

seinen beiden Mitarbeitern Hartman und Coops<sup>29)</sup> seine schönen und äußerst exakten Untersuchungen in homologen Reihen fort (Oszillationen, Einfluß von o-, m- und p-Stellung, Energieunterschiede zwischen optisch aktiven und nichtaktiven Verbindungen). Von Einzelarbeiten sei die (noch unveröffentlichte) Untersuchung einer Verbindung des zweiwertigen Kohlenstoffs, des Kohlenoxydacetals  $C_2H_4-O-C-O-C_2H_4$  von H. Scheibler<sup>30)</sup> durch den Berichterstatter und F. Müller erwähnt. Das Plus an Energieinhalt gegenüber dem isomeren Äthylpropionat oder gegenüber  $CO + (C_2H_5)_2O$  ist ganz überraschend hoch, aber sicher: mehr als 400 kcal pro Mol. Die Untersuchungen sollen fortgesetzt werden. — Die systematische Sanierung älterer Daten durch Swietoslawski und Mitarbeiter wurde schon zu Anfang erwähnt<sup>1, 2)</sup>. Auch mehr technische Fragen aus der Kohlechemie werden jetzt vielfach experimentell-kalorimetrisch behandelt. So sei auf die Arbeiten über Selbstoxydation von Kohlen durch J. D. Davis und Mitarbeiter<sup>31)</sup> hingewiesen. Terres und Wolter<sup>32)</sup> bestimmen die Entgasungswärme von verschiedenen Steinkohlen nicht differential wie J. D. Davis<sup>3)</sup>, sondern in neuartiger Weise direkt in einem Kalorimeter mit Wärmestauung, wobei sie in einem zweiten Kalorimeter die Wärmemenge in den flüchtigen Entgasungsprodukten messen.

Es bleiben von experimentellen Arbeiten noch die zahlreichen Messungen von spezifischen Wärmen zu besprechen, über deren Wichtigkeit für Technik und Wissenschaft kein Wort zu verlieren ist. Es handelt sich hauptsächlich um Messungen bei recht hohen Temperaturen (zur Kontrolle technischer, namentlich metallurgischer Prozesse) und bei sehr tiefen Tempe-

raturen (zu theoretischen Zwecken). Um die Meßgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen zu erhöhen, konstruieren F. Simon und M. Ruhemann<sup>33)</sup> eine originelle Apparatur in der Art eines Magazingewehrs, aus der sie abwechselnd Kugeln aus dem zu untersuchenden Stoff und aus einer Eichsubstanz in das Tieftemperaturkalorimeter fallen lassen; die Temperaturänderungen im Kalorimeter leiten sie mit einer kühnen Meßanordnung aus Druckerhöhungen ab. Anomalien der Atomwärmen einfach kristallisierender Elemente (Abweichungen von der Debye-Funktion) erklärt Simon<sup>34)</sup> sehr plausibel durch thermische Quantensprünge. Einige Meßreihen über den Unterschied im Wärmehalt von kristallisierten und glasigen Substanzen<sup>35)</sup> sind von großem theoretischen Interesse. — Zur Messung bei hohen Temperaturen bewährt sich ein vom Berichterstatter früher<sup>36)</sup> angegebenes Pufferkalorimeter: die heiße Substanz fällt in eine mit Salzeutektikum gefüllte Metallhülse, so daß die Temperatur nicht über den eutektischen Punkt steigen kann<sup>37)</sup>. Ein neues, schneller arbeitendes Aneroidkalorimeter (Aluminiumblock mit von unten eintretenden Thermoelementen) wird erprobt.

Man sieht, daß die bis auf zahlreiche Messungen von spezifischen Wärmen lange Zeit etwas vernachlässigte experimentelle Präzisionskalorimetrie überall wieder in Aufnahme kommt, neue Wege zu gehen versucht und in der nächsten Zeit in der Literatur einen breiteren Platz einnehmen wird, daß auch in diesem Gebiet der physikalischen Chemie zum Frommen von Praxis und Theorie alles wieder in Fluß gekommen ist. [A. 29.]

<sup>29)</sup> Simon u. Ruhemann, Ztschr. physikal. Chem. 129, 321 [1927].

<sup>30)</sup> Simon, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1926, I, 477.

<sup>31)</sup> Gibson u. Giauque, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 93 [1923]; Simon, Ann. Physik 68, 241 [1922]; Simon u. Lange, Ztschr. Physik 38, 227 [1926].

<sup>32)</sup> Ztschr. Elektrochem. 31, 456 [1925].

<sup>33)</sup> Roth u. Bertram, Ztschr. physikal. Chem. 1928.

<sup>29)</sup> Z. B. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 983 [1925]; 45, 373, 385 [1926]; 46, 903, [1927]; Koninkl. Akad. Wetensch., Amsterdam, wisk. natk. Afd. 35, 492 [1926].

<sup>30)</sup> Scheibler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 554 [1927].

<sup>31)</sup> J. D. Davis u. Byrne, Journ. Amer. ceram. Soc. 7, 809 [1924]; Ind. engin. Chem. 17, 125 [1925].

<sup>32)</sup> Terres u. Wolter, Gas- u. Wasserfach 1927, 1.

## Über katalytische Wirkungen von Mineralwässern.

Von Dr. F. C. GAISSEK.

Württembergisches Statistisches Landesamt, Stuttgart.

(Eingeg. 17. März 1928.)

Nach R. Glénard<sup>1)</sup> sollen gewisse natürliche Mineralwässer im frischen Zustande den Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd beschleunigen, und diese katalytische Wirkung soll bei mehr oder weniger langem Stehen der Wässer verschwinden. Diese Katalase schreibt er einem Gehalt des frisch geschöpften Wassers an kolloidalem Eisenoxyd zu. L. Grünhut und R. Fresenius<sup>2)</sup> haben analoge Versuche an einigen Kissinger Quellen vorgenommen. Zur Ergänzung wurde von anderer Seite noch das Verhalten der Mineralquellen gegen reduzierte Phenolphthaleinlösungen zum Nachweis einer direkten Oxydase (Rotfärbung ohne Wasserstoffsuperoxydzusatz) bzw. einer Peroxydase (mit Wasserstoffsuperoxydzusatz). Glénard war es auch, welcher feststellen konnte, daß Benzidin und Wasserstoffsuperoxyd mit frischem Mineralwasser eine tiefblaue Farbe erzeugen, während dieselben Reagenzien mit gealter-

tem Wasser diese Reaktion nicht mehr geben sollen, und er glaubte, damit ein Mittel in der Hand zu haben, die „Aktivität“ der frischen Mineralwässer nachweisen zu können. K. Zörgendörfer konnte das gleiche in Franzensbad, und L. Fresenius und K. Lederer<sup>3)</sup> beim Kochbrunnen in Wiesbaden feststellen. Diese zuerst von O. und R. Adler<sup>4)</sup> angegebene Benzidinreaktion beruht darauf, daß in Lösungen, welche Benzidin neben Wasserstoffsuperoxyd enthalten, bei Gegenwart eines geeigneten Sauerstoffüberträgers eine teilweise Oxydation des Benzidins zu einer merichinoiden blauen Verbindung erfolgt. Das Eintreten der Reaktion ist durch Auftreten einer grünblauen oder blauen Färbung der Lösung bzw. Ausfallen eines blauen Niederschlags erkennbar. Eingehender untersucht und zu quantitativen Messungen verwendbar gemacht wurde die Benzidinreaktion von W. Madelung<sup>5)</sup>. Als Sauerstoffüberträger können kolloidale oder fein verteilte Körper, wie

<sup>1)</sup> R. Glénard, Sur les propriétés physico-chimiques des eaux de Vichy, Paris 1911.

<sup>2)</sup> R. Fresenius u. L. Grünhut, Chemische und physikochemische Untersuchungen des Luitpoldsprudels zu Bad Kissingen, Wiesbaden 1913.

<sup>3)</sup> L. Fresenius u. U. Lederer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166, 99.

<sup>4)</sup> O. u. R. Adler, Ztschr. physiol. Chem. 41, 59.

<sup>5)</sup> W. Madelung, ebenda 71, 204.

Platin oder Palladium, oder auch oxydierende oder oxydierbare Stoffe, welche molekulardispers verteilt sind, wirken. Oxydierende Stoffe, wie z. B. Ferrichlorid, vermögen entsprechend einer Oxydase auch ohne Wasserstoffsuperoxyd mit Benzidinlösung Benzidinblau zu bilden. Die Bildung und Beständigkeit des festen, unveränderlichen Benzidinblaus ist von gewissen Versuchsbedingungen abhängig, die bei quantitativen Untersuchungen genau eingehalten werden müssen.

Bei Mineralwässern ist die Benzidinreaktion weiter noch von Baudisch und Welo<sup>6)</sup> sowie von Heubner angewandt und zu bestimmten Schlüssen über die besonderen Eigenschaften natürlicher Mineralwässer benutzt worden. So soll für diese das rasche Verschwinden der Benzidinreaktion beim Stehen an der Luft (Altern des Wassers) charakteristisch sein.

Das Ziel meiner Untersuchungen war, zunächst festzustellen, wie sich die wichtigsten Mineralquellen in Württemberg bei der Benzidinprobe verhalten. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, das Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd allein zu untersuchen. Das Ergebnis dieser Untersuchung war die Feststellung, daß die Katalase wie auch die Peroxydase der fraglichen Quellen nicht auf eine besondere Aktivität oder der in ihnen enthaltenen Salzlösungen zurückzuführen ist, sondern lediglich auf die Anwesenheit bestimmter Verbindungen, die, wie schon gesagt, nicht in einem besonders aktiven Zustande oder als komplexe Moleküle vorhanden zu sein brauchen. Vom balneologisch-therapeutischen Standpunkte aus wäre es allerdings zu begrüßen gewesen, wenn die quantitativen Messungen der Katalasenwirkung und der Benzidinreaktion bei natürlichen Mineralwässern von denen bei künstlich nachgeahmten wesentlich verschieden ausgefallen wären. So aber ist man weiter auf der Suche nach einer chemischen oder physikalischen Methode, den berüchtigten „Quellgeist“ zu fixieren oder auch juveniles Wasser von vadosem zu unterscheiden.

Inzwischen hat Mougeot einen andern Weg als gangbar bewiesen, indem er zeigte, daß gewisse Mineralwässer auf die Verzuckerung von Stärke katalytisch einwirken können. Der Gedanke, dem Quellenproblem auf biochemischem Wege beizukommen, ist m. E. sehr einleuchtend, und ich fühlte mich veranlaßt, die von mir untersuchten Quellen auf ihre zymostenische Wirkung hin zu prüfen. Hierbei bin ich allerdings von den Versuchsanordnungen des eben erwähnten Forschers wesentlich abgewichen, wie später gezeigt wird. Die dabei erzielten Resultate scheinen mir befriedigender zu sein; doch wäre es verfehlt, jetzt schon bestimmte Schlüsse ziehen zu wollen, die sicherlich gewagt erscheinen würden, vielmehr möchte ich die Untersuchungen in dieser Richtung lediglich als Tastversuche angesehen wissen, die zu eingehenden Nachprüfungen Anlaß geben sollen.

### I. Benzidinprobe.

Die Probe wurde an etwa 70 württembergischen Mineralquellen, und zwar jeweils an Ort und Stelle, vorgenommen und hatten nur qualitativen Charakter. Eine genauere Messung soll erst später bei einer eingehenden quantitativen Untersuchung der einzelnen Quellen vorgenommen werden. Hier sollen nur diejenigen Quellen angeführt sein, welche ein positives Ergebnis zeigten. Hierbei fand ich, wie schon Simon und Kötschau<sup>7)</sup> sowie Fresenius und Lederer, daß die Oxydationsfähigkeit der einzelnen Quellen gegen Benzidin in

Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd verschieden ist, d. h. daß blaue, violette und braune Färbungen eintreten können. Daß die „Aktivität“ der Quellen gegen Benzidin nicht als Funktion der sich unter dem Einfluß tiefer Erdschichten bildenden komplexen Salze, sondern lediglich als Funktion der Ferroionen schlechthin anzusehen ist, haben die vorerwähnten Forscher in übereinstimmender Weise gefunden. Insbesondere haben noch Simon und Kötschau gezeigt, daß auch Kobalto-, Nickelo-, Mangan-, Mercur- und Cuprosalzlösungen sowie auch deren trockenen, verriebenen Salze bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd positive Benzidin- und Guajacharreaktion geben, während Cadmium- und Zinksalze dies nicht tun, also offenbar nur solche Salze, deren Kation in zwei Wertigkeitsstufen auftreten kann. Sie zeigten ferner, daß Mangan- und Quecksilbersalze nur in alkalischer Lösung reagieren. Weiterhin konnten sie einwandfrei nachweisen, daß das Inaktivwerden (Altern) der Quellen gegen Benzidin auf Verschwinden der Ferroionen beruht, da die Benzidinreaktion und die für Ferroionen spezifische Isonitroso-acetophenonreaktion streng parallel gehen. Nun habe ich die Beobachtung gemacht, daß alle die Quellen, welche positive Quellreaktion zeigten, wohl Ferroionen bzw. Manganionen enthalten, aber nicht umgekehrt, daß alle die Quellen, welche zweiwertiges Eisen oder Mangan in Lösung haben, bei der Benzidinprobe positives Ergebnis zeigten, obwohl die Versuche mit frisch geschöpftem Wasser angestellt wurden. Eigentlich müßte jedes Wasser mit Benzidin Blaufärbung geben, da es fast immer Eisen in Form von Bicarbonat, also in Ferroform, enthält. Nur die sauren Vitriolwässer könnten eventuell das Eisen im dreiwertigen Zustande enthalten, und nur bei diesen wäre der negative Ausfall der Benzidinprobe erklärlich. Für unsere Betrachtungen aber kommen derartige Wässer nicht in Frage<sup>8)</sup>.

Ort	Bezeichnung d. Quelle	Benzidinreakt. mg pro Ltr			
		sauer	alkalisch	Fe	Mn
Teinach . . .	Bachquelle . . . . .	—	+	3,70	0,55
Ingelfingen . .	Schloßbrunnen . . . . .	+	—	21,9	—
„ . . .	Badbrunnen . . . . .	+	—	—	—
Mergentheim .	Albertquelle . . . . .	—	+	?	?
„ . . .	Karlsquelle I . . . . .	—	+	5,13	0,40
„ . . .	Karlsquelle II . . . . .	—	+	?	?
„ . . .	Wilhelmsquelle . . . . .	—	+	?	?
Hoheneck . . .	Badquelle . . . . .	+	+	4,3	0,3
Beinstein . . .	Hauptstollenquelle . . .	+	+	0,3	0,5
„ . . .	Schwabensprudel . . . .	+	+	?	?
„ . . .	Heilbrunnen . . . . .	+	+	?	?
Göppingen . .	Hauptquelle der Heilanstalt . . . . .	+	—	0,13	1,57
„ . . .	Quelle IV der Heilanstalt . . . . .	—	+	?	?
„ . . .	Staufenbrunnen . . . . .	+	—	5,03	0,06
Boll . . . . .	Schwefelquelle . . . . .	—	+	Spuren	Spuren
Überkingen . .	Hauptquelle I . . . . .	+	?	4,5	—
„ . . .	Badquelle . . . . .	+	+	?	?
„ . . .	Helfensteinerquelle . . .	—	+	?	?
Imnau . . . . .	Apollosprudel . . . . .	—	+	?	?
„ . . . . .	Kaiser-Wilhelms-Quelle . . . . .	—	+	?	?
„ . . . . .	Kasperquelle I . . . . .	+	+	5,45	?
„ . . . . .	Kasperquelle II . . . . .	+	+	18,4	—
„ . . . . .	Kasperquelle III . . . . .	+	+	5,4	—
„ . . . . .	Kasperquelle IV . . . . .	+	+	7,94	—
„ . . . . .	Kasperquelle V . . . . .	+	+	—	—

<sup>8)</sup> Die Erkennung einer positiven Benzidinreaktion ist ziemlich schwierig, da die Blaufärbung mitunter nur Bruchteile einer Sekunde wahrnehmbar ist, und so eine gewisse Übung erfordert. Es ist deshalb möglich, daß einige Quellen, besonders von denen, die ich zu Anfang untersuchte, bei einer Nachprüfung positives Ergebnis zeigten können.

<sup>6)</sup> Baudisch u. Welo, Naturwiss. 13, 749; 14, 1005.

<sup>7)</sup> Simon u. Kötschau, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 164, 101; 168, 129.

Ort	Bezeichnung d. Quelle	Benzidinreakt.		mg pro Ltr.	
		sauer	alkalisch	Fe	Mn
Imnau . . . . .	St.-Anna-Quelle . . . . .	+	+	?	?
" . . . . .	Fürstenquelle . . . . .	—	+	1,8	3,46
Niedernau . . . . .	Stahlquelle . . . . .	+	—	49,6	?
" . . . . .	Schwefelquelle . . . . .	+	+	Spuren	1,0
" . . . . .	Olgaquelle . . . . .	+	+	2,0	—
" . . . . .	Bergquelle . . . . .	+	+	2,4	?
" . . . . .	Römerquelle . . . . .	—	+	2,7	1,0
Berg . . . . .	Neuner . . . . .	+	+	1,39	—
" . . . . .	Inselquelle . . . . .	+	+	7,16	—
" . . . . .	Leuze . . . . .	+	+	5,9	—

In obestehender Tabelle habe ich zur Orientierung für Ferro- und Manganionen die Werte beigelegt, und es ist schon hieraus zu ersehen, daß der Zusammenhang der Benzidinreaktion mit diesen Ionen noch sehr problematisch ist. Erwähnen muß ich jedoch, daß die angegebenen Werte für Eisen und Mangan nicht von mir stammen, sondern Prospekten und älterer Literatur entnommen sind. Aber an deren Richtigkeit zu zweifeln, liegt vorläufig kein Grund vor. Wenn wir weiter die Berger Quellen, welche die Benzidinreaktion sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung geben, mit denen Teinach's vergleichen, die etwa gleich viel Eisen aufweisen, und sehen, daß in Teinach nur in einem einzigen Falle, und auch da nur in alkalischer Lösung, die Reaktion positiv ausfiel, so erkennt man sofort, daß die Verhältnisse hier noch sehr verwickelt sind. Nun gibt Madelung schon an, daß die Benzidinreaktion nicht ohne weiteres eintritt, daß stark saure oder stark alkalische Reaktion, zu starke oder zu schwache Salzkonzentration dieselbe verhindern oder unter Spaltung und teilweiser weiterer Oxydation zuerst mit gelblicher Farbe auftreten, dann dunkelbraun bis schwarz sich verfärben. Bei den von mir untersuchten Quellen glaube ich kaum, daß die Salzkonzentration eine so große Rolle spielt, denn ich konnte beobachten, daß ganz starke Quellen wie auch ganz schwache Quellen die Reaktion gaben, während solche, die dazwischen liegen, negativ ausfielen. Dagegen glaube ich, daß die  $p_H$ -Werte von großem Einfluß sind; daß z. B. starke Säuerlinge die Eisen-Benzidin-Reaktion nicht ohne weiteres geben, sondern erst nach Neutralisation mit Soda. Hierbei ist nun zu beachten, daß der nunmehrige positive Ausfall nicht ohne weiteres dem Mangan zugeschrieben werden darf, daß vielmehr auch das Eisen imstande ist, in alkalischer Lösung auch Benzidinblau zu bilden. In diesem Punkte ist der Mechanismus der Reaktion noch nicht genügend aufgeklärt, so daß sie heute noch nicht dazu dienen kann, in Mineralwässern Ferro- und Manganionen eindeutig nachzuweisen und auch nicht zur Beurteilung eines Mineralwassers herangezogen werden kann.

## II. Einwirkung der Mineralquellen auf die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd.

Die Verhältnisse liegen hier etwas klarer, insofern, als die Eisen- und Mangansalze zweifellos von ausschlaggebender Bedeutung sind, einerlei, in welcher Oxydationsstufe dieselben vorhanden sind. Hervorgehoben sei, daß es sich bei dieser Versuchsreihe nicht um die Aktivierung des Sauerstoffs, bzw. Peroxyds handelt, wie bei der Benzidinreaktion im vorhergehenden Abschnitt, oder wie bei der Oxydation der verschiedensten organischen Verbindungen, wie sie von Wieland und Francke<sup>\*)</sup> eingehend studiert wurde. Sind nämlich organische Substanzen zugegen, so treten, wie Wieland richtig betont,

intermediär komplexe Eisenverbindungen auf, zu deren Bildung das zweiwertige Eisen besonders befähigt ist, wodurch aber die Verhältnisse sich ganz anders gestalten. Hier in unserem Falle handelt es sich lediglich um den Zerfall des Wasserstoffsuperoxyds gemäß der Gleichung:



Dieser Zerfall tritt schon im gewöhnlichen destillierten Wasser ein und wird, wie ich im folgenden zeigen kann, durch die verschiedenen Mineralwässer beschleunigt.

Daß frisch geschöpft Mineralwasser kolloidales Ferrihydroxyd enthalte, wie Glénard glaubt, ist nicht ohne weiteres anzunehmen. Wohl wird sich auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd sofort solches bilden und seine katalytische Wirkung entfalten. Auf Grund meiner Beobachtungen bin ich ebenfalls der Überzeugung, daß gerade Ferrihydroxyd ein außerordentlich wirksamer Katalysator ist. Einen besonderen Reaktionsstoß des zweiwertigen Eisens konnte ich nicht feststellen, schon deshalb nicht, weil die Zeitintervalle zwischen den einzelnen Titrationen viel zu groß waren.

L. Grünhut und R. Fresenius haben auf Grund ihrer Erfahrungen einen Arbeitsgang angegeben, von dem ich der besonderen Verhältnisse halber abweichen mußte. Ich konnte die von ihnen vorgeschlagene Normaltemperatur nicht einhalten, habe vielmehr bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet. Es zeigte sich, daß auch so ganz brauchbare Vergleichsergebnisse erzielt werden konnten.

Wie aus den Tabellen und Kurven zu entnehmen ist, kann man die Mineralquellen in vier Gruppen aufteilen:

1. in solche, welche die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd stark beschleunigen,
2. in solche, welche die Zersetzung mäßig beschleunigen,
3. in solche, welche sich wie gewöhnliches Wasser verhalten, und
4. in solche, welche die Zersetzung hemmen.

Die Wässer in der ersten Gruppe enthalten alle Eisen oder Mangan und geben vorwiegend eine positive Benzidinreaktion, und man kann von vornherein die Behauptung aufstellen, daß eisen- und manganhaltige Wässer die Katalase stark beschleunigen. Den Einfluß verschiedener Eisensalzlösungen auf die Katalase habe ich studiert und gebe die erhaltenen Resultate später bekannt. Auch andere Salzlösungen habe ich untersucht, doch muß diese Untersuchung wiederholt werden. Zweifellos müssen Salzlösungen vorkommen, welche die Katalase hemmen und dann die Wirkung der Eisen- und Mangansalze überdecken oder gar ausgleichen. Bei manchen Quellen ist die Katalase erst langsam und setzt erst später, manchmal sprunghaft, ein. Namentlich konnte ich dies bei solchen Quellen beobachten, welche viel Kohlensäure enthalten. Es hat also nun den Anschein, daß sehr viel Kohlensäure die Katalase ebenfalls zu hemmen vermag und diese erst nach dem Entweichen der Kohlensäure normal verläuft.

Die in umstehenden Tabellen eingetragenen Werte stellen die bei der Titration verbrauchten ccm  $n_{10}$ -Kaliumpermanganatlösung dar. Da 1000 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub> 1,7 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entsprechen, so gibt 1 ccm KMnO<sub>4</sub> 1,7 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> an. Nun hatte ich 5 ccm 30%iges Perhydrol auf 1 l Mineralwasser bzw. Lösung gegeben, demnach sind 1,5 g Wasserstoffsuperoxyd in 1 l und 1,5 mg in 1 ccm, so daß die verbrauchten ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub> annähernd den wirklichen Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd wiedergeben, und eine Umrechnung erscheint somit nicht notwendig.

<sup>\*)</sup> Wieland u. Francke, *LIEBIGS ANN.* (1) 457, 1—70 [1927].

Zeit	Wildbader Thermalwasser	Liebenzell					Teinach					Teusser-Bad					Ingel- fingen	Jagstfeld	Mergentheim					Hoheneck- Badquelle	Bein- stein	Göppingen					Sebastians- weiler			
		Unteres Bad	Oberes Bad Hauseuell. I	Oberes Bad Hauseuell. II	Trinkquelle	Klein- Wildbad	Hirsch- quelle	Bachquelle	Dächleins- quelle	Tinten- quelle	Teusser- Sprudel	Badquelle	Garten- quelle	Berg- sprudel	Jungfer- brunnen	Schloß- brunnen			Badsole	Bohrloch Nr. 1	Bohrloch Nr. 3	Karls- quelle I	Karls- quelle II			Alberts- quelle	Wilhelms- quelle	Hauptstol- lenquelle	Heilquelle	Haupt- quelle I	Quelle II	Quelle III	Quelle IV	Staufen- brunnen
Anfang	4,80	5,05	5,25	5,00	5,10	4,95	5,10	4,40	5,20	5,00	5,80	5,60	5,05	5,15	4,90	4,90	4,90	5,50	5,10	4,50	4,85	5,00	4,80	3,90	4,45	4,70	4,90	5,20	4,95	5,10	5,10	5,00	5,75	4,55
1. Tag	4,80	4,90	4,80	4,80	4,85	4,55	4,85	1,40	5,05	4,35	5,30	5,40	4,70	5,00	4,85	1,15	1,05	0,95	0,20	2,25	2,05	0,70	3,75	1,75	3,00	3,10	3,90	4,70	4,60	4,80	2,20	4,35	4,90	3,75
2. Tag	4,50	3,85	4,15	4,60	4,45	4,30	4,70	0,55	4,70	3,90	5,00	5,10	4,20	4,80	4,80	0,70	0,80	0,20	0,05	1,30	1,35	0,35	3,10	1,40	2,30	2,35	3,45	4,65	4,60	4,70	2,15	3,50	4,20	2,50
3. Tag	4,45	3,50	3,80	4,50	4,20	4,30	4,40	0,30	4,20	3,55	4,90	4,70	3,90	4,80	4,05	0,55	0,60	0,10	—	1,05	1,05	0,20	2,75	1,10	2,05	2,10	2,35	4,45	4,60	4,50	0,25	2,15	3,80	1,75
4. Tag	4,40	3,30	3,60	4,50	3,90	4,30	4,05	0,20	4,20	2,90	4,85	4,70	3,50	4,70	2,40	0,40	0,45	0,05	—	0,90	0,85	0,20	2,30	1,00	1,80	1,90	2,30	4,35	4,55	4,35	0,25	1,70	3,40	1,20
5. Tag	4,40	3,05	3,35	4,50	3,80	4,25	3,45	0,15	3,80	2,50	4,80	4,70	3,10	4,70	2,20	0,30	0,10	—	—	0,80	0,75	0,20	2,25	0,85	1,70	1,60	0,60	4,05	4,40	3,90	0,20	1,50	3,00	1,10
6. Tag	4,40	2,85	3,20	4,30	3,70	4,20	3,10	0,10	3,55	1,90	4,70	4,70	2,90	4,60	1,90	0,25	0,40	—	—	0,70	0,65	0,20	2,10	0,80	1,45	1,30	0,55	3,95	4,30	3,65	0,20	1,35	2,80	0,90
7. Tag	4,40	2,70	3,10	4,25	3,55	4,10	2,40	0,05	3,05	1,50	4,60	4,60	2,70	4,50	1,60	0,25	0,40	—	—	0,65	0,60	0,20	2,05	0,70	1,35	1,25	0,35	3,15	4,15	3,40	0,15	1,25	2,50	0,80
8. Tag	4,40	2,55	3,00	4,25	3,40	4,05	1,80	—	2,70	1,25	4,40	4,35	2,60	4,30	1,45	0,25	0,35	—	—	0,60	0,55	0,20	1,90	0,60	1,15	0,95	0,25	2,95	4,15	3,05	0,15	1,15	2,30	0,70
9. Tag	4,30	2,50	2,90	4,00	3,25	4,05	1,20	—	2,30	0,95	4,40	4,30	2,40	4,30	1,40	0,15	0,35	—	—	0,60	0,55	0,10	1,80	0,55	1,15	0,95	0,20	2,60	4,10	2,70	0,15	1,00	2,20	0,65
10. Tag	4,20	2,20	2,80	3,90	3,15	4,00	0,80	—	1,95	0,90	4,30	4,20	2,30	4,30	1,20	0,15	0,35	—	—	0,50	0,45	0,10	1,60	0,45	0,95	0,80	0,15	2,40	4,05	2,05	0,15	0,80	2,10	0,60
B.Reakt.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Zeit	Boller Schwefelquelle	Überkingen				Ditzen- bach		Obernauer Löwensprudel	Niedernau					Cannstatt					Stuttgart-Berg					Imnau									
		Haupt- quelle I	Rad- quelle	Helfenstein- Quelle	St. Vinzenz- Quelle	Ludowika- quelle	Stahl- quelle		Schwefel- quelle	Olga- quelle	Berg- quelle	Römer- quelle	Wilhelms- brunnen	Schiffmanns- brunnen	Sauer- brunnen	Sulzbach	Veitels- brunnen	Leuze- sprudel	Inselquelle	Neuner Urquell	Schwefel- brunnen	Fürsten- quelle	Apollo- sprudel	Kais.-Wilh.- Quelle I	Kais.-Wilh.- Quelle II	St.-Anna- Quelle	Casper- quelle I	Casper- quelle II	Casper- quelle III	Casper- quelle IV	Casper- quelle V		
Anfang	4,80	5,35	5,50	5,00	5,60	5,60	4,60	5,40	5,15	5,05	5,05	5,25	5,05	5,20	4,90	4,95	4,70	4,30	5,10	4,40	5,15	5,70	5,20	4,65	5,20	5,40	5,20	5,10	5,00	5,10	5,60		
1. Tag	3,80	0,40	2,00	1,60	5,60	5,10	4,50	4,55	2,50	2,60	2,60	4,40	2,50	2,50	1,80	2,85	1,75	2,50	2,20	2,60	3,10	0,90	4,60	4,50	4,70	1,30	1,25	1,45	1,80	2,10	2,50		
2. Tag	3,10	0,35	1,50	1,00	5,60	4,85	3,60	3,45	1,35	1,60	1,75	3,75	1,85	1,90	1,15	1,60	1,10	1,75	1,50	1,90	1,30	0,30	3,30	3,90	3,40	0,70	0,60	0,75	1,05	1,55	0,85		
3. Tag	2,80	0,25	1,20	0,60	5,60	4,80	2,90	3,10	1,10	1,20	1,30	3,15	1,50	1,60	0,85	1,25	0,85	1,20	1,00	1,45	0,60	0,20	2,15	3,55	2,00	0,60	0,55	0,70	0,95	1,00	0,80		
4. Tag	2,40	0,20	0,95	0,50	5,60	4,70	2,50	3,00	0,90	1,10	1,25	2,95	1,30	1,40	0,70	0,90	0,70	1,00	0,80	1,20	0,45	0,20	2,05	3,45	1,95	0,55	0,45	0,60	0,85	0,80	0,65		
5. Tag	2,05	0,20	0,85	0,45	5,55	4,50	1,90	2,50	0,60	1,00	1,00	2,60	1,00	1,10	0,50	0,70	0,55	0,80	0,70	1,00	0,35	0,15	1,55	3,35	1,80	0,45	0,40	0,50	0,80	0,70	0,60		
6. Tag	2,00	0,20	0,70	0,35	5,45	4,35	1,10	2,30	0,40	0,90	0,70	1,60	1,00	1,05	0,50	0,70	0,50	0,75	0,85	0,90	0,30	0,15	1,40	3,30	1,80	0,40	0,40	0,45	0,70	0,65	0,60		
7. Tag	1,75	0,20	0,60	0,30	5,45	4,30	0,75	2,00	0,40	0,70	0,55	1,20	0,90	0,95	0,50	0,55	0,50	0,70	0,60	0,80	0,30	0,15	1,35	3,10	1,50	0,35	0,30	0,40	0,60	0,40	0,40		
8. Tag	1,75	0,20	0,50	0,25	5,45	4,15	0,50	1,50	0,35	0,65	0,50	1,10	0,80	0,85	0,40	0,50	0,45	0,65	0,55	0,75	0,30	0,15	0,40	2,80	1,25	0,30	0,25	0,35	0,50	0,40	0,30		
9. Tag	1,75	0,15	0,40	0,20	5,45	4,15	0,45	1,10	0,30	0,60	0,45	0,85	0,75	0,85	0,35	0,50	0,40	0,60	0,50	0,70	0,25	0,15	0,25	2,60	1,05	0,30	0,20	0,30	0,45	0,25	0,25		
10. Tag	1,55	0,15	0,35	0,20	5,40	4,10	0,45	1,05	0,20	0,50	0,30	0,60	0,75	0,60	0,35	0,50	0,35	0,80	0,45	0,65	0,25	0,15	0,10	2,45	0,95	0,25	0,20	0,25	0,40	0,20	0,20		
B.Reakt.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Bei den Mineralwässern ist am Schlusse noch angegeben, wie die Benzidinreaktion ausfiel, wobei das erste Zeichen für das natürliche Wasser, also für saure Reaktion, das zweite für die alkalische gilt.

Zu der ersten Gruppe, mit starker Katalase, gehören folgende Quellen:

Teinach: Bachquelle;  
Ingelfingen: Schloßbrunnen und Badquelle;  
Jagstfeld: Bohrloch I und III.  
Mergentheim: Karlsquelle II und Albertsquelle;  
Bad Hoheneck: Badquelle;  
Überkingen: Hauptquelle I, Badquelle und Helfenstein-  
quelle;  
Imnau: Fürstenquelle, St. Annaquelle und sämtliche fünf  
Casperquellen;  
Cannstatt: Sauerbrunnen in der Eisenbahnstraße u. Veils-  
brunnen.

Zu der zweiten Gruppe mit mäßiger Katalase:

Mergentheim: Karlsquelle I.  
Beinstein: Hauptstollenquelle und Heilquelle;  
Göppingen: Staufbrunnen;  
Niedernau: Schwefelquelle, Olgaquelle und Bergquelle;  
Cannstatt: Wilhelmsbrunnen, Schiffmannsbrunnen u. Sulzbach;  
Berg: Leuze, Neuner, Inselquelle und Schwefelbrunnen.

Schwache Katalase zeigen folgende Quellen:

Mergentheim: Wilhelmsbrunnen;  
Göppingen: Hauptquelle I;  
Sebastiansweiler: Hungergrabenquelle und Trinkquelle;  
Boll: Badquelle;

Liebenzell: sämtliche fünf Thermalquellen;  
Teinach: Hirschquelle und Tintenquelle;  
Obernau: Löwensprudel;  
Niedernau: Stahlquelle und Römerquelle;  
Imnau: Kaiser-Wilhelms-Quelle II, Apollosprudel.

Quellen, bei denen die Katalase gehemmt zu sein scheint, sind:

Wildbad: Thermalquellen;  
Teinach: Dächleinsquelle;  
Göppingen: Quelle II, Quelle III, Quelle IV der Heilanstalt;  
Sebastiansweiler: Badquelle;  
Ditzenbach: St. Vinzensquelle und Ludowikaquelle;  
Imnau: Kaiser-Wilhelms-Quelle I.

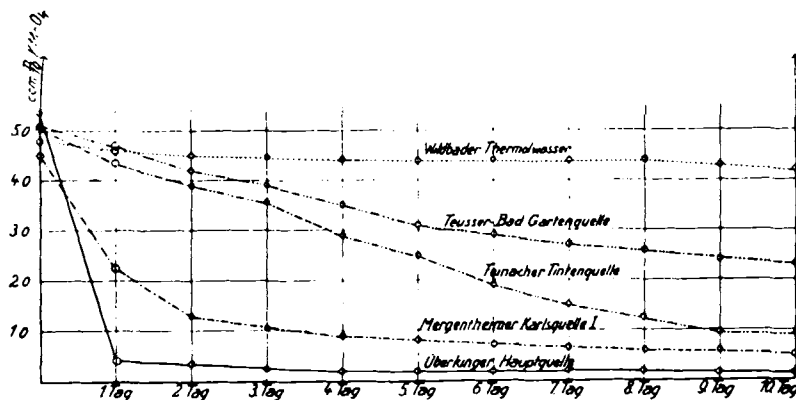
Auffallenderweise finden sich in der ersten Gruppe alle Quellen vereinigt, welche vorwiegend zu Trinkkuren und als Tafelwässer verwendet werden, während in der letzten Gruppe unsere besten Badquellen beieinander sind. Die Quellen der ersten Gruppe haben als Träger ihrer katalytischen Wirkung in erster Linie Eisen- oder Mangansalze aufzuweisen. Inwiefern auch andere Salze hierbei in Frage kommen, soll, wie schon erwähnt, noch untersucht werden.

Die hemmende Wirkung auf die Katalase in den Quellen der letzteren (Bädern), möchte ich mit Vorbehalt einstweilen gewissen Kolloiden zuschreiben, von denen die Kieselsäure die wichtigste Rolle spielen dürfte; auch diese Erscheinung bedarf einer eingehenden Bearbeitung. Im allgemeinen scheint der Verlauf der Kurven

mehr oder weniger dem Exponentialgesetz zu folgen, entsprechend einer echten Katalase, doch gibt es einige Quellen, bei denen der Verlauf der Katalase sehr unregelmäßig, ruckweise verläuft. Solche Quellen sind:

Teusserbad: Bergsprudel und Jungfernbrunnen;  
Göppingen: Hauptquelle I und Staufenbrunnen;  
Niedernau: Römerquelle;  
Imnau: Apollsprudel und Kaiser-Wilhelms-Quelle I.

Von künstlich hergestellten Salzlösungen zeigten die mit Kochsalz und Ferroammonsulfat einen ähnlichen anormalen Verlauf. Da es wegen Raummangels nicht



angeht, sämtliche Kurvenbilder der untersuchten Quellen wiederzugeben, so begnüge ich mich mit der Darstellung von je einem Vertreter der vier Gruppen.

### III. Die zymostenische Wirkung der Mineralwässer.

Mougeot hat eine Methode bekanntgegeben, welche es gestatten soll, die Einwirkung der Mineralwässer auf die Verzuckerung von Stärke meßbar zu verfolgen. Als Ferment benützt er Speichel, den er zusammen mit einigen Kubikzentimetern Mineralwässer auf Stärke einwirken läßt. Gleichzeitig macht er stets Parallelversuche mit destilliertem Wasser. Den jeweils gebildeten Zucker bestimmt er durch Fällung mit überschüssiger Fehlingscher Lösung und Titrieren des überschüssigen Kupfersalzes mit Thiosulfat. Meine Beobachtungen führten mich dazu, von dieser Methode wesentlich abzuweichen. Die geringen Mengen Mineralwasser und die kurze Einwirkungsdauer desselben, zusammen mit dem Ferment, auf eine Stärkelösung geben von vornherein schwankende Resultate, die keine brauchbaren Unterlagen zur Beurteilung der fermentfördernden Eigenschaft der Mineralwässer geben können. Schon die Anwendung von Speichel als Ferment kann zu Differenzen Anlaß geben, da die Konzentration wohl schwerlich genau eingehalten werden kann. Ich habe daher zunächst mit Maltoferment gearbeitet, von dem ich eine bestimmte Gewichtsmenge in Wasser gelöst und dann jeweils eine abgemessene Menge zum Mineralwasser und zur Stärke gegeben habe. Die Unbrauchbarkeit dieses Ferments ergab sich durch die Tatsache, daß das Maltoferment von vornherein Zucker enthielt und dann bald in Gärung überging. Sehr bewährt hat sich dagegen die Anwendung von Pankreontabletten, welche stets eine genaue Dosierung zuließ, und, da es in fester Form war, als handlich und für die Untersuchungen an Ort und Stelle sich als sehr bequem erwies. Weiter ist die angegebene Bestimmung des Zuckers bzw. des Kupfers mittels Titration sehr schwierig auszuführen, was von vornherein eine gewisse Unsicherheit bedingte. Für die zu erwartende geringe Menge Zucker glaubte ich, daß die Bangsche Methode die geeignete wäre, und ich habe sie sowohl in Originalform als auch nach einer Modifikation ange-

wandt. Aber auch mit dieser konnte ich keine befriedigenden Resultate erhalten.

Auch auf die Anwendung eines Brutschranks, wie überhaupt auf die Einhaltung einer bestimmten Normaltemperatur mußte ich bei meiner Reise von einem Ort zum andern verzichten, so daß ich, wie gesagt, eine ganz anders geartete Untersuchungsmethode zur Anwendung brachte.

Unter der Voraussetzung, daß die zymostenische Wirkung der Wässer auch in größeren Quantitäten sowie bei gewöhnlicher Temperatur zur Geltung kommen muß, wenn überhaupt eine solche vorhanden ist, habe ich die Versuche wie folgt ausgeführt:

In einem Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt wurden 2 g Weizenstärke mit 20 ccm destilliertem Wasser durch Erhitzen verkleistert, dann wurden an Ort und Stelle 100 ccm Mineralwasser, 2 Tabletten zu 0,5 g Pankreon zugegeben und 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen. Hierauf pipettierte man 5 ccm der erhaltenen Zuckerlösung in ein kleines Erlenmeyerkölbchen (50 ccm) ab, versetzte diese mit je 5 ccm Fehling'scher Lösung I und II und kochte 4 Minuten lang. Das ausgeschiedene rote Cuprooxyd wurde abfiltriert, teils durch gehärtete Filter, teils durch Absaugen auf Glasfilter, und die überschüssige Kupfersalzlösung ins Laboratorium geschickt, wo das Kupfer elektrolytisch bestimmt wurde. Selbstverständlich wurde vorher der Kupfergehalt der Fehling'schen Lösung auf demselben Wege bestimmt. Die so erhaltenen Werte für Kupfer wurden auf Maltose umgerechnet und in folgender Tabelle zusammengestellt:

Lauf. Nr.	Ort	Nähere Bezeichnung der Quelle	mg Maltose in 1 ccm der erh. Zuckerlag.
1	Wildbad	Thermalwasser	7,5
2	Liebenzell	Unteres Bad	8,9
3	"	Oberes Bad, Quelle I	8,4
4	"	" " II	8,9
5	"	Trinkquelle	7,3
6	"	Klein-Wildbad	4,9
7	Teinach	Hirschquelle	3,7; 0,5*)
8	"	Bachquelle	4,7; 5,0
9	"	Dächleinsquelle	6,6; 1,6*)
10	"	Tintenquelle	5,5; 5,0
11	Ingelfingen	Schloßbrunnen	9,7
12	"	Solbadquelle	9,7
13	Teusserbad	Sprudelquelle	8,7; 8,5
14	"	Jungfernbrunnen	4,4
15	"	Bergsprudelquelle	7,0; 5,6
16	"	Badquelle	8,8; 7,1
17	"	Gartenquelle	6,3
18	Mergentheim	Karlsquelle I	8,3
19	"	Karlsquelle II	3,0
20	"	Albertsquelle	7,2
21	"	Wilhelmsquelle	3,0
22	Hoheneck	Badquelle	5,7
23	Beinstein	Hauptstollenquelle	7,6
24	"	Heilquelle	5,5
25	Göppingen	Hauptquelle I der Heilanstalt	3,3
26	"	Quelle II der Heilanstalt	0,0*)
27	"	" III " "	3,3
28	"	" IV " "	0,0*)
29	"	Staufenbrunnen	3,9
30	Überkingen	Hauptquelle I	25,6
31	"	Badquelle	18,2
32	"	Helfensteinerquelle	26,5
33	Boll	Badquelle	21,6
34	"	Dieselbe, 14 Tage alt	5,2; 6,5
35	Ditzenbach	St. Vinzenzquelle	16,5
36	"	Ludowikaquelle	19,5

\*) Die mit Stern versehenen Zahlen sind unsicher. Der Fehler dürfte auf Versuchsfehler (mangelhafte Filtration) zurückzuführen sein.

Lauf. Nr.	Ort	Nähere Bezeichnung der Quelle	mg Maltose in 1 ccm der erh. Zuckerlsg.
37	Canstatt	Veielsbrunnen	2,6
38	"	Sauerbrunnen i d. Eisen- bahnstraße	3,7
39	"	Schiffmannsbrunnen	3,0; 4,2
40	"	Sulzbach	3,1
41	"	Wilhelmsbrunnen	2,9; 4,0
42	Berg	Leuze (Sprudel)	5,6; 4,2
43	"	Neuner (Urquelle)	4,4; 4,0
44	"	Inselquelle	5,5; 3,5
45	"	Schwefelquelle in den Anlagen	3,9; 2,7
46	Imnau	Apollosprudel	15,5
47	"	Kaiser-Wilhelms-Quelle I	15,8
48	"	" II	16,7
49	"	Kasperquelle I	19,5
50	"	" II	15,2
51	"	" III	18,8
52	"	" IV	7,9
53	"	" V	22,0
54	"	Fürstenquelle	15,3
55	"	St. Annaquelle	15,8
56	Niedernau	Stahl(haus)quelle	11,7
57	"	Bergquelle	12,0
58	"	Olgaquelle	11,4
59	"	Schwefel(Rasen)quelle	17,3
60	"	Römerquelle	10,4
61	Obernau	Löwensprudel	16,1
62	Sebastiansweiler	Hungergrabenquelle	12,6
63	"	Obere Jaggyquelle	11,8
64	"	Untere Jaggyquelle	13,0
65	"	Badquelle	12,7
66	"	Trinkquelle	13,2
67	"	Authenriethquelle	12,0

Auffallend ist, daß sämtliche Quellen, welche in das Gebiet der Alb gehören, eine deutliche fermentfördernde Wirkung ausüben, während alle andern sich wie Leitungswasser oder gar wie destilliertes Wasser verhalten. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann man ohne weiteres nicht angeben. Diese Versuche müssen zunächst an einzelnen Quellen, deren chemische Zusammensetzung genau bekannt ist, wiederholt und mit künstlich hergestellten Salzlösungen verglichen werden. Erst dann wird man entscheiden können, ob die Ursache dieser Erscheinung lokaler Natur, oder ob sie von der Anwesenheit bestimmter Salze abhängig ist. Es lag nicht in meiner Absicht, exakte Unterlagen für eine Hypothese zu beschaffen, sondern lediglich die Methode daraufhin zu prüfen, ob sie überhaupt zur Charakterisierung der Mineralquellen herangezogen werden kann. Bis jetzt hat sie ganz brauchbare Ergebnisse geliefert und erscheint mir nach weiterer Durcharbeitung geeignet zu sein.

Es seien noch Versuche angeführt, welche zum Vergleich mit Leitungswasser und destilliertem Wasser angestellt wurden, und die gleichzeitig die Abhängigkeit der Resultate vom Zusatz des Ferments ergeben sollen.

a) 6mal 100 ccm Leitungswasser wurden mit dem üblichen Stärkekleister in wechselnden Mengen Pankreon (diesmal nicht in Tablettenform, sondern als loses Pulver) versetzt. Die Resultate sind folgende:

Probe 1 mit 0,2 g Pankreon lief.	5,10 mg Maltose pro 1 ccm Z.-Lsg.
" 2 " 0,2 " "	5,18 " " " 1 " "
" 3 " 0,4 " "	5,80 " " " 1 " "
" 4 " 0,4 " "	6,08 " " " 1 " "
" 5 " 0,6 " "	4,84 " " " 1 " "
" 6 " 0,6 " "	4,76 " " " 1 " "

b) 3mal 100 ccm destilliertes Wasser ergaben unter denselben Versuchsbedingungen folgende Resultate:

Probe 1 mit 1 Tablette = 0,25 g Pankreon liefern	2,56 mg Maltose pro 1 ccm
" 2 " 2 " = 0,50 " "	3,96 " " " 1 " "
" 3 " 3 " = 0,75 " "	3,00 " " " 1 " "

Am auffallendsten ist zunächst der Unterschied zwischen Leitungs- und destilliertem Wasser. Leitungswasser von Stuttgart gibt mithin doppelt soviel Zucker als destilliertes, und es scheint, daß der Salzgehalt bzw. Kalkgehalt eine gewisse Rolle spielt. Die Verhältnisse können m. E. so liegen, daß eine Steigerung der fermentfördernden Wirkung mit zunehmendem Salzgehalt parallel geht, bis zu einer bestimmten Konzentration, bei deren Überschreitung eine Vergiftung einzutreten scheint. Interessante Fingerzeige würde eine Gegenüberstellung obiger Resultate mit dem Gesamtsalzgehalt bzw. Kalkgehalt ergeben, da sie mir aber nicht bekannt sind, mußte ich dies auf spätere Gelegenheit verschieben und werde bei der Einzeluntersuchung der Quellen darauf zurückkommen.

Unter Nr. 34 ist das Ergebnis von einem Schwefelwasser aus Boll angeführt, das 14 Tage gestanden hatte und eine merkbare Einbuße der katalytischen Wirkung aufweist. Allerdings muß bemerkt werden, daß die Probenahme nicht gleichzeitig mit der vom Versuch 33 ausgeführt wurde, sondern erst viel später, und der Unterschied auf eine Schwankung des Mineralgehalts überhaupt zurückzuführen wäre. Ich habe deshalb auch das Wildbader Thermalwasser daraufhin geprüft, ob es solche Alterungserscheinungen aufweisen kann. Es wurden wieder 4×100 ccm frisches Thermalwasser mit 2 g verkleisterter Stärke und 0,5 g Pankreon angesetzt, und diese ergaben: 5,6 mg, 5,1 mg, 6,5 mg und 5,9 mg Maltose pro 1 ccm der gebildeten Zuckerlösung nach dreistündigem Stehen. Andererseits ergaben 4×100 ccm vier Tage altes Thermalwasser unter den gleichen Bedingungen: 7,8 mg, 8,0 mg, 7,2 mg und 7,9 mg Maltose pro 1 ccm der gebildeten Zuckerlösung. Wir haben hier an Stelle einer Abnahme eine Zunahme des Zuckers zu verzeichnen, und das Stehen des Wassers scheint eher günstig zu wirken, jedoch ist der Unterschied so gering, daß er im Bereich der Versuchsfehler liegen kann und noch keine Schlüsse auf die Alterungserscheinungen gemacht werden können. Zum Schluß soll noch erwähnt werden, daß ein längeres Stehen als drei Stunden, wenigstens beim Thermalwasser, von keiner Bedeutung ist. Zwei mit vier Tage altem Wasser angestellten Versuche, welche über Nacht, also mindestens 16 Stunden gestanden haben, ergaben 8,7 bzw. 6,5 mg Maltose. Das Thermalwasser ist allerdings für derartige Feststellungen nicht besonders geeignet, da es sich vom Leitungswasser in seiner Wirkung auf das Ferment nicht besonders unterscheidet.

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß wir eigentlich noch keine chemische oder biochemische Methode besitzen, die es gestatten würde, die besondere „Aktivität“ der Mineralquellen, welche bei längerem Stehen verlorengehen soll, einwandfrei nachzuweisen; die hier besprochenen Methoden ergeben vielmehr, daß ihr mehr oder weniger hoher Salzgehalt für ihre katalytischen Wirkungen ausschlaggebend ist. Vielleicht ist es überhaupt nicht angebracht, von Alterungserscheinungen der Mineralwässer zu sprechen, sondern die Tatsache, daß z. B. Trinkkuren an Ort und Stelle wirksamer sind als der Genuß von Versandwässern zu Hause, ist darauf zurückzuführen, daß in diesen letzteren Umsetzungen eingetreten sind, die auf einfacher Oxydation, Verlust an Kohlensäure und Radiumemanation, auf Zersetzung von gewissen Salzen, insbesondere von Sulfaten, durch mangelhaften oder überhaupt ungeeigneten Verschuß der Flaschen beruhen. So hat auch A. Simon einwandfrei feststellen können, daß gewisse Stahlwässer bei fachgemäßer Behandlung beim Abfüllen die positive Benzidinreaktion noch nach Jahren zeigten, während



andere, die nicht mit der nötigen Sorgfalt behandelt wurden, die Fähigkeit, Benzidinblau zu bilden, bald einbüßen. Nur die Radioaktivität dürfte hier eine Ausnahme machen, denn diese wird stets nach einiger Zeit verklingen, wenn nicht radioaktive Salze im Wasser gelöst sind. Mit dieser Radioaktivität wird von manchen Quellenverwaltungen bei der Reklame Unfug getrieben; man sollte darauf dringen, daß nur diejenigen Quellen als radioaktiv bezeichnet werden dürfen, welche radioaktive Salze enthalten.

Bei der Ausführung dieser Untersuchungen bin ich in dankenswerter Weise von der Bauabteilung des württem-

bergischen Finanzministeriums durch Bewilligung erheblicher Geldmittel unterstützt worden, und es ist mir eine angenehme Pflicht, auch hier an dieser Stelle der Bauabteilung, insbesondere dem Präsidenten, Herrn Dr. med. h. c. Kuhn, meinen Dank auszusprechen. Auch Herrn Medizinalrat Dr. Schöber in Wildbad, welchem ich viele Anregungen zu verdanken habe, bin ich zu großem Dank verpflichtet. Nicht zuletzt gebührt auch Dank und Anerkennung den verschiedensten Badverwaltungen und Behörden, welche mir bei meinen Untersuchungen weitest gehendes Entgegenkommen gezeigt haben. [A. 42.]

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Mikromethode zur Bestimmung des Stickstoffgehalts von Nitrocellulose. Fraktionierung von Nitrocellulose durch Diffusion.

Von Dr. D. KRÜGER.

Technische Hochschule, Charlottenburg, Technisch-chemisches Institut.

(Eingeg. 20. März 1928.)

Im Verlauf anderer Untersuchungen kam es dem Verfasser darauf an, den Stickstoffgehalt von Nitrocellulose an sehr kleinen Materialmengen zu bestimmen. Es war daher notwendig, eine der bekannten Methoden (Nitrometermethode, Methode von Schloesing-Schultze-Tiemann, Nitronmethode, Bestimmung als  $\text{NH}_3$ ) als Mikromethode umzugestalten. Es lag nahe, die letztgenannte Methode heranzuziehen, da die Destillationsapparatur mit geringen Abänderungen von der üblichen Mikrokjeldahlbestimmung (vgl. F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse) übernommen werden könnte.

Die Bestimmung gliedert sich in folgende Teile:

1. Verseifung der Nitrocellulose.
2. Reduktion des Nitratstickstoffs zu  $\text{NH}_3$ .
3. Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation und Titration.

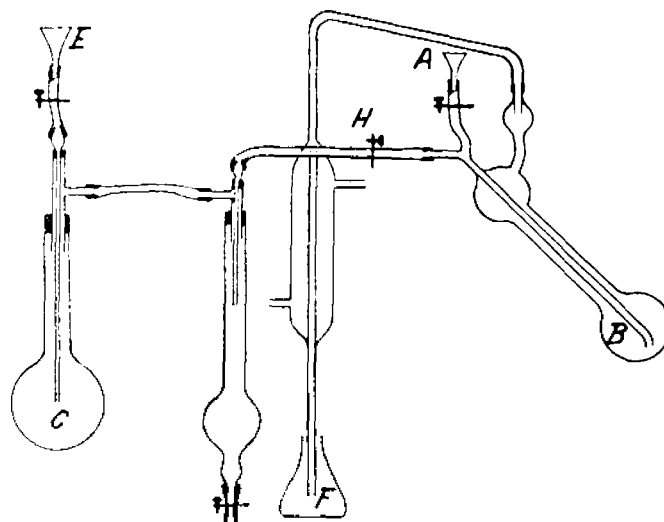
Nach einer Reihe von Vorversuchen erwies sich folgendes Verfahren als geeignet<sup>1)</sup>: 5–10 mg (Mikrowage) Nitrocellulose werden in einem 50 ccm Erlenmeierkölbchen mit etwas Alkohol befeuchtet, 5 ccm 30%ige Natronlauge und 0,5 ccm 30%iges Wasserstoffsperoxyd zugefügt und ein kleines Trichterchen aufgesetzt. Dann erhitzt man in einem Wasserbad von 50–60° unter gelegentlichem Umschütteln so lange, bis die Nitrocellulose vollständig gelöst ist und die Gasentwicklung aufgehört hat.

In die Vorlage F (vgl. nebenstehende Abb.) aus Jenaer Glas gibt man 10 ccm  $\frac{1}{10}$ -n-Salzsäure und klemmt sie so ein, daß das Ende des Kühlrohrs in die Flüssigkeit eben eintaucht. Nach dem Erkalten des Kölbchens wird dieser durch das Trichterchen A in den Destillationskolben B überführt, das Kölbchen und der auf dieses aufgesetzte Trichter mehrmals mit wenig Wasser gut ausgespült, durch den Trichter A 10 ccm 30%ige Natronlauge zugegeben, etwas Wasser nachgegossen, darauf 0,25 g feingepulverte Devarda'sche Legierung mit etwas Wasser in den Destillationskolben gespült und sofort durch Herabsenken von Trichter A luftdicht abgeschlossen; dabei ist die Verbindung mit dem Wasserdampfentwickler C durch den Quetschhahn H unterbrochen, und der Dampfentwickler wird bei hoch-

gestelltem Trichterchen E langsam angeheizt. Wenn die lebhaft Wasserstoffentwicklung im Destillationskolben fast zum Stillstand gekommen ist und das Wasser in C siedet, wird die Verbindung bei H hergestellt und das gebildete Ammoniak in 15 Minuten im Dampfstrom überdestilliert, wobei man B mit kleiner Flamme erhitzt. Dann wird F so weit gesenkt, daß das Kühlrohr etwa 1 cm über dem Flüssigkeitsniveau endet, noch 5 Minuten nachdestilliert und der Inhalt der Vorlage in Gegenwart von Methylrot mit  $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge zurücktitriert.  $\text{mg N} = \text{verbrauchte ccm} \times 0,2$ . Bezüglich der üblichen, bei der Destillation kleiner Ammoniakmengen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln vgl. F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse.

Belege:			
Einwage (mg)	ccm $\frac{1}{10}$ -n-NaOH	% N	% N (Nitrometermethode)
4,90	2,930	11,95	11,81
9,40	6,050	12,9	12,8
5,40	2,669	9,87	9,80

Überschichtet man in einem zylindrischen Gefäß, das in einem erschütterungsfreien, thermokonstanten



Destillationsapparatur zur Mikro-Ammoniak-Bestimmung. C = 300 ccm Kjeldahl-Kolben. Inhalt von B = 100 ccm. C und B werden durch Herablassen der mit einem Quetschhahn beschwerten Trichterchen E und A luftdicht abgeschlossen.

<sup>1)</sup> Vgl. die Mikromethode von Koehler, Marquayrol u. Jovinet, Ann. Chim. analyt. appl. 18, 45 [1918]. H. Lührig (Pharmaz. Zentralhalle 62, 437 [1921]) hat nach der Methode von Ulich bei Salpeter mit Mikromengen gearbeitet.