V. Die physikalisch-chemische Analyse der Mineralwässer.²⁾

Von Dr. Hans Köppe.

Physikalisch-chemische Analyse habe ich die Untersuchung der Mineralwässer nach den physikalisch-chemischen Methoden der Gefrier-

²⁾ Vortrag, gehalten in der medicinischen Gesellschaft in Giessen am 30. Januar 1900.

punkts- und Leitfähigkeitsbestimmung genannt, da mit Hilfe dieser Methoden quantitativ die Zahl der in einem Liter Mineralwasser enthaltenen Moleküle und qualitativ ein Werth für den Gehalt des Wassers an Ionen bestimmt werden kann.

Ueber diese Untersuchungen möchte ich Ihnen nun kurz das Wesentlichste berichten und beschränke mich dabei auf eine kurze Wiedergabe der Resultate (Methodisches und andere Einzelheiten sind in den ausführlichen Publikationen¹⁾ nachzulesen), die in der That geeignet sind, ein allgemeines Interesse zu erwecken.

1. Da der Gefrierpunkt einer Lösung unter den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, in unseren Fällen also des Wassers, proportional der Zahl der in der Lösung vorhandenen gelösten Moleküle sinkt, so lässt sich die Zahl (Z) der in einem Liter Lösung vorhandenen Moleküle aus der Gefrierpunktserniedrigung Δ der Lösung berechnen:

$$Z = \frac{\Delta}{1,85} \text{ Moleküle.}$$

2. Da die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung bedingt ist in der Hauptsache durch die Zahl der Ionen in der Lösung, so erhalten wir für diese einen Werth durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und Vergleichen derselben mit der Leitfähigkeit von Lösungen, deren Gehalt an Ionen bekannt ist.

3. Versucht man ausserdem aus der chemischen Analyse Zahl der Moleküle und Zahl der Ionen annähernd zu berechnen —, denn absolute Werthe hierfür giebt die chemische Analyse nicht —, so sieht man, dass die physikalisch-chemische Analyse nicht nur eine werthvolle Ergänzung der chemischen ist, sondern auch eine scharfe Controlle derselben bildet.

Physikalisch-chemische und chemische Analyse eines Mineralwassers können aber mit einander nur dann mit Sicherheit verglichen werden, wenn beide sich auf absolut dasselbe Wasser beziehen, d. h. wenn die Proben für die Analysen gleichzeitig an der Quelle geschöpft werden, denn ein Vergleichen der physikalisch-chemischen Analyse einer Mineralquelle von heute mit der chemischen Analyse aus etwa den 70er Jahren oder noch früher lässt natürlich den Einwand offen, dass es sich hier möglicher Weise doch um verschiedene Wässer handelt.

Eine Untersuchung, bei welcher diese Bedingung erfüllt war, hatte ich Gelegenheit vorzunehmen, als von der Liebensteiner Stahlquelle, nach Erweiterung der Fassung derselben, auch eine neue Analyse gemacht wurde.

Die Proben zur chemischen und physikalisch-chemischen Analyse wurden gleichzeitig geschöpft, alle Untersuchungsergebnisse beziehen sich mithin buchstäblich auf dasselbe Wasser.

Die Ergebnisse dieser interessanten Untersuchung sind folgende:

1. Die Gefrierpunktserniedrigung des Liebensteiner Stahlwassers, wie es der Erde entquillt, wurde gefunden zu $\Delta = 0,197^\circ \text{C}$. Daraus finden wir den osmotischen Druck (O) dieses Wassers bei 0°C $O = 2,384$ Atmosphären, und die Zahl der in einem Liter enthaltenen Moleküle oder Molen $Z = 0,10648$ Molen.

2. Für das Wasser, ohne die freie Kohlensäure fand sich $\Delta = 0,095^\circ \text{C}$, $O = 1,149$ Atm., $Z = 0,05135$ Molen.

3. Für das abgekochte Wasser, also Wasser ohne CO_2 , Ca, Fe $\Delta = 0,045^\circ \text{C}$, $O = 0,544$ Atm., $Z = 0,0243$ Molen.

4. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Liebensteiner Stahlwassers an der Quelle beträgt bei 18° , 19° , 79° , 10^{-8} reciproke Ohm.

Diese Leitfähigkeit entspricht der einer Kochsalzlösung von etwa $0,02 \text{ Mol } \text{‰}$ oder $0,117 \text{ ‰}$; wird für diese Lösung eine vollkommene Dissociation angenommen, so wäre diese Leitfähigkeit bedingt durch $0,02 \times 2 = 0,04$ Molen Ionen.

5. Da die Leitfähigkeit des Mineralwassers mit vollem oder wenigstens hohem Kohlensäuregehalt von der des Wassers ohne freie Kohlensäure sich nicht wesentlich unterscheidet ($l = 19,79 \cdot 10^{-8}$ mit Kohlensäure und $l = 19,67 \cdot 10^{-8}$ ohne CO_2) so ist die freie Kohlensäure in dem Mineralwasser in der Form neutraler Moleküle anzunehmen.

6. Liebensteiner Stahlwasser in Flaschen aufbewahrt, hatte nach ca. zwei Monaten noch vollkommen guten Kohlensäuregehalt, dagegen war alles Eisen ausgefallen, die Leitfähigkeit dieses eisenfreien Wassers betrug $l = 19,79$, war also dieselbe, wie die des eisenhaltigen Wassers direkt von der Quelle. Hieraus lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass in dem Mineralwasser das Eisen sich in Form neutraler Moleküle vorfindet.

Aus der physikalisch-chemischen Analyse, d. i. der Combination der Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmungen, ersehen wir über die molekulare Zusammensetzung des Liebensteiner Stahlwassers demnach folgendes:

1. Ein Liter Liebensteiner Stahlwasser enthält insgesamt $0,10648$ Molen.

2. Die freie Kohlensäure allein bedingt eine Gefrierpunktsdepression von $0,102^\circ \text{C}$, daraus berechnet sich der Gehalt des Mineralwassers auf $0,055135$ Molen CO_2 oder $2,426 \text{ g CO}_2$.

3. Die freie Kohlensäure ist in Form neutraler Moleküle im Wasser vorhanden.

4. Die $0,05135$ übrigen Molen sind nicht alle in Ionenform, sondern zum Theil in neutraler Form in dem Eisenwasser.

5. Mit grosser Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, dass das Eisen sich in Form neutraler Moleküle in dem Wasser befindet.

6. In Form von Ionen sind höchstens $0,04$ Molen anzunehmen. Vergleichen wir nun einige dieser Resultate mit dem aus der chemischen Analyse erhaltenen Werthe, so finden wir u. a. $0,057688$ Molen $= 2,537 \text{ g}$ freie Kohlensäure nach der chemischen und $0,055135$ Molen $= 2,426 \text{ g}$ freie Kohlensäure nach der physikalisch-chemischen Analyse, also ganz leidliche Uebereinstimmung.

Zu einem unerwarteten Resultat aber führt uns nun die folgende Rechnung.

Aus der Gefrierpunktserniedrigung des Liebensteiner Stahlwassers ohne die freie Kohlensäure fanden wir einen Gehalt von $0,05135$ Molen. Nach der chemischen Analyse konnten $0,044018$ Molen berechnet werden; also zählen wir nach der chemischen Analyse $0,00733$ Molen weniger, als in Wirklichkeit vorhanden sind.

Diese Differenz der nach der Gefriermethode im Liebensteiner Stahlwasser vorhandenen Zahl gelöster Moleküle und der aus der chemischen Analyse berechneten ist aber in Wirklichkeit noch grösser, denn wir fanden, dass in dem Mineralwasser ja auch neutrale Moleküle vorhanden sind, welche in unserer Berechnung der chemischen Analyse anstatt einfach doppelt und sogar dreifach gezählt sind. Das Vorhandensein neutraler Moleküle ist nicht nur nach den Gesetzen der Dissociation von vornherein zu erwarten, sondern auch durch die Leitfähigkeitsbestimmungen des mit reinem Wasser versetzten Mineralbrunnens bewiesen. 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 um $\frac{1}{2} 0,00402$ auf $0,00934$ Molen.

Eine solche Differenz ist in keiner Weise durch die Untersuchungsfehler, sei es der chemischen, sei es der physikalisch-chemischen Untersuchungen zu erklären. Es bleibt uns nichts anderes übrig, wir müssen feststellen:

„In dem Liebensteiner Stahlwasser sind noch Stoffe vorhanden, welche durch die chemische, in der üblichen Weise ausgeführte Analyse nicht mitbestimmt wurden.“

¹⁾ H. Köppe, Die physikalisch-chemische Analyse der Mineralwässer. Archiv für Balneotherapie und Hydrotherapie 1898. — Derselbe, Die physikalisch-chemische Analyse des Liebensteiner Stahlwassers. Archiv für Balneotherapie und Hydrotherapie 1900.