

Stoffe handelt, doch immer noch begegnen werden, die darin besteht, daß dieselbe Veränderung oder Umsetzung durch verschiedene Fermente, und Veränderung oder Umsetzung mehrerer Substrate durch ein und dasselbe Ferment möglich ist. Emil Fischer hat mit einem sehr glücklichen Vergleich die chemische Grundlage der sogenannten Spezifität der Fermente darin gesehen, daß sie zum Substrat passen müssen, wie Schlüssel zum Schloß. Nun, ich habe bei einer Gelegenheit, auf die ich später zurückkomme, diesen Vergleich dahin erweitert, daß die zum Substrat passenden Atomgruppen des Ferments oder sonst spezifisch wirksamen Körpers nicht einfach, sondern mehr- oder vielfach sind, etwa wie die Vorsprünge usw. am Bart eines Schlüssels für ein Kunstschorf. Es kann hierdurch einerseits die Spezifität eingeeignet werden, so daß also zu einem Schloß nur ein bestimmter Schlüssel paßt; es kann aber ein geeigneter Schlüssel auch als Universalsschlüssel zur Öffnung verschiedener einfacher gebauter Schlösser benutzt werden, für deren „Zuhaltungen“ je ein bestimmter Vorsprung genügt. Da bei den Enzymen das vorläufig alles „Bild“ ist, können wir vorläufig auch nichts weiter tun, als sie an ihrer Wirkung erkennen, etwa das Emulsin daran, daß Amygdalin in Bittermandelöl und Blausäure gespalten wird, Pepsin daran, daß in saurer Lösung geronnenes oder in natürlicher Zell- oder Faserform vorhandenes Eiweiß aufgelöst wird usw. Solche Proben sind neuerdings zum Teil außerordentlich verfeinert worden: so für das Pepsin durch Martin Jacoby, der einen Eiweißkörper aus Ricinusamen durch Salzsäure aus seiner Lösung in feinsten Flocken fällt, die bei Gegenwart der geringsten Pepsinmengen schnell gelöst werden, — für dasselbe Enzym durch Fuld, der Hansameneiweiß nimmt, dessen Lösung gerade durch Salzsäure bewirkt wird, während der Eiweißkörper durch Chlor-natrium fällbar ist. Die Fällung bleibt aus, wenn Pepsin gewirkt hat. Von den eiweißspaltenden Enzymen des Darms kann das Trypsin nach Abderhalden und Schittenhelm durch die Abspaltung von Tyrosin aus Seidenpepton erkannt werden; diese Aminosäure krystallisiert höchst charakteristisch. Oder man läßt die auf das Ferment zu untersuchende Lösung auf bestimmte Polypeptide wirken und untersucht die Veränderung des optischen Verhaltens im Polarisationsapparat. Das Cohnheimische Erepein der Darmschleimhaut, welches das Nahrungseiweiß völlig zu Aminosäuren abbaut, wäre daran zu erkennen, daß die Biuretreaktion von dem Substrat, auf das es wirkte, schließlich nicht mehr gegeben wird. Ein schwieriges Gebiet, auf dem fast ausschließlich noch mit Organbrieten und Extraktien gearbeitet wurde, bei denen die Zerstörung der Zellform nicht immer kontrolliert werden kann, sind die sogen. Oxydationsfermente, welche Sauerstoff mit oxydablem Material zur Vereinigung bringen oder dabei irgendwie helfen, im Sinne einer „katalysierenden“, „aktivierenden“ Wirkung, auf die man schließlich auch alle Fermentwirkung selbst zurückzuführen geneigt ist, insofern als es sich um Beschleunigung von Reaktionen handelt, die auch ohne sie, nur unendlich viel langamer, vor sich gehen. Daß auch reaktionshemmende oder antifermentative Wirkungen von physiologischer und praktisch-technischer Bedeutung sind, ist bekannt.

Die Geschwindigkeit der betreffenden Wirkungen ist auch, da wir eben auf dem ganzen Gebiet im wesentlichen, chemisch gesprochen, noch im Dunklen tappen, der Maßstab, der uns zu quantitativen Bestimmungen einzig dienen kann. Mit anderen Worten, wir messen nicht Mengen der Fermente, sondern Mengen des umgesetzten Materials, bezogen auf die Zeiteinheit. Und auch dieses Messungsprinzip hat als solches nur beschränkte Gültigkeit, da Nebenreaktionen, die Ansammlung der Umsetzungsprodukte usw. auf den Gang der Enzymwirkungen derart einwirken, daß Proportionalität der Menge der Umsatzprodukte, die in der Zeiteinheit gebildet werden, oder umgekehrt Proportionalität der Zeit, binen einer bestimmte Menge umgesetzt wird, zur Menge des Ferments nur in bestimmten Fällen (Diastase, Invertin) und für die anfängliche Zeit zu recht besteht. Sonst sind die „Zeitgesetze der Fermentwirkung“ viel verwickelter; man hat sich zur Gewinnung verlässlicher quantitativer Werte, die eben immer relativ sind, an ganz bestimmte Arbeitsregeln zu halten: Man wählt z. B. als Einheit eine willkürliche, immer leicht reproduzierbare Lösung des betreffenden Ferments, also z. B. Lösung von so und so viel Gramm oder Grammbruchteilen des betreffenden Pepsinpräparates in so und so vielen ccm Wasser, verdünnt die zu untersuchende Fermentlösung systematisch in bestimmter geometrischer Reihenfolge und probiert aus, welche Verdünnung unter sonst gleichen Verhältnissen in der gleichen Zeit dasselbe bewirkt wie die Testlösung. Das Ergebnis, das man erhält, bezieht sich eben auf die Testsubstanz, von der man ja niemals weiß, wieviel an „reinem Ferment“ darin ist. (Schließt folgt.)

## Die Enthärtung des Wassers nach dem Kalk-Soda- und nach dem Kalk-Natriumhydroxydverfahren.

Von H. Noll, Hamburg.

(Eingeg. 6.2. 1918.)

Auf Wunsch von Herrn Dr. Hundeshagen, Stuttgart, füge ich dem früher veröffentlichten Aufsatz<sup>1)</sup> noch einige Zitate über Arbeiten bei, die von Herrn Dr. Hundeshagen vor langerer Zeit veröffentlicht und von mir übersehen worden sind.

1. Vorschläge zu einer praktischen Fassung der Ergebnisse von technischen Wasseranalysen und rationelle Formeln zur Bestimmung und Berechnung des jeweils zweckmäßigsten Verfahrens für die technische Reinigung der Betriebswässer. (Z. öff. Chem. 14, 457—481 [1907].)

2. Über die Bestimmung der Kalk- und Soda-zusätze zum Kesselspeisewasser. (Chem.-Ztg. 33, 901—902 [1909].)

3. Die Zusätze für die Wasserreinigung. III. (Angew. Chem. 23, 2308—2314 [1910].)

4. Württembergischer Bezirksverein. Vortrag über einige neuere Verfahren der Wasserreinigung. (Angew. Chem. 26, III, 127—128 [1913].)

Ich bringe diesen Nachtrag gern, da ich mich davon überzeugt habe, daß in den Arbeiten Berechnungen vorhanden sind, die mit den meinigen eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen. Ich hatte die auf dem Gebiet der Wasserreinigung vorhandene umfangreiche Literatur nicht mit herangezogen, da der Zweck meiner Arbeit der war, das Blachersche Verfahren als besonders geeignet für die Enthärtungsfrage zu kennzeichnen, was ich ja auch in meiner Veröffentlichung zum Ausdruck gebracht habe. [Zu A. 137.]

## Zur Enthärtung des Wassers.

Von V. Rödt, Berlin-Lichterfelde.

(Eingeg. 28.1. 1918.)

Zu dem Aufsatze: „Die Enthärtung des Wassers nach dem Kalk-Soda- und nach dem Kalk-Natriumhydroxydverfahren von Prof. Dr. H. Noll“ (Angew. Chem. 31, I, 5 [1918]) muß in einem wichtigen Punkte Stellung genommen werden. —

Für die besprochenen Reinigungsverfahren wird daselbst zur Berechnung der erforderlichen Zusätze die Gesamthärte, die Carbonathärte, die Nichtcarbonathärte und die Magnesiahärte zugrunde gelegt. Aus der Gesamthärte bzw. der Carbonathärte und Magnesiahärte wird der erforderliche Kalkzusatz für die Ausfällung der Bicarbonate berechnet.

Auf diese Weise bleibt völlig unberücksichtigt, daß die natürlichen Wässer freie Kohlensäure enthalten können und diese auch in der Mehrzahl der Fälle in erheblichen Mengen enthalten. Würde man also nach den Noll'schen Berechnungen verfahren, so würde durch den Kalkzusatz in einem solchen Wasser zuerst die freie Kohlensäure als kohlensaurer Kalk zur Abscheidung kommen, und der restlich zugesetzte Kalk würde nur mehr einen Teil der Bicarbonate auszuscheiden vermögen. Bei dem späteren Zusatz von Soda oder Ätznatron würden sich dann die noch vorhandenen Bicarbonate in entsprechender Weise störend geltend machen, und der Erfolg wäre, daß eine richtige Enthärtung unmöglich ist.

Daraus folgt, daß für die Reinigung und im besonderen für die Berechnung des erforderlichen Zusatzes an Kalkmilch nicht die Ermittlung der Carbonathärtenden genügt, sondern die Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure ausgeführt werden muß. Von diesem Gesichtspunkte ist dem Verfahren von Drawe, das Noll in seiner Arbeit erwähnt, viel mehr die Aufmerksamkeit zuzuwenden als aus den Gründen, die für das Verfahren ins Feld geführt wurden, daß nämlich die meist äußerst kleinen Mengen von Eisen, Tonerde, Mangan und Kieselsäure zur Ausfällung gelangen sollen. Es ist aber bei diesem Verfahren darauf hinzuweisen, daß bei der Ermittlung des Kalkverbrauchs des Wassers durch Zusatz eines

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 31, I, 5—6, 9—11 [1918].

Überschusses an Kalkwasser keine einheitlichen sicheren Werte erhalten werden, da mit steigendem Zusatz von Kalk steigende Mengen dieses Körpers mit dem ausfallendem Carbonat mit niedrigeren werden, wie dies Tillmans und Heublein (Z. Nahr.- u. Genußm. 33, 289—304 [1917]; Angew. Chem. 30, II, 409 [1917]) bei Verwendung von Ätzbaryt gemäß dem Pettenkofer-Trillichschen Verfahren ausführlich nachgewiesen haben. Ganz ähnlich tritt ein solcher Mehrverbrauch an Kalkwasser, wie sich Vf. überzeugt hat, ein, je größer der Zusatz an Kalkwasser bei dem Versuche ist. Von dieser Unsicherheit kann man sich aber fernhalten und der Berechnung des erforderlichen Kalkzusatzes eine Bestimmung der freien Kohlensäure nach dem Trillichschen Verfahren in seiner Neugestaltung durch Tillmans (Z. Nahr.- u. Genußm. 33, 299 [1917]) und der Carbonatkohlensäure nach dem üblichen allgemein anerkannten Verfahren durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. Säure unter Anwendung von Methylorange als Indicator zugrunde legen.

Zum Schlusse möge noch erwähnt werden, daß nach den auf breiter Basis ausgeführten Versuchen von Tillmans und Heublein (Gesundh.-Ing. 35, 669 [1912]) alle Wässer, welche Bicarbonate enthalten, auch eine gewisse über die Bicarbonatkohlensäure hinausgehende Menge an überschüssiger (also theoretisch gesprochen freier) Kohlensäure enthalten müssen. Diese Menge an überschüssiger freier Kohlensäure steigt mit höherem Gehalt des Wassers an gelöstem Bicarbonat in gesetzmäßiger Verhältnis. Daraus geht wohl ohne weiteres die Notwendigkeit der Berücksichtigung der freien Kohlensäure bei der Wasserreinigung hervor, obwohl zugegeben sein mag, daß dieser Punkt auch in den meisten Lehrbüchern übersehen ist. Gerade deshalb sollte bei dieser Gelegenheit einmal nachdrücklich darauf hingewiesen werden.

[Zu A. 137.]

Zu Vorstehendem bemerkt Herr Prof. Dr. H. Noll folgendes:

Viktor Rodt weist darauf hin, daß ich bei der Berechnung der erforderlichen Zusätze die freie Kohlensäure unberücksichtigt gelassen hätte, und dadurch eine richtige Enthärtung des Wassers unmöglich wäre. Die Antwort darauf ist eigentlich schon in meiner Veröffentlichung gegeben, in welcher ich unter Bezugnahme auf das Drausche Verfahren (Angew. Chem. 23, 52 [1910]), bei welchem die zur Fällung von Eisen, Aluminium, Mangan, organischen Stoffen oder Kieselsäure, sowie die zur Neutralisation freier organischer und anorganischer Säuren erforderlichen Mengen an Zusatzstoffen berücksichtigt werden, ausdrücklich darauf hingewiesen habe, daß, wenn sich diese Stoffe einmal in größerer Menge im Wasser vorfinden sollten, die Enthärtung des Wassers dadurch ungünstig beeinflußt werden könnte. Solche Fälle würden sich aber bei der Kontrolle des Wassers bemerkbar machen und würden dadurch eliminiert werden können, daß man beim Kalk-Sodaverfahren den Kalkzusatz und beim Kalk-Natriumhydroxydverfahren bei den Beispielen I und II den Kalkzusatz und bei den Beispielen III und IV den Natriumhydroxydzusatz versuchsweise um einen Grad erhöhte. Man würde dann bald sehen, ob man zu wenig oder zu viel zugesetzt hätte und danach einen Durchschnittswert festlegen können. Handele es sich um ganz anormale Wässer, so würde sich das Heranziehen eines Chemikers empfehlen. Die Trillichsche Methode ist von mir absichtlich nicht mit in Vorschlag gebracht worden, um die chemischen Bestimmungen auf das möglichste einzuschränken. Liegen nicht ganz anormale Verhältnisse vor, so wird sich der Nichtchemiker bei der Enthärtung von Wässern, die reichliche Mengen an Kohlensäure enthalten, in der von mir angegebenen Weise helfen können. Bei Wässern, die sich nur unwesentlich verändern, wird das wenig Mühe machen, da Kontrollen nur selten wiederholt zu werden brauchen, und bei Oberflächenwässern, die in bezug auf ihre Zusammensetzung größeren Schwankungen unterworfen sind und infolgedessen ständig kontrolliert werden müssen, ist der Kohlensäuregehalt in der Regel so gering, daß er ganz vernachlässigt werden kann. Dabei würde noch zu berücksichtigen sein, daß die von mir empfohlene überschüssig zugesetzte Soda sowieso der Bildung von Bicarbonaten der Härtebildner entgegenwirkt.

Rodt führt in seinem Artikel dann noch aus, daß für die Berechnung der erforderlichen Zusätze an Kalkmilch nicht die Ermittlung der Carbonathärte genügte, sondern die Bestimmung der freien

und halbgebundenen Kohlensäure erforderlich wäre. Ich verstehe diese Auffassung nicht, da aus der Carbonathärte ja die zur Abbindung der halbgebundenen Kohlensäure erforderlichen Kalkmengen berechnet werden. Die gebundene Kohlensäure, die sich bei der Bestimmung der Carbonathärte ergibt, ist der halbgebundenen Kohlensäure stets gleich, wenn die Wässer freie Kohlensäure enthalten, was praktisch immer der Fall ist. Außer der Carbonathärte muß man aber die Gesamt-Magnesiummenge kennen, um die Kalkmengen für Magnesiummonocarbonat und Chlormagnesium berechnen zu können.

Das Niederreissen von Kalk durch die Carbonate, was Rodt noch erwähnt, dürfte für die Wasserreinigungsfrage von nebensächlicher Bedeutung sein. Beim Hamburger Leitungswasser habe ich vergleichende Untersuchungen nach dem Drauschen und nach dem von mir vorgeschlagenen Verfahren angestellt und bin dabei zu sehr gut übereinstimmenden und brauchbaren Resultaten gekommen. Für die Enthärtung des Wassers ist das einfachste und am schnellsten ausführbare Verfahren das beste, zumal für die Nichtchemiker, da diesen dadurch Gelegenheit gegeben ist, sich von fremder Hilfe unabhängig machen zu können.

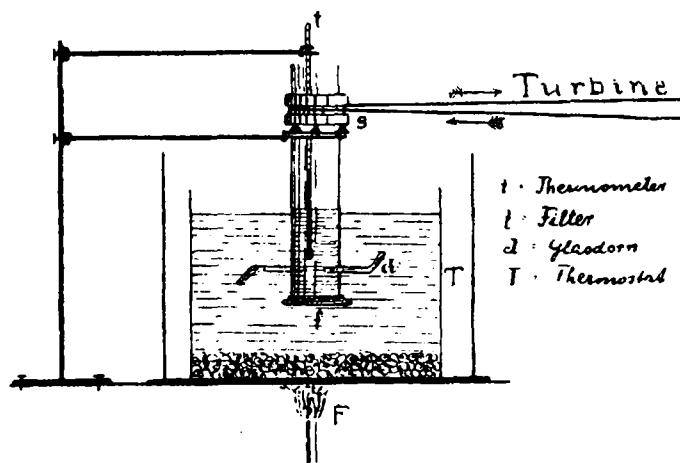
[Zu A. 137.]

## Eine einfache Vorrichtung zum gleichzeitigen Rühren und Filtrieren.

Von Ing.-Chem. FRITZ FEIGL, dzt. im Felde.

Aus dem chemischen Laboratorium des Vereins „Volksheim“ Wien.

Versucht man, die Löslichkeitsverhältnisse einer Verbindung oder eines Salzgemenges bei höherer Temperatur dadurch zu bestimmen, daß man aliquote Teile der Flüssigkeit außerhalb des Thermostaten durch ein Warmwasserfilter usw. filtriert und im Filtrat die Konzentration des Gelösten ermittelt, so erhält man meist falsche Resultate.



Abgesehen von der Schwierigkeit des Gleichhaltens der Temperatur, stört stets die Absorptionswirkung des Filters.

Folgende einfache Vorrichtung (vgl. Abbildung) ermöglicht die Entnahme einer vom Bodenkörper völlig freien Probe direkt aus dem Thermostaten.

Ein unten umgestülptes Glasrohr von geeigneter Weite (etwa Hartglaseprouvette) wird mit einem Mullstück oder gehärtetem Filterpapier abgeschlossen und in einem Holzring befestigt, der zum Antrieb durch eine Turbine eine seitliche Rille trägt. — Durch Anschmelzen mehrerer Glasdorne wirkt das Rohr gleichzeitig als Rührer.

Bei Anwendung geeigneten Filtermaterials ist die Flüssigkeit im Glasrohr völlig rein, und zur Analyse kann direkt aus demselben pipettiert werden.

Verwendet man statt eines Filters eine halbdurchlässige Membran, so eignet sich dieselbe Vorrichtung für Bestimmungen der Diffusionsgeschwindigkeiten bei Kolloiden unterhalb deren Koagulationstemperatur.

[A. 144.]