

der erste Weg wäre, die Frage ins Rollen zu bringen.

Dr. A. Langfurth: Ich möchte das unterstützen, was Herr Regierungsrat Dr. A. Lehne soeben angeregt hat; wir sollten den Herrn Justizminister bitten, auf Grund seiner Rückfrage bei den Landgerichten die Gebührenfrage an der Hand des vorliegenden Entwurfes zu regeln. Dieser Entwurf sollte eine Norm für die Gerichte bilden und für alle Einzeluntersuchungen. Es erscheint mir die Zeit gekommen, dass wir endlich die Beschränkung des Gesetzes aus dem Anfang der 70er Jahre beseitigen.

Vorsitzender: Der Vorstand wird der Anregung, die von Seiten des Vorstandsrathes an ihn herangetreten ist, gerne Folge geben und mit dem Justizminister in Verhandlungen treten. Die Hauptarbeit ist jetzt gethan, das Fundament für weitere Verhandlungen gelegt. Auf diesem Fundament können wir aufbauend dahin streben, dass wir nicht nur diese Gebührensätze durchsetzen, sondern auch weitergehen, um für die sonstigen, von den Herren Vorrednern bezeichneten Arbeiten eine entsprechende Regelung bei den Regierungen zu bewirken.

[Fortssetzung folgt.]

Kritisches über die physikalische Analyse der Mineralquellen.

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

Die physikalische Analyse der natürlichen Mineralwässer ist gegenwärtig sehr in Aufnahme gekommen, besonders durch die Arbeiten von Dr. H. Koeppen-Giessen. Im Grunde wäre es freilich nicht nothwendig, von einem Quellwasser, dessen chemische Zusammensetzung bekannt ist, durch besondere Messungen auch die physikalischen Eigenschaften, wie Gefrierpunkt und elektrische Leitfähigkeit festzustellen, da diese aus der chemischen Analyse ohne Weiteres mit genügender Sicherheit berechnet werden können. Es ist aber die Meinung verbreitet, dass ein natürliches Quellwasser sich von einem nach derselben Analyse identisch hergestellten Kunstproducte dennoch wesentlich durch seine physikalischen Eigenschaften unterscheidet — selbstverständlich immer zu seinem Vortheil in Hinsicht auf die therapeutische Verwendung. Dr. Axel Winckler, kgl. Brunnenarzt in Bad Nenndorf, vertritt¹⁾ z. B. die Ansicht: „dass die in den Heilquellen vorhandenen Substanzen nicht, wie man bisher angenommen hat, als gelöste Salze, sondern als deren elektrisch dissociirte Elemente, als Ionen, darin vorhanden seien, mithin in anderem Lichte erscheinen würden, als die in elektrischer Beziehung ganz indifferenten Moleküle simpler Salzgemische. Das „quid divinum“, das nach der Meinung der alten Brunnenärzte in den Heilquellen lebt, es ist vielleicht die Summe dieser elektrischen Kräfte, die darin thätig sind. Was kümmert sich aber der Chemiker um die räthselhaften

physikalischen Eigenschaften der Mineralwässer!“

Es ist ganz unverständlich, dass Dr. Axel Winckler, der mit solcher Emphase für die Ionentheorie eintritt und den Namen van 't Hoff's citirt, nicht wissen sollte, dass die elektrolytische Dissociation der Salzmoleküle gerade zuerst an „simplen Salzgemischen“ und nicht an natürlichen Heilquellen entdeckt und studirt worden ist.

Einigen Brunnenverwaltungen kommen aber derartige Behauptungen als wirksame Reklame natürlich wie gerufen, und in ihren Prospecten schreiben sie denn auch getreulich die Äusserungen des Herrn Dr. Axel Winckler ab, indem sie Jedem, der die Existenz von Ionen auch in den künstlichen Mineralwässern anzunehmen sich erdreistet, eine „Irreführung des Publicums“ energisch vorwerfen. Von diesem Gesichtspunkte aus macht es dann auf das Laienpublicum natürlich einen sehr bestechenden Eindruck, wenn für die „divinen“ Eigenschaften der Gefrierpunktserniedrigung und der elektrischen Leitfähigkeit der Heilquelle — die der böse Concurrent, der Mineralwasserfabrikant, trotz aller sorgfältigen Brunnenanalysen angeblich nicht nachmachen kann — auch sehr gelehrt aussehende „physikalisch-chemische“ Analysen mit zahlenmässigen Belegen beigebracht werden.

Dr. H. Koeppen-Giessen bezeichnet²⁾ ferner die physikalische Untersuchung als eine „nothwendige Ergänzung der chemischen Analyse“ und behauptet³⁾ sogar, dass durch sie „Mengen, für welche die chemische Waage nicht ausreicht“, nachweisbar sind. Ja! Die physikalische Analyse

¹⁾ Vortrag 8. Oct. 1892 in Kösen: „Zur Beschränkung der Mineralwasserfabrikation“. Nürnberg 1892, Verlag d. Balneolog. Zeitung.

²⁾ Arch. Balneotherapie u. Hydrotherapie Bd. I, Heft 8.

³⁾ Therap. Monatsh. 1901, 110.

kaun noch mehr! Koeppé hat mit ihrer Hülfe sogar festgestellt⁴⁾: „In dem Liebensteiner Wasser sind noch Stoffe vorhanden, welche durch die chemische Analyse nicht mit bestimmt wurden.“ Dass diese geheimnissvollen Stoffe, die der Mineralwasserfabrikant natürlich nicht hineinbringen kann, therapeutisch gerade ausgesucht wirksam sind, ist jedem Brunneninteressenten von vornherein selbstverständlich⁵⁾ und die physikalische Untersuchung scheint aus noch einem Grunde mehr der Balneologie und dem Concurrenzkampf gegen die künstlichen Mineralwässer „neue Wege“⁶⁾ weisen zu können.

Ich will hier an diesem Orte nicht darauf eingehen, in dem Streite, ob ein natürlicher Heilquell vollgültig ersetzt werden kann durch ein nach derselben chemischen Analyse zusammengesetztes künstliches Mineralwasser, meine persönliche Stellungnahme zu begründen. Dies behalte ich mir für eine in der nächsten Zeit erscheinende besondere Veröffentlichung vor. Ich will nur, um Missdeutungen zu vermeiden, meinen Standpunkt auch hier dahin fixiren, dass nach meiner Ansicht bei dem heutigen Stande der chemischen Analyse und besonders der therapeutischen Erfahrung eine Heilquelle nicht ohne Weiteres durch ein nach derselben Analyse hergestelltes Kunstproduct ersetzt werden kann. Ich halte es jedoch für nicht ausgeschlossen und für ein erstrebenswerthes Ziel, dass die Medicin ebenso wie bei den zahllosen neuen Heilmitteln auch die therapeutische Wirksamkeit der einzelnen Salze oder Ionen und der Salzgemische feststellt. Dann würden manche Heilquellen zu ersetzen sein nicht durch geistlose Imitationen, sondern durch einfache Salzlösungen, die nur die wirk samen Stoffe und nicht den überflüssigen oder gar schädlichen Ballast enthalten.

Die folgenden Betrachtungen haben also keineswegs einen tendenziösen Zweck, für oder wider die Ersetzbarkeit der Heilquellen durch Kunstproducte zu plaidiren. Es soll nur vom physikalischen Standpunkte aus untersucht werden, ob die physikalisch-chemischen Analysen von Koeppé und Anderen dem gegenwärtigen Standpunkt der physikalischen und

⁴⁾ Arch. Balneoth. u. Hydroth. Bd. II, Heft 4.

⁵⁾ Es soll ausdrücklich hervorgehoben und anerkannt werden, dass die Liebensteiner Badeverwaltung die Behauptung Koeppé's in ihren Prospeceten nicht zu Reclamezwecken ausgenutzt hat. Andere Leute freilich konnten der Verlockung nicht widerstehen.

⁶⁾ H. Koeppé, Therapeut. Monatsh. 1901, 110.

analytischen Chemie entsprechend durchgeführt sind, ob ihre Ergebnisse Vertrauen verdienen und ob überhaupt der physikalischen Untersuchung der Heilwässer die Bedeutung zuzulegen ist, die ihr heute zugelegt zu werden scheint.

Die physikalisch-chemische Analyse des Liebensteiner Stahlwassers ist von Dr. Hans Koeppé in Giessen ausgeführt worden⁷⁾ und ist besonders deshalb bemerkenswerth, weil Koeppé zu dem Resultat kommt: „In dem Liebensteiner Stahlwasser sind noch Stoffe vorhanden, welche durch die chemische Analyse nicht mit bestimmt wurden“, da er nach der physikalischen Analyse eine grössere Anzahl von Molekülen gefunden zu haben glaubt, als die Zusammenrechnung der chemisch ermittelten Bestandtheile ergiebt. Diese Differenz ist dabei nicht etwa gering, sondern es fehlen im Liter 0,01135 Molen, d. h. mehr als 10 Proc. des analytisch gefundenen Gesamtgehaltes an Salzen und Kohlensäure oder 25 Proc. des Salzgehaltes.

Man würde sich ja nun mit Recht den Vorwurf Liebreich's⁸⁾ zuziehen, wenn man sich der Idee hingeben wollte: „dass die Grenzen der jedesmaligen Schulweisheit auch die Grenzen der Wissenschaft seien“, und wenn man behauptete, dass es heute keine Stoffe mehr geben könne, die dem Analytiker bisher entgangen sind. Wenn diese Stoffe aber gleich in Quantitäten von 0,01135 g-mol. im Liter auftreten, ohne dass die chemische Analyse ihre Existenz überhaupt bemerkte, nun so wäre die analytische Chemie wirklich so wenig werth, wie Dr. Axel Winckler⁹⁾ von „dieser Schutzhilfen der Surrogatfabrikanten“ annimmt. Es verloht sich also wohl nachzuprüfen, auf welchen Füssen die von Koeppé erhobene Anklage gegen die chemische Analyse steht.

Koeppé rechnet die chemische Analyse des Liebensteiner Wassers folgendermaassen in Ionen um (in $1/10000$ g-mol.).

753,56	Na	0,03	Ba	799,11	Cl
18,3	Li	0,11	Sr	246,13	SO ₄
21,76	K	54,33	Fe	0,46	PO ₄
522,52	Ca	5,46	Mn	0,32	AsO ₄
423,2	Mg	0,24	Al	40,7	SiO ₄

dazu 1515 HCO₃-Ionen und 5766,8 g-mol. freie Kohlensäure. Diese Rechnung ergiebt:

1799,52	Kationen mit 2805,62 Valenzen
2601,72	Anionen - 2890,11
5766,8	Moleküle H ₂ CO ₃ .

⁷⁾ Archiv Balneotherapie und Hydrotherapie II. Band, Heft 4, 1900.

⁸⁾ Vortrag Balneol. Ges. 9. März 1895.

⁹⁾ Dr. Axel Winckler, Mineralwässer und Heilwässer. Wien 1901.

Den Gefrierpunkt des an der Quelle ohne CO_2 -Verlust aufgefangenen Wassers bestimmte er zu $-0,197^{\circ}$ entsprechend einem Gehalte von $\frac{0,197}{1,85} = 0,10648$ Molen. Wurde durch mehrfaches Gefrieren und Wiederaufthauen, „bis ein Niederschlag ausfiel“, die „gesamte freie Kohlensäure“ entfernt, so war der Gefrierpunkt $-0,095^{\circ}$, entsprechend $0,05135$ Molen.

Der Verlust an freier CO_2 berechnet sich hiernach zu $0,10648 - 0,05135 = 0,055135$ Molen. Dies stimmt mit dem analytisch ermittelten Gehalte (0,057668) nicht ganz überein. Die Gründe werden wir später besprechen, Koeppen nimmt einfach Analysenfehler an.

Es bleiben in dem von der „gesammten freien Kohlensäure“ befreiten Wasser noch $0,05135$ Molen übrig — nach dem Ergebniss der Gefrierpunktsbestimmung —. Nach der chemischen Analyse sollen aber nur $0,0179952$ Kationen und $0,0260172$ Anionen, d. h. $0,044018$ osmotisch wirksame Individuen vorhanden sein, also ergibt die physikalische Analyse $0,05135 - 0,044018$ Molen = $0,0073$ Molen mehr als die chemische.

Die Differenz muss jedoch noch grösser sein, weil nicht alle Anionen und Kationen so, wie wir eben annahmen, selbständige, sondern theilweise auch zu nichtdissociirten Molekülen vereinigt sind. Um die Anzahl derselben, d. h. den Dissociationsgrad der vorhandenen Salze zu berechnen, wendet Koeppen ein Verfahren an, das nicht nur durchaus willkürlich ist, sondern sogar auf einem offenkundigen logischen Fehler beruht.

Er rechnet folgendermaassen: die Leitfähigkeit der Lösung ohne freie CO_2 beträgt $19,79 \cdot 10^{-8}$. Dies ist annähernd dieselbe, wie sie eine 0,02 normale NaCl -Lösung zeigt ($20,04 \cdot 10^{-8}$). „Vollständige Dissociation angenommen, würde diese Leitfähigkeit bedingt sein durch $0,02 \cdot 2 = 0,04$ Ionen pro Liter.“ „Da wir nach der Leitfähigkeit des Mineralwassers höchstens einen Gehalt von 0,04 Molen Ionen annehmen können, so erhöht sich die Differenz von $0,00733$ Molen auf $0,05135 - 0,04 = 0,01135$ Molen.“ „Eine solche Differenz ist in keiner Weise durch die Untersuchungsfehler, sei es der chemischen, sei es der physikalischen Untersuchung zu erklären. Es bleibt uns nichts übrig, wir müssen feststellen: In dem Liebensteiner Wasser u. s. w.“

Koeppen sagt also: Im Liebensteiner Wasser von der Leitfähigkeit $19,79 \cdot 10^{-8}$ sind die Salze nicht vollständig dissociirt.

Eine NaCl -Lösung von derselben Leitfähigkeit enthält 0,02 Moleküle NaCl und, nehmen wir diese als vollständig dissociirt an, $0,02 \cdot 2$ Ionen. Warum nimmt er dann nicht das Liebensteiner Wasser auch von vornherein als vollständig dissociirt an, zumal dort die Dissociation sicher grösser ist, als in der entsprechenden Lösung eines einzelnen Salzes? Das Unlogische dieses Verfahrens springt noch mehr in die Augen, wenn wir als Vergleichslösung statt des NaCl z. B. NaHCO_3 annehmen, das ja auch stark im Liebensteiner Wasser vertreten ist. Eine 0,03 normale Lösung von NaHCO_3 hat etwa dieselbe Leitfähigkeit ($19,89 \cdot 10^{-8}$). Nehmen wir diese als vollständig dissociirt an, so erhalten wir $0,03 \cdot 2 = 0,06$ Ionen. Hätte Koeppen so gerechnet, so würde die Gefrierpunktsbestimmung 0,05135 Molen, die chemische Analyse aber 0,06 ergeben haben und er hätte schliessen müssen: In dem Liebensteiner Wasser hat die chemische Analyse mehr Stoffe nachgewiesen, als meine physikalische Analyse ergeben hat. Es bleibt uns nichts übrig, wir müssen feststellen: ???

Doch wir wollen Koeppen noch weiter in seinen Darlegungen folgen, da er auch Vermuthungen über die Natur der rätselhaften Substanz mittheilt. Für das durch Kochen von der „halbgebundenen“ Kohlensäure, dem Calcium, Eisen, Mangan, Strontium und Aluminium befreite Wasser berechnet Koeppen nach der Analyse folgenden Gehalt:

0,012168 Kationen
0,008001 einwertige Anionen
0,004199 zweiwertige

in Summa also 0,024368 Molen.

Der Gefrierpunkt der abgekochten Lösung war $-0,045^{\circ}$, entsprechend 0,0243 Molen. Hier ergeben also chemische und physikalische Analyse übereinstimmende Resultate¹⁰), die rätselhafte Differenz ist beseitigt, der unbekannte Stoff demnach beim Auskochen verschwunden. „Sicher ist also, dass die Substanz flüchtiger Natur ist, beim Eindampfen entweicht. Es müssen also Gase sein oder organische Verbindungen.“ Nun, so sicher scheint mir das nicht. Gase würden doch wohl schon bei dem wiederholten Ausfrieren mit der freien Kohlensäure entweichen. Die rätselhafte Substanz könnte eher mit dem Calcium und so weiter in den Niederschlag übergegangen sein. Koeppen bemerkt ferner: „Für die Anwesenheit orga-

¹⁰) Hier werden sämtliche Salze als völlig dissociirt angenommen. Ohne dies würde die gute Übereinstimmung gestört werden.

nischer Verbindungen spricht die Reaction des Wassers mit Silbernitrat. Quellwasser, mit Silbernitrat versetzt, färbt sich beim Erwärmen klar violett, weiterhin scheidet sich ein schwarzes Pulver aus.“ Seit wann werden organische Verbindungen so nachgewiesen? Ist das schwarze Pulver vielleicht Kohlenstoff? Mir scheint, eine „nothwendige Ergänzung“ der physikalischen Analyse ist eine Kenntniss der elementarsten chemischen Reactionen. Dass eine Lösung löslicher Chloride mit Silbernitrat die erwähnten Erscheinungen ergibt, sollte Jeder wissen, der die Ergebnisse der chemischen Analyse kritisiren will.

Wenn nun auch die Koeppesche Berechnung des Dissociationsgrades sowie seine Vermuthungen über die Natur der räthselhaften Substanz als durchaus misslungen bezeichnet werden müssen, bleibt doch immerhin noch die Thatsache bestehen, dass die Gefrierpunktserniedrigung einen um mehr als 0,00733 Molen grösseren Gehalt der von der „freien Kohlensäure“ befreiten Lösung ergab als die chemische Analyse. Wie ist das zu erklären?

Einen entsprechenden Fehler in der Koeppeschen Gefrierpunktsbestimmung (0,01355°) möchte ich nicht ohne Weiteres annehmen. Zwar schwanken schon die von ihm angegebenen Einstellungen des Thermometers in gefrierendem reinen Wasser um 0,005°, die Gefrierpunkte von zwei identischen Mineralwasserproben weichen um 0,006° von einander ab. Wir müssen also schon mit Ablesefehlern am Thermometer von 0,005° rechnen. Dass die Gefrierpunkte bis auf diesen Betrag richtig bestimmt sind, halte ich auch noch nicht für sicher. Koeppesche gibt nichts Näheres an über die Art seiner Messungen und die wegen der Unterkühlung u. s. w. angebrachten Correctionen. Wie von Nernst und Abegg¹¹⁾ zuerst festgestellt ist, können letztere Beträge bis zu 0,01° selbst bei sorgfältigem Arbeiten erreichen. Dass Koeppesche bei den aufeinanderfolgenden Messungen genau die gleichen Zahlen erhielt, beweist nichts für deren absolute Richtigkeit, sondern nur, dass stets in der gleichen — möglicherweise falschen — Weise gearbeitet wurde. Es wäre also möglich, die Differenz einfach auf Rechnung fehlerhafter Gefrierpunktsbestimmungen zu setzen, doch werden wir sehen, dass dies gar nicht nothwendig ist, und dass Koeppesche Messungen tatsächlich nicht solche Fehler aufweisen.

Ich will nunmehr zeigen, dass selbst unter Annahme eines Messungsfehlers

von höchstens 0,005° die Koeppeschen Gefrierpunktsbestimmungen gut mit den Resultaten der chemischen Analyse zu vereinigen sind.

Aus gewissen Gründen, die weiterhin klar werden, beginnen wir mit den Analysen des ausgekochten Wassers. Wir nehmen mit Koeppesche an, dass Ca, Fe, Mn, Ba, Sr, Al, PO₄, AsO₄, SiO₃ ausgefallen sind, dass die freie CO₂ entwichen ist, und die Bicarbonate in Carbonate übergegangen sind.

Es bleiben dann (in 1/100000 g-mol.) in Lösung:

753,56	Na	799,11	Cl
423,2	Mg	246,13	SO ₄
21,76	K	173,8	CO ₃
18,3	Li		

also 1216,82 Kationen und 1219,04 Anionen. Nun sind aber die Salze nicht vollständig dissociirt und wir müssen den Grad der Dissociation berechnen.

Das Naheliegendste wäre, die Ionen zu Salzen zu combiniren und die Dissociation dieser einzelnen Salze aus den bekannten Leitfähigkeitswerthen von Kohlrausch zu ermitteln. Dann würden wir aber der gegenseitigen Dissociationsbeeinflussung der Salze keine Rechnung tragen, welche zur Folge hat, dass die Dissociation und mithin auch die Leitfähigkeit eines Salzgemisches stets kleiner ist als die Summe der einzelnen Componennten.

Auch die Art der Combination wäre von wesentlichem Einflusse, indem es sehr darauf ankommt, ob wir die zweiwerthigen Kationen mit ein- oder zweiwerthigen Anionen verbunden voraussetzen. Wenn wir, der Vereinfachung halber, Li und K als Na rechnen, so können wir die oben angeführten Ionen z. B. zu folgenden Salzen combiniren:

		Molen	Leitfähigkeit.
I.	400 MgCl, $\alpha^{12)} = 0,904$	1134	8,31
	23 MgSO ₄	45	0,48
	223 Na ₂ SO ₄	621	4,52
	174 Na ₂ CO ₃	488	3,67
		2288	16,98

Experimentell wurde an einer solchen Lösung gemessen:

Gefrierpunktserniedrigung¹³⁾:

$$0,040^\circ \text{ entsprechend } \frac{0,040}{1,83} = 0,02186 \text{ Molen,}$$

Leitfähigkeit: 14,69.

		Molen	Leitfähigkeit.
II.	246 MgSO ₄ $\alpha = 0,769$	435	4,17
	177 MgCO ₃ $\alpha = 0,807$	320	3,27
	800 NaCl $\alpha = 0,944$	1555	8,29
		2310	15,73

¹²⁾ α soll stets den Dissociationsgrad bezeichnen.

¹³⁾ Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Wassers wird am besten zu 1,83 angenommen. Abegg, Wied. Ann. 64, 499 (1898).

Experimentell gemessen wurden hier:

Gefrierpunktserniedrigung:

0,041° entsprechend 0,02240 Molen.

Leitfähigkeit: 14,76.

Wir sehen also, dass die experimentellen Resultate untereinander in beiden Fällen so gut übereinstimmen, wie in Anbetracht der grossen Zahl der Fehlerquellen bei Herstellung der Lösungen aus theilweise stark hygrokopischen Salzen nur zu erwarten ist.

Die Berechnungen der Molenzahl und der Leitfähigkeit fallen jedoch durchweg zu gross aus und sind von der gewählten Combinationsweise nicht unabhängig. Diese Berechnungsweise ist also nicht zulässig und wir müssen ein anderes Verfahren wählen, das erstens von jeder Combinationshypothese unabhängig ist und zweitens der Dissociationsbeeinflussung möglichst Rechnung trägt. Eine von jeder Combinationsannahme freie Berechnungsweise gibt uns das von Köhler-Rausch festgestellte Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen an die Hand. Wir wissen hiernach, dass das Na-Ion z. B. sich in einer 0,01 normalen Lösung mit dem Factor 40,5 an der Elektricitätsleitung betheiligt, in einer unendlich verdünnten Lösung aber, wo die Na-Salze vollständig dissociert sind, mit dem Factor 44,4. Sehen wir von den — für verdünnte Lösungen geringen — Differenzen der Ionenreibung ab, so können wir also sagen, dass in einer $\frac{40,5}{44,4}$ 0,01 normalen Lösung der Bruchtheil aller Na-Ionen an der Leitung theilnimmt, also im dissociirten Zustande vorhanden ist.

Die Dissociationsbeeinflussung wollen wir dann so in Rechnung setzen, dass wir bei Ermittlung des specifischen Leitfähigkeitsfactors und des daraus folgenden Dissociationsgrades die Concentration z. B. der Na-Ionen nicht nur zu 793,6 ansetzen, sondern noch die Hälfte der Gesammtzahl aller als einwerthig gerechneten Anionen hinzufügen, also, da wir hier 1640 Anionen-Valenzen haben, setzen

$$\text{Na} = 793,6 + \frac{1640}{2} = 1618,6$$

Die theoretische Begründung dieses Verfahrens, sowie den Nachweis, dass die Fehler der Berechnung den Betrag von 1 Proc. in sämmtlichen für uns in Frage kommenden Fällen nicht überschreiten, will ich hier nicht geben. Als Beweis für die Brauchbarkeit der Berechnungsweise soll hier nur die Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Zahlen dienen.

Zu berücksichtigen ist noch, dass die Dissociationsgrade der zweiwerthigen Ionen

andere werden, je nachdem sie mit zwei einwerthigen oder mit einem zweiwerthigen Ion vereinigt sind. Wir werden daher hier und ebenso bei den specifischen Leitfähigkeitsfactoren λ stets einen dem Zahlenverhältniss der einwerthigen und zweiwerthigen Ionen entsprechenden Mittelwerth einzusetzen haben. Die Anzahl der von jeder Gattung vorhandenen Ionen ergiebt sich durch Multiplication der Concentration mit dem Dissociationsgrade α , der Rest der Concentration stellt die Anzahl der in Molekülen gebundenen Ionen dar. Bei den einwerthigen Ionen, z. B. Na, kann die Anzahl der sich hieraus berechnenden Moleküle verschieden sein, je nachdem wir das Na an Cl oder an SO₄ gebunden annehmen. Auch hier wurde in der beschriebenen Weise interpolirt.

Die folgende Tabelle giebt eine in dieser Art ausgeführte Berechnung der Analyse des ausgekochten Liebensteiner Wassers wieder.

	Specif. Leitfähig- keitsfactor λ	Dissociat.- Grad α	Ionen	Nicht diss. Molek.	Leit- fähigk.
793,62 Na	39,6	0,891	716	66	3,18
423,2 Mg	31,6 .2	0,650	275	148	2,67
799,11 Cl	61,2	0,929	742	43	4,88
246,13 SO ₄	49,6 .2	0,711	175	71	2,44
173,8 CO ₃ ¹⁴⁾	49,1 .2	0,721	125	49	1,71
				2216	14,88

Es ist noch zu bemerken, dass die Carbonate hydrolytisch gespalten sind z. B. nach dem Schema: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$ oder $\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3 + \text{OH}$. Rechnen wir den Grad der Hydrolyse¹⁵⁾ hier sehr hoch zu 10 Proc., so würde die Anzahl der unter CO₃ gezählten Ionen um 10 Proc. zu vermehren sein, die Gesammtzahl der Molen aber 2223 statt 2216 betragen. Ausserdem ist zu berücksichtigen, dass die Dissociationsgrade bei 0° etwa um 2—3 Proc. grösser sind als bei 18°. Dann wäre die Ionenzahl um 3 Proc., die Molenzahl um

¹⁴⁾ Die Dissociationsgrade — nicht die specif. Leitfähigkeitsfactoren — wurden stets für CO₃ aus den entsprechenden für SO₄ geltenden Daten berechnet. (Vgl. Bodländer, Zeitschr. phys. Chem. 35, 23, 1900.)

¹⁵⁾ Die Hydrolyse einer 0,0238 norm. Na₂CO₃-Lösung beträgt nach Shields (Zeitschr. phys. Chem. 12, 167) bei 24° 7 Proc., die einer 0,0115 norm. MgCO₃-Lösung 19,3 Proc. bei 12° nach Bodländer (Zeitschr. phys. Chem. 35, 23). Mit sinkender Temperatur nimmt die Hydrolyse stark ab. Da nach der Grundgleichung der Hydrolyse deren Grad von der elektrolyt. Dissociation des Salzes direct abhängt, wird sie ausserdem durch die Gegenwart anderer gleichioniger Salze vermindert. Der Hydrolysengrad von 10 Proc. ist hier also sicher zu hoch gegriffen.

nicht ganz 2 Proc. zu vergrössern, würde also bei 0° etwa 2270 betragen. Die von mir gefundenen Zahlen (2186 und 2240) weichen im ungünstigsten Falle um 0,0008 Molen ab. Dies findet seine Erklärung durch ungenaue Herstellung der Lösungen oder Fehler bei der Gefrierpunktstsmessung von 0,0016°.

Die Leitfähigkeitsfactoren für das HCO_3^- und OH-Ion sind unter den vorliegenden Verhältnissen 30,8 und 167. Anstatt des Factors 2.49,1 für CO_3^- wäre also 167 + 30,8, d. h. nahezu das Doppelte einzusetzen. Der Leitfähigkeitsanteil 1,71 ist somit um (höchstens) 10 Proc. zu vergrössern und der Gesammtwerth wird 15,05, doch ist zu berücksichtigen, dass die Gegenwart anderer Ionen oder Moleküle, ganz abgesehen von der Dissociationsbeeinflussung, auch eine Vermehrung der Reibung zur Folge hat, also die Ionenbeweglichkeit herabsetzt, was in unserer vorstehenden Berechnung nicht zum Ausdruck gebracht ist. Die diesbezügliche, an der Zahl 15,05 anzubringende Correction kann bis zu 1 Proc. des Werthes betragen, würde also die theoretisch berechnete Zahl (14,90) den gefundenen 14,69 und 14,76 annähern.

Ferner ist zu berücksichtigen, dass beim Kochen der Lösung CO_3^- ausgetrieben wird, die hydrolytische Umwandlung der Carbonate in Hydroxyde also fortschreitet. Die Molenzahl ebenso wie die Leitfähigkeit sollten demnach grösser werden. Aber andererseits ist das $\text{Mg}(\text{OH})_2$ viel weniger löslich (0,0002 g-mol.) als das MgCO_3 (0,01 g-mol.), es fällt also $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aus, und dieser Verlust compensirt oder überwiegt sogar die Zunahme der Molenzahl und Leitfähigkeit. Ich fand bei meinen Lösungen nach längerem Kochen die Leitfähigkeiten 14,27 und 14,03, die Depressionen 0,039°—0,041°. Die Lösungen waren durch ausgefallenes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ stark trübe geworden.

Koeppen findet für das abgekochte Liebensteiner Wasser die Gefrierpunktsdepression 0,045°. Dies stimmt bis auf die bei Koeppen's Messungen mögliche Fehlergrenze von 0,005° mit dem erwarteten Resultat überein (0,0415). Doch ist der Fehler hier wahrscheinlich nicht so gross, da sicher in dem ausgekochten Liebensteiner Wasser mehr Moleküle vorhanden waren, als wir in der chemischen Analyse nach Koeppen's Vorgang angenommen haben. Wir berechneten 0,02270 Molen, Koeppen findet $\frac{0,045}{1,83} = 0,02459$. Diese Differenz von 0,00189 wird verständlich, wenn wir bedenken, dass CaCO_3 die Löslichkeit von 0,00013, CaSO_4 von

0,015 g-mol. besitzt und $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das beim Kochen gebildet wird, sogar von 0,02 g-mol. Die Annahme, dass aller Kalk ausgefallen sei, ist also sicher falsch, und die noch vorhandene Menge der Calciumsalze kann die Differenz zwischen chemischer und physikalischer Analyse zum Theil erklären — ganz abgesehen von möglichen Messungsfehlern.

Die Leitfähigkeit giebt Koeppen in zwei Versuchen an zu 14,99 und 13,20. Der erstere Werth wäre möglich, weil die Lösung, welche Koeppen in Händen hatte, mehr leitende Substanzen enthielt, als wir berücksichtigt haben. Der zweite Werth aber ist sicher falsch. Die directen Widerstandsmessungen bei demselben ergeben die Zahlen: 0,000311 und 0,000306, weichen also um 2 Proc. von einander ab. Da bei sachgemässer Handhabung der Kohlrausch-Methode leicht Genauigkeiten bis auf 0,1 Proc. erzielt werden können, würden Messungen mit solchen Versuchsfehlern als ungenügend bezeichnet werden müssen. Wir werden auch fernerhin sehen, dass die Leitfähigkeitsbestimmungen Koeppen's kein Vertrauen verdienen.

Wir wenden uns nunmehr zu der Analyse des nicht ausgekochten, durch mehrfaches Gefrierenlassen von der gesamten „freien“ Kohlensäure befreiten Wassers, wo die physikalische und chemische Berechnung des osmotisch wirksamen Gehaltes die räthselhafte Differenz von 0,01135 Molen ergab.

Zu der von Koeppen ausgeführten Berechnung der chemischen Analyse ist zunächst zu bemerken: 1. Eisen und Mangan sind hier dreierthig zu rechnen wegen des oxydirenden Luftgehaltes. Dann geben 54,33 Fe = 162,99 Valenzen und 5,40 Mn = 16,38 Valenzen. 2. Die Kieselsäure ist zumeist in der Form $\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ nachgewiesen, also wäre statt 40,7 SiO_3 zu setzen 10,17 Si_4O_9 = 20,34 Valenzen. Wir erhalten dann 2865,41 positive und 2829,05 negative Valenzen, wobei bessere Übereinstimmung erzielt wird, als nach Koeppen (2805,62 und 2890,11).

Für Berechnung des Dissociationsgrades ist noch zu beachten, dass die Salze schwächer Basen (Fe, Mn, Al) und schwächer Säuren ($\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_9$) hydrolytisch gespalten sind. Also das Ferricarbonat z. B. in Ferrihydrat und freie Kohlensäure. Das Ferrihydrat u. s. w. ist aber fast gar nicht dissociirt und auch die Moleküle sind in Folge des colloidalen Zustandes osmotisch unwirksam. Das Gleiche gilt von der Kieselsäure.

Wir können diese Substanzen also ganz ausser Acht lassen. Ebenfalls sollen die

nur in geringen Mengen vertretenen Ionenarten vernachlässigt werden, da für die physikalische Berechnung nur die Menge, nicht die specifische Natur der Ionen wesentlich ist. K und Li werden wie oben als Na gerechnet. Der Dissociationsgrad ist dann in der oben angegebenen Weise folgendermaßen in Rechnung zu setzen:

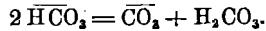
	λ	α	Ionen	Molek.	Leitf.
522,52 Ca	35,4 . 2	0,667	348	75	3,700
423,2 Mg	32,2 . 2	0,658	278	145	2,725
793,62 Na	39,1	0,882	699	86	3,105
799,11 Cl	60,5	0,918	734	43	4,830
246,13 SO ₄	45,5 . 2	0,652	160	86	2,240
1393,6 HCO ₃	29,3	0,867	1209	123	4,090
			3707		20,69

Hierzu ist noch zu bemerken:

1. Wir setzen nur 1393,6 halbgebundene HCO₃ an, d. h. soviel als nötig sind zur Sättigung der angeführten positiven Valenzen. Koepe rechnet mit 1515,0 HCO₃. Da wir aber Fe(HCO₃)₃ u. s. w. als hydrolytisch zerfallen ansehen, müssen wir den entsprechenden Betrag HCO₃ zur freien CO₂ hinzuzählen, die freie CO₂ rechnen wir daher nicht wie Koepe zu 0,057668, sondern zu 0,058882 Molen.

2. Wegen der Dissociationszunahme bei 0° ist die Molenzahl für diese Temperatur um 2 Proc. zu vermehren, beträgt also etwa 0,03781 Molen.

3. Wenn die Lösung nicht genügende Mengen freier Kohlensäure enthält, findet eine Umwandlung statt nach der Gleichung:



Wird auch die so entstehende CO₂ ausgetrieben, hat der Vorgang also eine geringe Verminderung der Molenzahl zur Folge. Der Leitfähigkeitsfaktor von 2 . HCO₃ beträgt 2 . 29,3 = 58,6, der Anteil für CO₂ dagegen 79,6. Die Leitfähigkeit nimmt also in Folge der Carbonatbildung zu, in maximo um den Betrag von 1,46.

4. Die Leitfähigkeitsfaktoren der HCO₃-Ionen sind nicht mit genügender Vollständigkeit bekannt. Sie kommen denen der CH₃COO-Ionen aber sehr nahe und sind daher diesen durchweg gleich gesetzt worden.

5. Wegen der Reibungszunahme ist von der berechneten Leitfähigkeit etwa 1 Proc. abzuziehen. Dieselbe beträgt dann: 20,5.

Um die Berechnung experimentell zu prüfen, stellte ich eine Lösung her aus 522,5 CaCO₃, 246,1 MgSO₄, 177 MgCl₂, 445 NaCl, 145 Na₂CO₃, die dem angegebenen Ionengehalte entspricht, und leitete bei 0° so lange Kohlensäure ein, bis alles CaCO₃ gelöst war und die Lösung gerade noch weisse

Opalescenz zeigte, also auf dem von Koepe beschriebenen Zustande einer Lösung „ohne freie Kohlensäure“ angelangt war. Die Depression des Gefrierpunktes betrug 0,110°, entsprechend einem Gehalte von 0,06010 Molen. Da der Salzgehalt nur 0,03781 Molen etwa beträgt, waren also 0,0223 Molen freie CO₂ zugegen.

Dass die Lösung freie CO₂ enthalten haben muss, geht aus der übergrossen gelösten Ca-Menge hervor. Wir haben 0,00522 Ca-Ionen und 0,01394 HCO₃-Ionen, das Löslichkeitsproduct des Ca(HCO₃)₂ ist also hier anzusetzen: 0,00522 . (0,01394)². Dies entspricht dem normalen Löslichkeitsproduct von 0,00633 Ca (HCO₃)₂. Um diese Menge in Lösung zu halten, ist bei 16° nach Schloessing ein CO₂-Gehalt von 0,00991 Molen erforderlich. Bedenken wir, dass es sich in unserem Falle um die Temperatur von 0° handelt und dass noch andere Bicarbonate im Gleichgewicht gehalten werden müssen, so erscheint der Gehalt an freier CO₂ von 0,0223 durchaus plausibel.

Die Leitfähigkeit bei 18° fand ich zu: 20,91, also etwas grösser als die berechnete Zahl 20,5. Vielleicht trägt die ungenaue Herstellung der Lösung, vielleicht auch die spurenweise erfolgte Umwandlung in Carbonate die Schuld an dieser Differenz.

Wenden wir uns nun zu Koepe's Messungen an dem von „der gesammten freien Kohlensäure“ durch mehrfaches Ausfrieren befreiten Liebensteiner Wasser. Der Gehalt an osmotisch wirksamen Salzmolen soll nach unserer Berechnung der chemischen Analyse 0,03781 betragen, Koepe findet die Gefrierpunktsdepression 0,095°, entsprechend 0,05190 Molen, d. h. 0,01409 mehr! Es fragt sich nun, wie ist dieser Unterschied zu erklären? Liegt nicht der Fall ganz deutlich so, dass physikalisch wirksame Moleküle vorhanden sind, die unsere Berechnung der chemischen Analyse nicht berücksichtigte? Ohne Zweifel ist das richtig. Die nicht berücksichtigten Moleküle gehören aber nicht einer rätselhaften organischen Substanz an, welche mit Silbernitrat die Koepe unbekannte Chlorsilberreaction giebt, sondern bestehen aus freier Kohlensäure, die in dem Moment, wo zuerst ein Niederschlag in der Lösung erscheint, noch keineswegs vollständig ausgetrieben sein kann. Der gesammte Überschuss an freier CO₂ ist erst dann als entfernt anzusehen, wenn das letzte Bicarbonatmolekül umgewandelt ist oder richtiger sogar erst, wenn das letzte Carbonatmolekül in Hydroxyd übergeht. Koepe wird die Entfernung der CO₂ weiter getrieben haben als ich, seine

Trübung wird auch wohl entsprechend stärker gewesen sein. Ein gewisser Ausfall von Calciumcarbonat vermindert die Depression ebenfalls und so wird der geringere Betrag an freier CO_2 (0,01409 nach unserer oder 0,01135 nach Koeppes Berechnung) erklärt.

Für das frisch an der Quelle entnommene, noch mit aller freien Kohlensäure gesättigte Wasser berechne ich nach der chemischen Analyse 0,03781 Salzmolen und 0,05888 Molen freie CO_2 , also insgesamt 0,09669 Molen. Koeppen findet die Gefrierpunktsdepression von 0,197°, entsprechend 0,1076 Molen, also 0,0109 Molen zuviel. Wahrscheinlich erklärt sich diese Differenz aus Kohlensäureverlusten, die das Wasser auf dem Transporte zur chemischen Analyse, die nicht so unmittelbar an der Quelle angestellt wurde, beim Umfüllen u. s. w. erlitten hat. Die gleiche Erscheinung werden wir in allen folgenden Fällen wiederfinden.

Die Leitfähigkeit des von der „freien Kohlensäure befreiten“ Liebensteiner Wassers giebt Koeppen an zu 19,67—18,98, für das mit Kohlensäure noch gesättigte 19,79. Beide

Zahlenangaben sind zu klein, denn sie sollten mindestens 20,5° betragen. Es ist zu bedauern, dass Koeppen die Möglichkeit einer Vorausberechnung nicht bekannt war, sonst wäre er auf Grund dieses Theiles der physikalischen Analyse sicher zu dem Schlusse gekommen, dass seine Methode der physikalischen Untersuchung noch nicht einmal im Stande ist, die chemisch nachgewiesenen Stoffe zu bestimmen, geschweige denn gar neue wunderthätige Substanzen zu entdecken.

Wir kommen also zu dem Resultate, dass keinerlei Grund vorhanden ist, in dem Liebensteiner Wasser Stoffe anzunehmen, welche die chemische Analyse nicht bestimmen könnte. Die Methode, eine Analyseendifferenz einfach durch die Annahme unbekannter Stoffe zu erklären, muss als unwissenschaftlich bezeichnet werden. Die Existenz neuer Substanzen pflegt jeder chemisch genügend geschulte Forscher erst dann gelten zu lassen, wenn die Stoffe durch neue Eigenschaften charakterisiert sind.

(Schluss folgt.)

Patentbericht

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

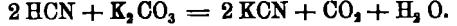
Gewinnung von nicht hygroskopischem Kochsalz in reinem körnigen Zustande.
(No. 134 233. Vom 29. Mai 1901 ab.
Graham Forester in Swansea, Engl.)

Es ist bekannt, unreines Kochsalz zwecks Reinigung unter gewöhnlichem Atmosphärendruck zu verdampfen und die gebildeten Dämpfe in einem geeigneten Condensator niederzuschlagen. Es werden hierbei jedoch schneähnliche Flocken von Salz gebildet, welches in dieser Form als Tafel-salz, sowie überhaupt für gewerbliche Zwecke in keiner Weise verwendbar ist. Nach vorliegendem Verfahren wird das Salz in außerordentlich feinem, gekörnten Zustande erhalten.

Patentanspruch: Verfahren zur Gewinnung von nicht hygroskopischem Kochsalz in reinem, körnigen Zustande durch Verdampfen des unreinen Salzes und darauf folgende Condensation der erhaltenen Salzdämpfe, dadurch gekennzeichnet, dass das unreine Salz in einem geschlossenen Behälter unter Druck verdampft wird und die Dämpfe in eine zweite, beträchtlich kältere Kammer geblasen werden, in welcher eine Expansion und dadurch eine rasche Abkühlung sowie Condensation der Dämpfe eintritt.

Herstellung von Cyanalkalien. (No. 134 102.
Vom 24. März 1901 ab. Dr. Louis Roeder
in Wien und Dr. Heinrich Grünwald in
Ober-Laa b. Wien.)

Es wurde die Beobachtung gemacht, dass die Alkalicarbonate schon bei beginnender Dunkelrothglut durch die Einwirkung von Cyanwasserstoff, unter Austritt von Wasser und Kohlensäure, in Cyanid übergeführt werden, während die begleitenden Gase keinen nachtheiligen Einfluss ausüben:



Von dieser Beobachtung ausgehend, ist nun bei weiteren Versuchen gefunden worden, dass es am zweckmässigsten ist, Temperaturen anzuwenden, die zwischen den Schmelzpunkten der betreffenden Carbonate und Cyanide liegen, welche also über dem Schmelzpunkte des betreffenden Alkalicyanides, jedoch unter dem des entsprechenden Carbonates liegen.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Cyanalkalien, dadurch gekennzeichnet, dass Cyanwasserstoff oder ein Gemisch desselben mit Kohlensäure oder anderen gegenüber Alkalicarbonaten indifferenten Gasen über ein Alkalicarbonat geleitet wird, das auf eine Temperatur erhitzt ist, die unter dem Schmelzpunkt des erwähnten Alkalicarbonates, jedoch über demjenigen des herzustellenden Cyanides liegt, zum Zweck, das Cyanalkali schon während des Prozesses seiner Bildung in geschmolzenem Zustande vom überschüssigen Alkalicarbonat trennen zu können.

Ausscheidung der Schwefelverbindungen, insbesondere des Schwefelkohlenstoffs und Thiophens, aus Theeröldestillaten.
(No. 133 761. Vom 10. December 1901 ab.
Dr. Carl Schwalbe in Darmstadt.)