

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Untersuchung von Mooren für balneologische Zwecke.

Von K. STOCKFISCH und W. BENADE.

Preußische Geologische Landesanstalt, Berlin.

(Eingeg. 9. April 1929.)

1. Allgemeines. — 2. Probenahme und Vorbereitung. — 3. Allgemeine Zusammensetzung. — 4. Anorganische Bestandteile. — 5. Organische Bestandteile. — 6. Physikalische Untersuchungen. — 7. Einige Probleme. — 8. Zusammenfassung.

#### 1. Allgemeines und Gegenstand der Arbeit.

Der Mangel einer einheitlichen Arbeitsweise zur Untersuchung von Mooren für balneologische Zwecke gab der Zentralstelle für Balneologie die Veranlassung, eine Moorforschungskommission ins Leben zu rufen<sup>1)</sup>, die sich aus Mitgliedern der verschiedenen für die umfassende Untersuchung in Frage kommenden Disziplinen zusammensetzt. Zur genauen Kenntnis eines Moores sind Untersuchungen in geologischer, botanischer, biologischer und chemisch-physikalischer Richtung notwendig. Damit ist in großen Zügen das Arbeitsprogramm gegeben. Über den gegenwärtigen Stand der medizinischen Untersuchungen über die Heilwirkung der Moore berichtet H. Schade<sup>2)</sup>, dessen Ausführungen von ganz besonderem Interesse sind, weil die Zusammenhänge mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Moore eingehend erörtert werden: Von den physikalischen Konstanten ist neben dem spezifischen Gewicht und der inneren Reibung das thermische Verhalten (Wärmekapazität, Strahlung, Leitung + Konvektion) von Bedeutung. Von den chemischen Eigenschaften sind Reaktion, antibakterielle und adstringierende Wirkung (Aluminiumsalze, lösliche Eisenverbindungen und freie Humussäuren) zu nennen. Auf kolloidchemischem Gebiet ist die thermo-isolatorische Kolloidwirkung und Adsorptionswirkung zu studieren. Über letztere liegen für den speziellen Zweck Untersuchungen von Schade und Kähler<sup>3)</sup> vor, die (vorläufig an einem Moor) die Adsorption von stark und schwach dissoziierten Stoffen prüften.

Im Einvernehmen mit der Moorforschungskommission wurde von uns eine Reihe von Mooren chemisch und teils physikalisch untersucht. Über die Arbeitsweise, Ergebnisse und einige noch offenstehende Fragen soll hier berichtet werden.

Vorschläge und Anregungen für die chemischen Untersuchungen wurden von A. Böhm<sup>4)</sup> gegeben, der auch die Arbeiten einleitete, die nach seinem Ableben von uns weitergeführt worden sind.

#### 2. Probenahme und Vorbereitung der Proben.

Bei den zur Untersuchung kommenden Proben unterscheiden wir drei Gruppen: 1. Das Moor auf seiner natürlichen Lagerstätte, 2. die für Badezwecke bestimmte Moormasse, die zur Verwitterung aufgestapelt und meist durch Siebe und Moormühle gegangen ist, 3. der Moorbrei, der mit Wasser oder durch Solezusätze auf die Konsistenz gebracht ist, wie er zu Bädern direkt verwandt wird.

Die Probenahme zu 1 und 2 hat an möglichst vielen Stellen zu erfolgen; die Einzelproben werden gut durchgemischt und

naturfeucht in gut schließende Gläser eingefüllt, so daß möglichst kein Luftraum bleibt. Die Proben zu 1 werden dann im Laboratorium auf gröbere Bestandteile durchgesehen und zur möglichsten Durchmischung durch einen sogenannten Fleischwolf getrieben. Da zu den einzelnen Untersuchungen meist relativ geringe Mengen zur Verwendung kommen, ist möglichst Gleichmäßigkeit der Probe Bedingung, und um diese zu erreichen, fanden wir bisher keinen anderen Weg. Bei einer Siebung, wie sie in der Bodenkunde üblich ist, die bei sehr faserigen Mooren (wenig zersetzten Hochmooren) kaum möglich ist, besteht die Schwierigkeit, daß das Verhältnis von organischer zu anorganischer Substanz derart verändert wird, daß der gesiebte Anteil mit dem ursprünglichen Moor gar keine Ähnlichkeit mehr hat, was die Zusammensetzung anbetrifft.

Die chemische Untersuchung erstreckt sich auf:

#### 3. Die Feststellung der allgemeinen Zusammensetzung,

und zwar auf Wassergehalt, Sand, Reinasche und organische Substanz.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes gab die von Tacke<sup>5)</sup> gegebene Vorschrift des Trocknens bei 105° und Erkaltenlassen der Substanz im Exsikkator in luftdicht verschließbaren Wägegläsern, die vor der Wägung zum Druckausgleich einen Augenblick geöffnet werden, ausreichend gute Übereinstimmung<sup>6)</sup>.

Was die Sand- und Aschebestimmungen betrifft, so sei ebenfalls auf die von Tacke<sup>5)</sup> gegebene Anweisung verwiesen. Wichtig für Moore zu balneologischen Zwecken ist, daß die Anteile an Sand nicht zu hoch sind, und daß der Sand nicht grobkörnig ist, Normen sind hierfür noch nicht aufgestellt, doch dürfte ein Sandgehalt von 25% und mehr, berechnet auf Trockensubstanz, als ungünstig anzusprechen sein.

Der Gehalt an organischer Substanz wird aus der Differenz berechnet: Substanz — Wassergehalt — Glührückstand. Aus der Tabelle, die dieser Arbeit beigegeben ist, ist zu ersehen, daß, außer in zwei Fällen, die Menge der organischen Substanz 87,7 bis 97,7% beträgt. (Berechnet auf Trockensubstanz.) Die Proben Nr. 3 und 4 fallen mit 64,9 und 57,9% aus dem Rahmen heraus, auch in ihrem physikalischen Verhalten sind sie mit den anderen nicht zu vergleichen. Es handelt sich aber um Moore von erfahrungsgemäß ausgezeichneter therapeutischer Wirkung. Deshalb möchten wir den mineralreichen Niedermooren eine Zwischenstellung geben zwischen Heilschlamm und Hochmooren. Ohne weiteres leuchtet ein, daß wir die Moore nicht nach einem Schema vergleichen können, sondern daß die Auswertung der Ergebnisse individuell zu erfolgen hat.

#### 4. Wichtigste anorganische Bestandteile.

Wasserlösliche Stoffe: In Abänderung der Vorschläge von A. Böhm wurde nach folgender Vorschrift gearbeitet:

Eine 5 Gramm Trockensubstanz entsprechende Menge des naturfeuchten Moores wird in einem Erlenmeyer-Kolben

<sup>1)</sup> Veröffentl. d. Zentralstelle f. Balneologie 1926, Heft 4.

<sup>2)</sup> Ebenda 1926, Heft 3 und Heft 4, S. 30.

<sup>3)</sup> Ebenda 1926, H. 3, S. 21.

<sup>4)</sup> Ebenda 1926, H. 4, S. 17.

<sup>5)</sup> König, Unters. landw. u. gewerblich wichtiger Stoffe, Parey 1923, S. 158.

<sup>6)</sup> Siehe auch Arntz, Landw. Vers.-Station 1904, 59, S. 411.

mit destilliertem Wasser 1 : 50 verdünnt. Man kocht am Rückflußkühler eine Stunde, kühlt und ergänzt durch Wägung eventuelle Verluste und filtriert durch ein größeres Faltenfilter. Vom Filtrat, das durch gelöste Humusstoffe mehr oder minder braun gefärbt ist, werden 100 ccm = 2 g Substanz in einer gewogenen Platinschale eingedampft. Man erhitzt dann sehr vorsichtig auf ganz kleine Flamme, um die organischen Stoffe zu zerstören. Der Boden der Schale darf hierbei höchstens ganz schwache Rotglut zeigen (Chloride). Der Rückstand wird gewogen. Bei den von uns untersuchten Proben betrug der Gehalt an wasserlöslichen Stoffen nur in zwei Fällen (es handelt sich um die bereits erwähnten Moore Nr. 3 und 4) über 1% der Trockensubstanz. Werden größere Mengen — über 2% — wasserlöslicher Salze ermittelt, wird es angebracht sein, eine Analyse des Wasserauszuges (20 g + 1000 H<sub>2</sub>O) auszuführen. Dieser Fall wird hauptsächlich dann eintreten, wenn es sich um badefertige Proben mit Solezusätzen oder Niedermoor mit hohem Mineralgehalt handelt. Das Verhältnis 1 : 50 H<sub>2</sub>O ist vereinbart worden. Bei der hohen Adsorptionskraft der Moorsubstanz ist anzunehmen, daß der absolute Gehalt an wasserlöslichen Salzen größer ist. Die Moorbäder sind aber stets konzentrierter als 1 : 50, nach unseren Untersuchungen schwanken sie von 1 : 20 bis 1 : 6 H<sub>2</sub>O. Demnach wird unter praktischen Verhältnissen der Moorsubstanz weniger Lösungsmittel gegenüberstehen. Es ist also anzunehmen, daß die analytisch gefundene Salzmenge größer ist als die im Moorbad zur Wirkung kommende.

Von anorganischen Stoffen wurden weiter ermittelt: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO in der Asche; ferner der oft nicht unerhebliche Gehalt an SO<sub>3</sub> im HCl-Auszug, und S nach der Eschka-Methode<sup>7)</sup>. Abgesehen von dem Gehalt an Sulfaten oder freier Schwefelsäure dürften die anorganischen Bestandteile den Mediziner nur wenig interessieren. Von größerer Bedeutung ist der Gehalt der Moormasse an löslichen Salzen.

##### 5. Untersuchung der organischen Substanz.

Da die pflanzlichen Bestandteile des Moores bei den chemischen Umwandlungen des Verrotungsprozesses zum größten Teil in den kolloidalen Zustand übergehen, der dem Moor die für therapeutische Zwecke so wichtigen physikalischen Eigenschaften verleiht, ist die genauere Kenntnis der Zusammensetzung nicht ohne Bedeutung. Zur Charakterisierung der organischen Substanz wurden von uns folgende Bestandteile ermittelt:

Erstens die Harz- und Bitumenanteile durch Extraktion der getrockneten und gepulverten Substanz mit Benzolalkohol nach der Methode von Gräfe<sup>8)</sup>.

Zweitens wurden die Gesamthuminsäuren nach dem Verfahren von Sven Oden<sup>9)</sup> bestimmt. Im Prinzip besteht dieses darin, daß die lufttrockene, feingepulverte, mit Benzolalkohol extrahierte Substanz auf dem Wasserbade acht Stunden mit doppelt normalem Ammoniak und alsdann im Autoklaven unter Druck bei 110° fünf Stunden lang erhitzt wird. Dann wird zentrifugiert und der Rückstand bestimmt. Die Gewichts-differenz entspricht der Menge gelöster Huminstoffe. Nach unseren bisherigen Erfahrungen genügt eine einmalige Erhitzung von fünf Stunden im Autoklaven. Bei nochmaliger Extraktion mit Ammoniak waren die Lösungen nur ganz schwach gefärbt; es wurden also nur noch Mengen gelöst, die, im Verhältnis zur Genauigkeit der Methode an sich, nicht ins Gewicht fallen.

Drittens wurde die Bestimmung der hydrolysierbaren Anteile, also insbesondere der Cellulose, vorgenommen. Diese Werte wurden nach der von uns modi-

fizierten Methode von Keppeler<sup>10)</sup> erhalten, die zur Bestimmung des Verrotungsgrades dient. Aus unseren heutigen Anschauungen ergibt sich, daß mit fortschreitender Verrottung, also mit zunehmender Umwandlung des Lignins in Humussubstanzen, der Gehalt an Cellulose durch Vergärung und anderweitige Zersetzungen durch Mikroorganismen abnimmt<sup>11)</sup>. Das Verfahren von Keppeler beruht auf der Hydrolyse der Kohlenhydrate (hauptsächlich Cellulose) mit Schwefelsäure. Man verwendet 1 g getrocknete Moorsubstanz und 10 ccm Schwefelsäure von 72%, verrührt sorgfältig und läßt 24 Stunden unter öfterem Umrühren in einem Wägegäslchen stehen. Dann wird die Moormasse mit 400 ccm Wasser in einen Erlenmeyer übergespült und sechs Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird durch Goochtiiegel filtriert, nachgewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. a = Rückstand nach Hydrolyse; dann wird geglüht und wieder gewogen; b = Asche.

a - b = aschefreier Rückstand, durch Hydrolyse frei von Kohlenhydraten. Daneben wird 1 g Moortrockensubstanz mit 400 ccm 2%iger Schwefelsäure eben zum Sieden erhitzt, durch Goochtiiegel filtriert, getrocknet und gewogen. a<sub>1</sub> = Rückstand der nicht hydrolysierten Substanz. Nach dem Glühen erhalten wir die Asche = b<sub>1</sub>. a<sub>1</sub> - b<sub>1</sub> = aschefreier Rückstand der nicht hydrolysierten Substanz nach Entfernung der in 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löslichen Salze. Der Verrotungsgrad wird nun nach der Formel berechnet:

$$X = \frac{(a-b) \times 100}{a_1 - b_1} - 11.$$

Von dem gefundenen Wert wird die Zahl 11 abgezogen, da nach Keppeler's Untersuchungen selbst frisches Sphagnum einen Rückstand von 11% der organischen Substanz zurückläßt.

Die Bestimmung von a<sub>1</sub> - b<sub>1</sub>, die nach Keppeler einfach durch Glühen der Moortrockensubstanz erhalten wird, haben wir in der angegebenen Weise vorgenommen, weil in den Mooren wechselnde Mengen von gelösten Salzen vorkommen und weil die Filtrate stets durch Humus gelb bis bräunlich gefärbt waren, die nicht als hydrolysierte Stoffe anzusprechen sind. Dadurch werden die Verrottungszahlen zu niedrig, weil die gelösten Stoffe mit in Abzug gebracht werden.

Je höher die Zahl des Verrotungsgrades ist, desto weitergehend ist also die Moorsubstanz zersetzt. Nach unseren Ergebnissen (s. Tabelle) kann gesagt werden, daß sich das Verfahren gut bewährt hat. Es ist mit den Beobachtungen von Keilhack, der die von uns untersuchten Moore geologisch bearbeitete, weitgehendste Übereinstimmung festzustellen.

Der Reaktionszustand. Bekannt ist die saure Natur der Moore. Neben Sulfaten und sauren Sulfaten kann besonders bei Niedermoor durch Oxydation der im Moor oft reichlich vorhandenen Sulfide (z. B. Markasit) auch freie Schwefelsäure auftreten. Ferner sind saure Humuskolloide vorhanden. Es liegt dann bei den Mooren die in der Bodenkunde als „aktive Acidität“ bezeichnete Form vor.

Die Bestimmung der Wasserstoff-Ionenkonzentration wurde in wässriger Aufschlämmung nach der potentiometrischen Methode mit dem von Trénel<sup>12)</sup> zusammengestellten Apparat vorgenommen. Die in der Tabelle angegebenen Werte liegen zwischen pH 3,0 und 6,2, in einem Falle wird der Wert 0,1 erreicht. Hier

<sup>7)</sup> Genaue Arbeitsvorschrift: Mitt. aus den Laborat. d. Pr. Geol. Landesanst. Heft 7, S. 1.

<sup>8)</sup> Braunkohle 1907, S. 13.

<sup>9)</sup> Brennstoff-Chem. 1926, S. 165.

<sup>10)</sup> Journ. Landwirtsch. 1920.

<sup>11)</sup> Fischer u. Schrader, Entstehung und chemische Struktur der Kohle. Verlag Girardet.

<sup>12)</sup> Internat. Mitt. f. Bodenkunde XIV, S. 30.

handelt es sich um das bereits erwähnte, sehr mineralreiche Moor mit 9,43%  $\text{SO}_2$  neben 7,75% Schwefel in Sulfidform und erhebliche Mengen wasserlöslicher Stoffe. Der  $\text{pH}$ -Zahl entsprechend ist freie Schwefelsäure vorhanden.

## 6. Physikalische Untersuchungen.

### A. Spezifisches Gewicht.

Auf das relativ hohe spezifische Gewicht der Moorbäder weist H. Schade<sup>13)</sup> bereits hin. Wenn dieser Eigenschaft auch nicht größere Bedeutung in der Moorbadwirkung zuzuschreiben ist, hielten wir es doch für angebracht, die Bestimmung mit aufzunehmen, zumal die bis bisherigen Angaben bei „dünnen“ und „dicken“ Moorbädern doch sehr problematisch sind.

s (Nr. 6 und 8) die Menge der organischen Substanz verschieden.

Bekannt ist die Tatsache, daß trockene Gele ein größeres spezifisches Volumen haben als gequollene. Mithin ist das spezifische Gewicht trockener Moorsubstanz niedriger anzunehmen, als es nach der beschriebenen Methode ermittelt wird. Da aber in der Praxis nur feuchtes Moor zur Verwendung gelangt, ist die Bestimmung des spezifischen Gewichtes trockener Moorproben (z. B. nach dem Verfahren von Tacke<sup>14)</sup>) von untergeordneter Bedeutung.

### B. Wasserkapazität.

Die Beobachtung, daß relativ sehr trocken erscheinende Moorproben einen sehr hohen Wassergehalt er-

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		Bützow	Rotes Moor [Rhön]	Franzens- bad Kurpark- moor I	Franzens- bad II	Franzensbad Franzensbader Reservat aus der Soos	Wilhelms- haven oben: jüngeres Moor	Wilhelms- haven unten: älteres Moor	Hinter- zarten [Schwarz- wald]	Kissingen [Kurhaus]
Art des Moores		Flach- moor	Hochmoor	Flachmoor	Flachmoor	Flachmoor übergehend in Hochmoor	Hochmoor	Hochmoor	Zwischen- moor	
In 1000 g sind enthalten:	Natur- feuchtes Moor									
	Wasser . . . . .	892,7	882,2	840,3	735,0	857,8	864,6	901,4	888,6	894,0
	Sand . . . . .	2,0	1,1	29,3	28,6	1,7	0,8	1,0	1,7	2,5
	Feinasche . . . . .	11,2	1,3	26,8	82,9	5,0	2,0	1,3	6,0	2,5
Trocken- substanz	Org. Substanz . . . . .	94,1	115,4	103,6	153,5	135,5	132,6	96,3	103,7	101,0
	Sand . . . . .	19,0	9,0	183,0	108,0	12,0	6,0	10,0	15,0	24,0
	Feinasche . . . . .	104,0	110,0	168,0	313,0	35,0	15,0	13,0	54,0	24,0
	Org. Substanz . . . . .	877,0	980,0	649,0	579,0	953,0	979,0	973,0	931,0	952,0
Trocken- substanz	Eisenoxyd . . . . .	17,8	2,9	65,3	167,8	15,3	1,2	1,6	4,7**)	3,5
	Calciumoxyd . . . . .	53,4	2,3	17,2	45,1	10,9	4,0	3,8	23,5	5,2
	Magnesiumoxyd . . . . .	4,9	1,9	4,5	4,6	1,1	4,2	4,1	4,8	1,9
	Schwefelsäureanhydrid . . . . .	3,7	0,6	16,9	94,3	7,0	1,0	0,3	2,1	0,6
	Schwefel (Sulfidform) . . . . .	9,6	0,96	54,4	77,5	12,5	2,0	2,5	8,5	0,5
	Bitumen . . . . .	25,0	64,0	51,6	32,6	92,6	69,0	93,0	45,0	51,0
	Gesamthumus . . . . .	341,2	483,0	613,3	499,0	666,6	395,5	550,3	502,0	525,0
	Cellulose u. hydrol. Stoffe . . . . .	120,0	171,0	94,0	84,4	169,6	354,0	201,0	111,0	448,0
	Wasserlösliche Salze . . . . .	0,23 %	0,33 %	1,68 %	8,84 %	0,52 %	0,15 %	0,26 %	0,94 %	0,32 %
	Reaktionsgrad: $\text{pH}$ . . . . .	6,5	3,2	3,0	0,1	3,0	3,5	4,2	6,2	3,2
Vertorfungsgrad . . . . .		72,0	49,8	68,7	69,9	69,5	46,5	65,8	63,2	31,4
Spezifisches Gewicht . . . . .		1,76	1,36	—	2,26*)	1,64	1,57	1,64	1,57	1,61
Wasserkapazität . . . . .		958 %	1153 %	—	411 %	918 %	946 %	—	950 %	1517 %
Verteilungszahl . . . . .		17,9	16,7	—	10,3	16,1	15,7	—	15,9	25,4
Spez. Wärme bei 5 % Trockensubstanz . . . . .		0,74	0,75	—	—	0,80	0,85	0,72	0,85	0,64
Relative Wärmefortpflanzungs- geschwindigkeit bei 5 % Trockensubst. . . . .		—	9,3	—	—	5,8	6,3	—	4,3	—

\*) Unter Berücksichtigung der wasserlöslichen Salze 2,34.

\*\*) + 5,1  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Zur Bestimmung wird eine 5 g Trockensubstanz entsprechende Menge des feuchten Moores abgewogen und mit destilliertem Wasser angerührt. Man spült in einen 250-cm-Meßkolben über (dessen Gewicht mit Wasser gefüllt bei 18° bekannt ist), so daß der Kolben etwa zwei Drittel gefüllt ist, und evakuiert unter einer großen Glasglocke 45 Minuten, um die im Moor enthaltene Luft weitest gehend zu entfernen. Da durch die erhöhte Verdunstung des Wassers deutliche Abkühlung eintritt, ist die Temperatur zu beachten und wieder auf 18° einzustellen. Nach dem Auffüllen wird gewogen: a = Gewicht des Kolbens mit Wasser, b = Gewicht des Kolbens + Wasser + Moor, c = angewandte Menge Moortrockensubstanz; es ist dann  $s = \frac{c}{b-a}$ .

Wenn das spezifische Gewicht der Trockensubstanz bekannt ist, sind durch einfache Umrechnung die spezifischen Gewichte beliebiger Verdünnungen mit Wasser zu berechnen.

Nach unseren Untersuchungen schwanken die spezifischen Gewichte zwischen 1,36 bis 1,76. Beim Vergleich von Nr. 2 mit Nr. 6 und 7 der Tabelle ist festzustellen, daß das spezifische Gewicht trotz annähernd gleichen Gehaltes an organischer Substanz deutlich differiert: 1,37 und 1,57 bzw. 1,64, andererseits ist bei gleichem

gaben, ließ es wünschenswert erscheinen, das Wasserkapazitätsvermögen festzulegen.

Im wesentlichen ist die Methode ähnlich der von Tacke<sup>15)</sup> angegebenen zur Bestimmung des Wasseraufsaugungsvermögens von Einstreumitteln. Eine 10 g Trockensubstanz entsprechende Menge des feuchten Moores wird mit Wasser angerührt und in tarierte Glaszylinder übergespült. Wir benutzen hierfür Zylinder für Gaslampen, die im Durchmesser normiert sind, (D = 46 mm). Diese sind unten mit Drahtnetz, in das Filtrierpapier eingelegt ist, verschlossen. Das umgebogene sehr feine Drahtnetz wird durch einen Kautschukschlauch festgehalten. Die mit Moor und Wasser etwa zur Hälfte gefüllten Zylinder werden auf durchlochte Uhrgläser gesetzt und oben lose verschlossen. Man läßt 48 Stunden abtropfen und wägt. a = angewandte Menge Moortrockensubstanz, b = Gewicht des mit Wasser gesättigten Moores; Wasserkapazität =  $\frac{(b-a) \times 100}{a}$

Die Moorsubstanz ist bei dieser Arbeitsweise nicht vollkommen von Luft befreit. Wir entfernten die Luft nicht, um den Verhältnissen bei der Bereitung von Moorbädern und Bädern näher zu kommen. Durch Evakuieren (die Zylinder tauchen hierbei unter geräumigen Glasglocken in Wasser), bevor man abtropfen läßt, wird die Wasserkapazität etwas ver-

<sup>13)</sup> loc. cit.

<sup>14)</sup> Ztschr. angew. Chem. 1893, S. 39.

<sup>15)</sup> König, loc. cit., S. 213.

größert; für die Berechnung der „Verteilungszahl“, auf die wir zu sprechen kommen, wird es angebracht sein, vorher etwa drei Viertelstunden zu evakuieren.

Nach den in der Tabelle angegebenen Werten ist zu erkennen, daß die Eigenschaft, Wasser festzuhalten, den Mooren in ganz verschiedenem Maße eigentümlich ist.

Was nun die Konsistenz der wassergesättigten Moormasse anbetrifft, so ist diese für die verschiedenen Moore sehr ähnlich, und zwar derart, daß sie für Packungen gerade geeignet sein dürfte. Sollen nun thermische oder andere Untersuchungen über die Eignung eines Moores zu Packungen vorgenommen werden, so schlagen wir als einheitliche Grundlage die Wasserkapazität vor. Damit ist die willkürliche Mischung, wie dies bisher geschah, ausgeschaltet, und wir haben eine rekonstruierbare Größe, die die Eigenart der Substanz berücksichtigt. Wir haben auch Versuche über die Bereitung von Moorbreien für Badezwecke ausgeführt und haben durch Vergleich mit badefertigen Mooren festgestellt, daß bei einer Verdünnung der wassergesättigten Masse mit einer 25% der Wasserkapazität betragenden Wassermenge die richtige Konsistenz erreicht wird, die wir für Prüfung des thermischen Verhaltens vorschlagen.

Wie verschieden der Gehalt an Moortrockensubstanz einer badefertigen Probe bei ähnlicher Konsistenz ist, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Probe Nr. . . . .	1	2	4	5	6	9
% Trockensubstanz der badfertigen Probe . .	7,75	6,39	16,3	8,02	7,8	5,01

Von den Proben 4 und 9 lagen Zahlen der Badeverwaltung vor, für Nr. 4 = 16%, für Nr. 9 = 5%. Diese Übereinstimmung ist gerade deshalb interessant, weil es sich um ganz extreme Proben handelt, die durch die Wasserkapazität + 25% H<sub>2</sub>O auf die gleiche Konsistenz gebracht sind.

Durch folgende Überlegungen soll ein weiteres Kennzeichen für Moore gegeben werden: Durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfahren wir, welches Volumen die Moormasse einnimmt, beispielsweise bei Nr. 9 der Tabelle mit  $s = 1,61$  nehmen 10 g einen Raum von 6,21 ccm ein. Damit wissen wir aber noch nichts über die Größe der Oberfläche. Nun ist aber die Wasserkapazität eine — wenn auch durchaus nicht einfache und ausschließliche — Funktion der Oberfläche der betreffenden Substanz, die bei Mooren durch ihre Quellfähigkeit in sehr starkem Maße vergrößert werden kann. Im wassergesättigten Zustande ist ein für die Versuchsbedingungen endgültiger Gleichgewichtszustand erreicht. Dieser beträgt bei Probe 9: 151,7 ccm Wasser + 6,21 ccm Moor = 157,9 ccm. Das ist das Volumen bei voller Wasserkapazität. Das Moor ist in diesem Volumen im Wasser gleichmäßig verteilt, also in einem Raum, der 25,4mal größer ist, als dem Volumen der Moormasse entspricht. Die „Verteilungszahl“ bei den Mooren ist sehr verschieden. Sie schwankt zwischen 10 und 25. Mit zunehmender Verteilungszahl ist auch zunehmendes Quellungsvermögen anzunehmen. Natürlich können auch aus der Größe der Wasserkapazität diese Schlüsse gezogen werden, doch sind wir der Ansicht, daß durch die Verteilungszahl, die auch das Volumen der Moormasse berücksichtigt, die Verhältnisse konkreter angegeben werden.

#### C. Das thermische Verhalten.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, ist das thermische Verhalten zweifellos die wichtigste Eigenschaft in balneologischer Hinsicht. Hierauf weist außer

Schade auch Kionka<sup>16)</sup> hin, der auch eine Methode zur Bestimmung angibt, auf die wir noch zu sprechen kommen. Ein Moor wird dann als besonders geeignet zu bezeichnen sein, wenn es neben hoher Wärmekapazität (= Masse  $\times$  spezifische Wärme) geringe Wärmeleitungsfähigkeit und Wärmekonvektion besitzt. Unsere Versuche, diese Größen festzulegen, sind natürlich noch nicht als abgeschlossen und endgültig zu betrachten.

##### C.1. Die Wärmekapazität (spezifische Wärme).

Die Bestimmung der spezifischen Wärme nahmen wir folgendermaßen vor: Als Calorimeter wurde ein Weinholdbecher von 750 ccm Fassungsvermögen verwandt, der in ein größeres Glasgefäß gestellt wurde. Zur Bestimmung wurden je 600 g Moorbrei mit 5% Trockensubstanz verwandt, der aus feuchtem Moor mehrere Stunden vor der Messung hergestellt wurde. Es ist dies wichtig; denn verschiedentlich konnten wir unmittelbar nach dem Ansetzen einen beträchtlichen Temperaturanstieg verfolgen, der auf die Quellungswärme zurückzuführen ist. Dieser Temperaturfaktor ist für die Bestimmung der spezifischen Wärme störend. Eingehendere Untersuchungen über die Quellungswärme haben wir uns zur Aufgabe gestellt. Sie sind in balneologischer Hinsicht deshalb von Interesse, weil bei einem frisch bereiteten Bad dieser Faktor der Wärmeabgabe längere Zeit entgegenwirken wird.

Das Weinholdgefäß ist durch einen Falzdeckel verschlossen, in dessen Mitte ein Beckmann-Thermometer und seitlich ein kreisförmiger Rührer eingeführt ist, der mit emailliertem Konstantandraht umwickelt ist. Wegen des nur sehr geringen Wärmeleitvermögens führten Versuche mit feststehender Heizspirale zu ungleichmäßigen Ergebnissen, denn es gelang hierbei nicht, selbst bei längerem Rühren, gleichmäßige Wärmeverteilung innerhalb der Masse herbeizuführen.

Es wurde ein Strom von 8 Volt und 3 Amp. 120 Sekunden eingeschaltet. Um den Bezugswert zu erhalten, wurde derselbe Strom gleiche Zeit bei Verwendung von destilliertem Wasser durchgeleitet. Der Wasserwert der Apparatur ist nach den bekannten Methoden zu ermitteln und in Rechnung zu setzen.

Versuche mit einer Calorifere erwiesen sich als weniger genau, jedenfalls aus dem Grunde, weil hierbei die Wärmeabgabe nur an die nächste Umgebung des Heizkörpers erfolgt und dann durch den Rührer keine gleichmäßige Wärmeverteilung herbeigeführt werden konnte. Auch ist bei der Entfernung der Calorifere nicht zu vermeiden, daß besonders stark erwärmte Moorreste haften bleiben, so daß also die zugeführte Wärme ungenau definiert ist.

Die in der Tabelle angegebenen Ergebnisse liegen zwischen 0,64 und 0,85; wir finden also auch hier nicht unbeträchtliche Unterschiede. Beziehungen zum Verfallungsgrad oder den anderen ermittelten Daten lassen sich nicht erkennen. Ein Schluß kann aber gezogen werden, daß nämlich die Wärmekapazität beim Moorbrei nicht eine additive Zahl ist aus 95 Wasser = 0,95 Cal. + 5 Moor = X Cal.; denn dann müßten sämtliche Werte zwischen 0,95 und 1,0 liegen. Die Suspension des Moores in Wasser zeigt hinsichtlich ihrer spezifischen Wärme den Charakter von Lösungen.

Da bei diesem Verhalten eine Umrechnung auf verschiedene Konzentrationen nicht möglich ist, werden weitere Bestimmungen der spezifischen Wärme nicht mehr mit 5%igen Lösungen vorgenommen werden, sondern mit Mooren von der Konsistenz des Bades, wie sie sich aus der Wasserkapazität + 25% Wasser ergibt.

##### C.2. Wärmeleitung und Wärmekonvektion.

Wie schon erwähnt, gibt Kionka<sup>17)</sup> eine Vorschrift zur Beobachtung der Abkühlung eines Moorbreies

<sup>16)</sup> Zentralstelle für Balneologie 1926, H. 4, S. 30. <sup>17)</sup> Loc. cit.

im Vergleich zur Abkühlung des Wassers. Die Methode besteht darin, daß gleiche Räumengen Moorbrei und Wasser in zwei gleich großen Bechergläsern auf 80° oder 60° erwärmt werden. In jedes Becherglas tauchen zwei Thermometer, 1 cm vom Rande und in die Mitte des Gefäßes. Gegen seitliche Wärmestrahlungsverluste werden die Gläser durch schwarzen Stoff oder Papier geschützt. Dann wird durch regelmäßige Ablesungen der Temperaturabfall bei Abkühlung an der Luft beobachtet. Außen- und Innenablesungen werden in ein Koordinatensystem mit der Zeit als Abszisse und Temperatur als Ordinate eingetragen. Beim Wasser besteht zwischen Rand- und Innentemperatur ein kaum merklicher Unterschied, nach unseren Beobachtungen kein meßbarer (es wurden sorgfältig kontrollierte Thermometer verwandt). Dagegen können beim Moorbrei infolge der geringen Wärmeleitung und Wärmekonvektion Differenzen von 8–10° und mehr auftreten. Die Fläche zwischen der Außen- und Innentemperaturkurve wird gestrichelt dargestellt; dadurch erhält man ein anschauliches Bild über den Abkühlungsverlauf und über die Wärmeleitungs- + Konvektionsverhältnisse des betreffenden Moores.

In den Ausführungen von Kionka ist noch ein Ausdruck zu klären, der bei der üblichen Terminologie in der Thermophysik verwirrend sein kann: Es wird hier die mehr oder minder langsame Abkühlung im Inneren des Moorbreies gegenüber der in jedem Falle schneller fallenden Temperatur des Wassers (mit dem Innenthermometer gemessen) als ein Maß für die „Wärmekapazität“ bezeichnet. Hiermit dürfte das „Wärmehaltungsvermögen“ gemeint sein, und das ist der reziproke Wert der Wärmeleitung + Wärmekonvektion + Wärmestrahlung.

Ein direkter Vergleich ist unter den angegebenen Versuchsbedingungen natürlich nicht möglich, das geht schon aus den der Arbeit beigegebenen Kurvenbildern hervor, bei denen die Kurven der Wasserwerte jedesmal einen anderen Verlauf haben, somit haben in den drei Fällen verschiedene Abkühlungsbedingungen vorgelegen. Damit ist die Methode als Orientierungsmittel von Fall zu Fall gekennzeichnet.

Die in unserer Tabelle angegebenen Werte für „relative Wärmefortpflanzungsgeschwindigkeit“ wurden auf folgende Weise erhalten:

2 kg Moorbrei mit 5% Trockensubstanz werden in ein Kupfergefäß gebracht, das einen adiabatischen Schutzmantel erhält. Dies geschieht am einfachsten, indem es isoliert in ein größeres Gefäß mit Wasser gestellt wird. Genau in die Mitte des Gefäßes taucht eine mit Quecksilber gefüllte, spiralig gewundene Glascapillare ein ( $W = 7,75$  Ohm), die mit einem Strom von 20 Volt und 3 Ampere beheizt wurde. In 1 cm Entfernung vom Gefäßrande wurde ein Beckmannthermometer eingesetzt, zur Kontrolle diametral ein zweites. Die Abstände vom Rande der Spirale betrugen genau 6 cm. Damit möglicher Temperaturausgleich eintritt, läßt man den versuchsfertigen Apparat über Nacht stehen. Zu Beginn des Versuches wurde die Temperatur alle 30 Sekunden abgelesen, bis der Gang des Thermometers festgestellt war. Dann wurde der Strom geschlossen, und es wurde weiterhin abgelesen, bis eine plötzliche Änderung des Thermometerganges eintrat. Die gleichen Messungen wurden mit destilliertem Wasser vorgenommen, und die Zeit bis zur ersten Temperaturerhöhung wurde für die Berechnungen zugrunde gelegt.

Die relative Wärmefortpflanzungsgeschwindigkeit besagt nach diesen Versuchen, nach wieviel mal längerer Zeit die erste Temperaturzunahme zu beobachten war als bei Wasser. Die hiermit gegebenen Zahlen sind unter besonderen Bedingungen erhalten und auch entsprechend zu werten. Sie schließen Wärmeleitfähigkeit und -konvektion ein, bei ständig zunehmender Temperatur

des Heizkörpers, denn es wurde mit Strom beheizt, bis die Temperaturerhöhung eintrat. Infolgedessen sind diese Werte keine absoluten, sondern nur relative. In der Tabelle sind einige Untersuchungsergebnisse angegeben, sie zeigen, daß im Verhältnis zu Wasser bei 4,25- bis 9,3facher Wärmezufuhr erst nach 4,25- bis 9,3facher Zeit eine Temperaturzunahme eintrat.

Neben diesen Versuchen sind wir zu einer anderen Methode übergegangen, über die eingehender berichtet werden wird, wenn mehr Untersuchungsmaterial vorliegt. Die Methode beruht kurz auf folgendem: Im Mittelpunkt eines kugelförmigen Gefäßes ( $D = 12$  cm) befindet sich die Quecksilberkugel eines Thermometers. Das Gefäß wird mit Moorbrei gefüllt, der auf 18° eingestellt ist. Nach einer halben Stunde wird die Kugel in schmelzendes Eis eingetaucht und unter genauer Zeitnahme wird alle 15 Sekunden eine Thermometerablesung vorgenommen. Der Beginn der Temperaturerniedrigung ist leicht zu erkennen, wenn man ein Thermometer von entsprechender Empfindlichkeit benutzt. Weiterhin wird dann ermittelt, nach welcher Zeit Erniedrigung um 1, 2, 3° eingetreten ist. Wichtig ist, daß die Apparatur gegen Erschütterungen geschützt ist, die eine Beschleunigung der Abkühlung herbeiführen. Wie gesagt, wird über Einzelheiten, auch über Versuche bei höheren Temperaturen, später berichtet.

Nach unseren bisherigen Untersuchungen erhielten wir Werte, die um 30- und mehrfache Beträge höher liegen als bei Wasser. Nach dieser „Kugelmethode“ werden Wärmeleitfähigkeit + Konvektion ermittelt, also die beiden Faktoren, die wesentlich sind. Ob es nun zweckmäßig ist, die Wärmeleitfähigkeit allein zu bestimmen, möchten wir dahingestellt sein lassen, zumal in der Praxis diese Größe niemals allein in Erscheinung treten wird. Die Bestimmung, die sich recht kompliziert gestalten würde, könnte nach der von Christiansen, Winkelmann u. a. angegebenen Methode erfolgen, die zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bei feuchten und trockenen Böden von Karsten<sup>18)</sup> etwas abgeändert worden ist.

#### 7. Weitere Probleme.

Auf kolloidchemischem Gebiet sind durch die bereits erwähnten Untersuchungen von Schade und Kähler Anregungen gegeben, nämlich zur Schaffung einer konventionellen Methode, zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens der Moore in Anpassung an den vorliegenden Zweck; das Kriterium liegt hier in der Zusammensetzung der Salzlösung, die für die Versuche zu verwenden ist.

Weiterhin haben wir darauf hingewiesen, daß die Quellungswärme genauer zu ermitteln ist. Bekannt ist ja, daß beim Quellen trockener Gele ganz beträchtliche Wärmemengen frei werden; dieser Fall kommt hier nicht in Frage, sondern nur die bei der Quellungs- naturfeuchter Moore bei Verdünnung auf Badkonsistenz freiwerdenden Wärmebeträge, und diese sind nach unseren Beobachtungen sehr gut meßbar. Als positive Wärmetönung wird die Quellungswärme mit steigender Temperatur allerdings abnehmen. Auch hierüber sind Versuche notwendig. Von untergeordneter Bedeutung für therapeutische Fragen dürften die anderen mit der Quellung zusammenhängenden Erscheinungen wie Quellungsdruck u. a. sein. Wir erwähnen diese Fragen deshalb, weil sie mit den Ergebnissen dieser Arbeit im Zusammenhang stehen. Sobald ausreichendes Untersuchungsmaterial vorliegt, werden wir über diese Probleme weiter berichten.

<sup>18)</sup> Intern. Mitt. f. Bodenk. 1911/12, Bd. 1, S. 524.

## 8. Zusammenfassung.

1. Es wird eine Übersicht über die chemische Untersuchungsmethodik von Mooren gegeben unter besonderer Berücksichtigung der Fragen, die für den Balneologen von Interesse sind.

2. Von physikalischen Eigenschaften wird das spezifische Gewicht ermittelt, ferner die Wasserkapazität. Aus dieser ergibt sich eine einheitliche Grundlage für die Prüfung des thermischen Verhaltens.

- Bei voller Wasserkapazität erweist sich die Konsistenz als geeignet für Packungen.
- Bei Wasserkapazität + 25% H<sub>2</sub>O wird Badkonsistenz erreicht.

3. Von thermischen Konstanten wird die spezifische Wärme (Wärmekapazität) calorimetrisch er-

mittelt. Die Untersuchungen sind mit Moorbrei von geeigneter Konsistenz vorzunehmen (2a und 2b), da Umrechnungen nicht möglich sind.

4. Zur Bestimmung der Wärmeleitung + Wärmekonvektion ist die Methode von Kionka nur als Orientierungsmittel geeignet.

5. Durch die von den Verfassern angegebene Kugelmethode besteht die Möglichkeit, vergleichbare Werte für Wärmeleitung + Wärmekonvektion zu erhalten.

6. Weiterhin dürfte es von Interesse sein, eine für balneologische Zwecke geeignete, konventionelle Methode zur Bestimmung des Adsorptionsvermögens zu schaffen. Von uns werden Untersuchungen über Quellungswärme fortgesetzt. [A. 62.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

## Bonner Chemische Gesellschaft.

Im Wintersemester 1928/29 fanden sieben Sitzungen statt, auf denen acht Vorträge gehalten wurden. Zu den Sitzungen wurden die Mitglieder der Ortsgruppe Bonn des Vereins deutscher Chemiker eingeladen.

19. November 1928.

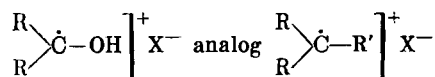
W. Diltthey: „Über Kieselsäuren.“ (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 24 [1929].)

10. Dezember 1928.

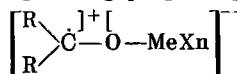
R. Wizinger: „Neue Ergebnisse der Auxochromtheorie: I. Über Nebenvalenzbindung und Farbe.“

Zahlreiche organische Molekülverbindungen sind durch tiefe Farbe ausgezeichnet. Da in den Molekülverbindungen die Komponenten durch sog. Nebenvalenzbindungen verknüpft sind, machen manche Autoren die Nebenvalenzbindung für das Auftreten von Farbe verantwortlich. Im Gegensatz zu diesen Ansichten sind nach neueren Anschauungen über Konstitution und Farbe<sup>1)</sup> Chromophore koordinativ ungesättigte Atome, deren Wirksamkeit durch Übergang in den ionoiden Zustand erheblich gesteigert wird. Mehr oder weniger tiefe Farbe kann auch auftreten durch Entwicklung des intramolekular ionoiden Zustandes. Dies ist der Fall bei Verbindungen mit mindestens zwei koordinativ ungesättigten Atomen, von denen ein Teil durch die Wirkung von Auxochromen positiviert, der andere Teil durch die Wirkung von Antiauxochromen negativiert wird. In extremen Fällen kann der elektrische Gegensatz bis zum ausgesprochenen Dipolzustand gesteigert werden.

Wie bereits früher<sup>2)</sup> gezeigt wurde, sind die Halochromieerscheinungen der Ketone, Azokörper, Kohlenwasserstoffe usw. so zu deuten, daß entweder ausgesprochene Farbsalze:

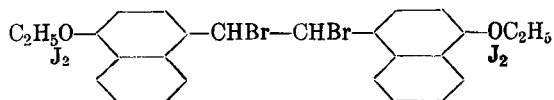


oder mehr oder weniger ausgeprägte Dipole



vorliegen. Die Nebenvalenzbindung hat mit dem Auftreten von Farbe direkt nichts zu tun, sondern nur indirekt, indem durch die Komplexbildung der elektrische Gegensatz entwickelt wird.

Hantzsch und Dennstorf<sup>3)</sup> haben tiefgefärbte Brom- und Jodadditionsverbindungen des Diäthoxy-dinaphtho-stilbens und des Dixanthylens beschrieben. Da auch das farblose Dibromid des Diäthoxy-dinaphtho-stilbens tiefgefärbte Perhaloide liefert, lag es außerordentlich nahe, diese Stoffe als Molekülverbindungen aufzufassen im Sinne der Formeln:

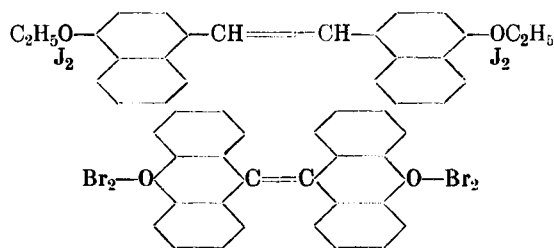


<sup>1)</sup> W. Diltthey, Journ. prakt. Chem. (2) 109, 273 [1925].

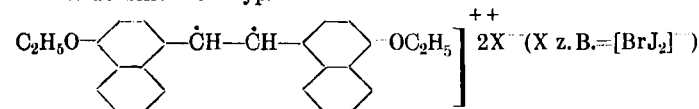
— R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. 39, 564 [1926].

<sup>2)</sup> R. Wizinger, Ztschr. angew. Chem. 40, 939 [1927].

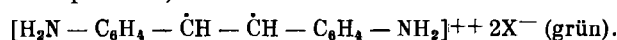
<sup>3)</sup> LIEBIGS Ann. 349, 1 ff. [1906].



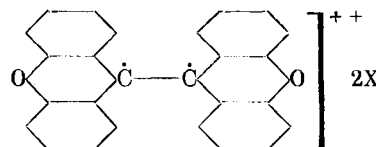
Die nähere Untersuchung — gemeinsam mit O. Lückert und W. Brunner — zeigte, daß diese Verbindungen Carboanionsalze sind des Typs:



Die tiefe Farbe ist nicht auf das Vorhandensein von Nebenvalenzen, sondern auf das Vorhandensein koordinativ ungesättigter ionoider C-Atome zurückzuführen. Das Diäthoxy-dinaphtho-stilbendibromid zeigt völlige Analogie mit dem Triphenylchlormethan (in fl. SO<sub>2</sub> Farbe und Ionisation, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Entwicklung von HBr, Bildung farbiger Komplexsalze, doppelte Umsetzungen). Es wurden eine ganze Reihe Stilbene auf ihre Fähigkeit zur Farbsalzbildung untersucht. Schwach positivierte Stilbene geben farblose, nicht ionoide Additionsprodukte, stark positivierte Stilbene geben hauptsächlich ionoide tieffarbige Additionsprodukte, z. B.:



Mäßig stark positivierte Stilbenderivate, z. B. Diäthoxy-dinaphtho-stilben geben sowohl farblose nicht ionoide wie farbige ionoide Additionsverbindungen. Stark positivierte Stilbene — auch Derivate des Tetraphenyläthylens, des asymmetrischen Diphenyläthylens u. a. — besitzen die Fähigkeit, unter Farbsalzbildung wie ein unedles Metall aus Silbersalzen das Silber metallisch abzuscheiden<sup>4)</sup>. Cupri- und Mercurisalze werden zu Cupro- und Mercurosalsen reduziert. Man kann direkt eine Spannungsreihe der Äthylene aufstellen. Auch die Halogenadditionsprodukte des Dixanthylens sind echte Farbsalze des Typs:



also Tetraphenyläthanfarbstoffe. Bei farblosem Anion — z. B. ClO<sub>4</sub> — sind sie schön ziegelrot. Bei mäßigem Erwärmen tritt meist Zersetzung ein. Die von A. Werner als Dixanthylum-salze beschriebenen Stoffe waren meist Zersetzungsprodukte.

Auch bei den Chinhydronen und Molekülverbindungen der Nitrokörper sind nicht Nebenvalenzbindungen die Träger der Farbe. Beständigkeit und Farbstärke dieser Verbindungen ist um so größer, je mehr die nitroide bzw. chinoide Komponente

<sup>4)</sup> Die gleiche Beobachtung machte bereits E. Weitz an Derivaten des Triphenylamins, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 545 [1927].