Veresterung von reiner Stearinsäure, Ölsäure, Fettsäuren aus Talg und Kokosfett fand schon Lewkowitsch bis zu 3,7 Proc. unveresterter Stoffe. Und aus den von uns ausgeführten Versuchen<sup>9)</sup> ergaben sich noch wesentlich grössere Fehler, besonders bei Veresterung von solchen Fetten und Fettsäuren, die reich an zähen Oxy-säuren sind. Bei Untersuchung von petrol-ätherunlöslichen Oxy-säuren von Thran, welche besonders schwer veresterungsfähig zu sein scheinen, wurden gelegentlich bis zu 18 Proc. nicht veresterter Säuren erhalten.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst und Williams, Analyst, XV, S. 169.

<sup>4)</sup> Z. B. v. Hübl und Stadler's, Grittner und Szilasi's Modification (s. Lewkowitsch unten).

<sup>5)</sup> S. Benedikt, a. a. O.

<sup>6)</sup> Journ. of the Soc. of Chemic. Ind., 1893, S. 503; Lewkowitsch, Analysis of oils, fats and waxes, 1898, S. 240 ff.

<sup>7)</sup> Ebendasselbst.

<sup>8)</sup> Chem. News, 63, 64, 1901, S. 204.

<sup>9)</sup> Siehe Tabelle 2 und 3.