

ausgeprägten Rotfärbung noch ein die Bestimmung fälschender Überschuß an Alkali notwendig ist.

Neuerdings sprechen Fischer und Heß⁴⁾ die Ansicht aus, daß sich bei der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen stets auch etwas SO₃ bildet, das von der wäßrigen Absorptionslösung nicht quantitativ absorbiert wird, wodurch nach diesen Autoren unter Umständen ein geringer Fehler auftreten kann. Bei den bislang von uns untersuchten Materialien haben wir eine derartige Beeinträchtigung nicht feststellen können. Jedenfalls ergibt sich die Brauchbarkeit des beschriebenen Verfahrens aus der guten Übereinstimmung der erhaltenen Werte der sowohl nach der neuen Methode als auch in der Stahlbombe untersuchten Materialien. Sollte bei bestimmten Verbindungstypen die SO₃-Bildung ein stärkeres Ausmaß annehmen, so läßt sich dennoch, wie dieses Fischer und Heß (l. c.) zeigen, die Absorption des SO₃ durch Einschaltung feuchter Glasfilter vollständig machen. Jedenfalls muß dann auch die Glasapparatur hinter der Verbrennungszone, in der sich Schwefelsäure kondensieren kann, ausgespült und diese Waschflüssigkeit mit zur Bestimmung herangezogen werden.

Enthält das Untersuchungsmaterial nur geringe Mengen an Stickstoff in einer Bindungsform, wie es z. B. in Heizölen, Kohle, Teer, Pech, Asphalt der Fall ist, so wird hierdurch, wie die Praxis zeigt, die maßanalytische Erfassung der Schwefelsäure nicht beeinträchtigt. Erfolgt doch die Abgabe des Stickstoffs aus vielen organischen Verbindungen bei der Verbrennung in elementarer Form. Bei gewissen Verbindungen tritt jedoch der Stickstoff bei der Verbrennung in Form von Salpetersäure, aber bisweilen auch in Form von Ammoniak auf. Liegen also wesentliche Beimengungen solcher Verbindungstypen vor, oder will man den Schwefel in Verbindungen bestimmen, die gleichzeitig Stickstoff im Molekül enthalten, so kann der genannte Fall eintreten, daß Salpetersäure bzw. auch Ammoniak in den Verbrennungsgasen vorhanden sind, so daß die titrimetrische Bestimmung der Schwefelsäure unzuverlässig wird. In diesem Falle kann trotzdem die neue Methode zur Anwendung kommen, nur muß dann die Erfassung der Schwefelsäure gravimetrisch erfolgen. In Zweifelsfällen zweigt man einen aliquoten Teil der Absorptionslösung ab und prüft auf

⁴⁾ Erdöl u. Teer 1929, 83.

Zur Frage der Kieselsäurebestimmung in Mineralwässern*).

Von Dr. L. Fresenius.

Chemisches Laboratorium Fresenius, Wiesbaden.

Die von mancher Seite mit angeblich abnorm hohen Kieselsäuregehalten von Mineralwässern betriebene Reklame hatte F. W. Sieber auf der Tagung des Allgemeinen Deutschen Bäderverbandes in Badenweiler zu einer im Interesse der reellen Bäder besonders dankenswerten Warnung veranlaßt¹⁾. Im Zusammenhang damit hatte sich Sieber auch mit der Zuverlässigkeit der Kieselsäurebestimmung in Mineralwässern überhaupt beschäftigt und eine Reihe von Fehlerquellen hierfür zusammengestellt. Zwei davon sind rein analytischer Natur, nämlich einmal die Möglichkeit, daß durch mangelhafte Abscheidung der Kieselsäure zu niedrige oder durch Unterlassen des Fluorierens der gewogenen Kieselsäure zu hohe Werte gefunden werden können, zum anderen die Gefahr, daß infolge des Herauslösens von Silicaten aus dem Flaschenglas zu hohe Kieselsäurewerte erhalten werden. Beide Fehlerquellen spielen zweifellos eine gewisse Rolle. Da aber, namentlich aus dem Schlußsatz der Mitteilung von Hundeshagen und

* Eingegangen am 22. August 1931.

¹⁾ Vgl. Hundeshagen u. Sieber, diese Ztschr. 44, 683 [1931].

Salpetersäure und Ammoniak. Je nach dem Ausfall entscheidet es sich, ob die Bestimmung titrimetrisch oder gravimetrisch zu Ende geführt wird.

Auch bei halogenhaltigen Substanzen ist die Methode anwendbar, sofern die Aufarbeitung gravimetrisch erfolgt.

Die gravimetrische Aufarbeitung erlaubt ferner die Anwendung der Methode auch bei der Anwesenheit flüchtiger anorganischer Bestandteile im Untersuchungsmaterial, die eine titrimetrische Bestimmung ausschließen.

Schließlich sei noch erwähnt, daß sich die Anwendbarkeit auch auf Gemenge von organischem und anorganischem Material, wie Moor, Schlamm u. a., erstreckt.

Analytische Belege.

| Schwefelgehalt in | Neue Methode % | Lampe- methode % | Bomben- methode % |
|---|----------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| Treiböl X | 0,65 | 0,65 | 0,61 0,56 |
| Treiböl Y | 1,13 | 1,13 | 1,08 1,12 |
| Benzol „Kahlbaum“ | 0,0 | 0,0 | 0,0 0,0 |
| 90er Benzol | 0,29 | 0,30 | 0,30 |
| Lösungsbenzol I | 0,05 | 0,03 | |
| Lösungsbenzol II | 0,07 | 0,08 | |
| Schwerbenzol | 0,25 | 0,23 | |
| Abgetropftes Schweröl | 0,74 | 0,76 | 0,69 0,78 } Unter Zusatz von Alkohol |
| Acenaphthenfraktion | 0,59 | 0,58 | 0,43 |
| Rhoer Steinkohlenteer | 0,80 | 0,80 | versagt 0,82 |
| Entwässerter Stein- kohlenteer | 0,96 | 0,94 | versagt |
| Steinkohlenteerpech | 0,67 | | 0,74 |
| Erdölasphalt, mexikanisch | 6,20 | 6,12 | 6,04 |
| Fettfußkohle | 1,78 | | 1,82 |
| Entwässerte Braunkohle a) Flüchtiger S | 0,27 | 0,25 | |
| b) S in der Asche | | 0,70 | |
| | | 0,95 | 0,90 |
| Kautschuk a) Flüchtiger S | 4,01 | 3,99 | |
| b) S in der Asche | 0,39 | | |
| | | 4,40 | |
| Chromleder a) Flüchtiger S | 0,38 | (gravimetrisch bestimmt) | |
| b) S in der Asche | 1,86 | | |
| | | 2,24 | |
| Weißes Hühnereiweiß | 0,09 | (gravimetrisch bestimmt) | |

[A. 176.]

Sieber¹⁾, der Eindruck hervorgerufen werden könnte, daß besonders in älteren Mineralwasseranalysen häufiger mit ihnen zu rechnen wäre, so möchte ich doch darauf hinweisen, daß auf beide Fehlerquellen schon in der Anleitung zur quantitativen Analyse von R. Fresenius Rücksicht genommen wird. Die Notwendigkeit vollständigen Trocknens wird bereits in der ersten Auflage (1845) deutlich erwähnt. Ein Hinweis auf das Fluorieren findet sich zuerst in der III. Auflage, S. 243 (1853). Die seit mehr als 50 Jahren übliche Analysenvorschrift steht in der VI. Auflage, Bd. II, S. 185 (1877–1887). Es heißt dort selbst bezüglich der Kieselsäure „Man verdampft völlig zur Trockne... Nach dem Wägen wird sie mit reinem Fluorammonium oder reiner Fluß- und Schwefelsäure erhitzt. Etwa nicht verflüchtigte Anteile werden in Abzug gebracht.“ Dabei wird noch auf den Abschnitt über die Bestimmung der Kieselsäure, in dem sich weitere Angaben bezüglich der vollständigen Abscheidung durch wiederholtes Eindampfen und über das Fluorieren finden, verwiesen. Als Flaschen für die Entnahme der Wasserproben werden in der allgemeinen Anleitung besondere weiße Flaschen gefordert, bei denen, was allerdings nicht ausdrücklich bemerkt ist, ein Auflösen der Glassubstanz durch das Mineralwasser innerhalb der kurzen Zeit, die zwischen Probenahme und Beginn der Analyse liegt, wohl kaum in Frage kommt.

Die von R. Fresenius stammenden Vorschriften für die Analyse der Mineralwässer sind dann später von L. Grün-

hut neu gefaßt und in einigen Punkten noch näher präzisiert worden²⁾). Man darf wohl annehmen, daß alle überhaupt mit der Ausführung von Mineralwasseranalysen befaßten Chemiker diese Vorschriften kennen und im wesentlichen auch nach ihnen gearbeitet haben. Unrichtige Bestimmungen können nur da vorgekommen sein, wo diese, seit Jahrzehnten für die Mineralwasseranalysen maßgebenden Vorschriften außer acht gelassen wurden. In diesen Fällen treffen die Bemerkungen Siebers zweifellos zu. Sie dürfen aber nicht dahin verstanden werden, als ob in allen oder auch nur in einem größeren Teil der in früherer Zeit ausgeführten Mineralwasseranalysen die Kieselsäurebestimmung unzuverlässig wäre. Ich kann im Gegenteil feststellen, daß wir im Laboratorium Fresenius bei zahlreichen Neuuntersuchungen von Mineralwässern in den letzten Jahren, da wo die Quellen unverändert geblieben waren, auch die alten Kieselsäuregehalte wieder gefunden haben.

In diesem Zusammenhang möchte ich auch noch darauf hinweisen, daß in unserem Laboratorium auch eine sehr eingehende, von H und e s h a g e n und S i e b e r bei ihren diesbezüglichen kurzen Betrachtungen nicht erwähnte Experimentaluntersuchung über den Zustand der Kieselsäure in Mineralwässern von L. Grünhut ausgeführt wurde. Die Arbeit

²⁾ Vgl. J. König, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl., Bd. III, 3, S. 546—710, bes. S. 657 [1918].

selbst wurde seinerzeit in der Zeitschrift für Balneologie³⁾ veröffentlicht; ihr wesentlicher Inhalt ist im Handbuch der Balneologie⁴⁾ von E. Hintz und L. Grünhut wiedergegeben. Auf die Abänderungen an den Grünhutschen Berechnungsformeln, die sich aus den heutigen Möglichkeiten der pH-Bestimmung ergeben, habe ich vor kurzem hingewiesen⁵⁾. In der erwähnten Zusammenstellung haben Hintz und Grünhut übrigens auch schon bemerkt, daß der angebliche Kieselsäuregehalt der Quelle zu Rilchingen mit 0,7859 g/kg, der sich in einer Analyse von F. L. Sonnenschein findet und so in das Deutsche Bäderbuch übernommen wurde, vermutlich bei erneuter Bestimmung kaum wieder gefunden werden dürfte. Die vor vielen Jahrzehnten von Sonnenschein untersuchte Augusta-Quelle ist inzwischen versieg. In einer ihr sonst entsprechenden Nachbarquelle erhielten wir vor einigen Jahren nur einen durchaus normalen Gehalt von 0,0485 g m-Kieselsäure.

Berichtigung.

F. Munk: „Die optische Prüfung der Weiß-Pigmente; ein Vorschlag zu deren Standardisierung.“ (44, 945 [1931].) Die Formel auf der ersten Spalte, 6. Absatz, lautet:

$$D = \frac{b}{a} \cdot \Delta, \text{ statt } D = \frac{a}{b} \cdot \Delta.$$

³⁾ Bd. 7, S. 81 u. 127 [1914/15]. ⁴⁾ Bd. I, S. 86 ff. [1916].

⁵⁾ Ztschr. analyt. Chem. 82, 226 [1930].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

15. Dahlemer Medizinischer Abend.

27. Nov. 1931, Harnack-Haus der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft.
Vorsitzender: O. Warburg.

Siegfried Dietrich und Schwiegerk (II. Med. Univ.-Klinik, Charité Berlin): „Die Schilddrüsendurchblutung.“
Methode der Messung der Durchblutung: Durch zwei an dem Blutgefäß gegenüberliegend angebrachte Elektroden, an denen eine Hochfrequenzspannung liegt, wird das Blut in dem betreffenden Gefäß diathermisch erwärmt. Oberhalb und unterhalb der Erwärmungsstelle werden an das Gefäß zwei Lötstellen angelegt, die direkt hintereinandergeschaltet sind. Wird das Blut nicht erwärmt, so herrscht an der Zuführung zu den Lötstellen keine Spannungsdifferenz, da die Lötstellen gleiche Temperatur haben. Schaltet man den Diathermestrom ein, so kann man im Galvanometerausschlag die Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen beobachten. Strömt das Blut rasch durch das Gefäß, so wird es nur wenig durch den Diathermestrom erwärmt, d. h. die Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen ist gering, der Galvanometerausschlag klein. Je langsamer das Blut fließt, um so größer wird der Galvanometerausschlag. Die Eichung der Apparatur erfolgt empirisch.

Die Messungen wurden an Hunden, die leicht narkotisiert waren, vorgenommen. Die bekannten Wirkungen pharmakologischer Stoffe (wie Adrenalin, Cholin) auf die Durchblutung lassen sich mit der neuen Vorrichtung sehr einfach zeigen. Besonderswert ist, daß auch das Hypophysenhinterlappenhormon die Durchblutung der Schilddrüse herabsetzt.

Es ist unbekannt, welche Vorgänge im Körper die Wärme-regulation (durch die Regulation der chemischen Verbrennung) bewirken. Bei Entfernung der Schilddrüse zeigt sich, daß bei großen Schwankungen der Körpertemperatur die Wärme-regulation versagt. Vortr. hat folgende Zusammenhänge zwischen der Körpertemperatur, Schilddrüsendurchblutung und Sauerstoffverbrauch festgestellt: Sinkt die Körpertemperatur, so steigt in demselben Maße die Schilddrüsendurchblutung sofort enorm an (von 3—4 cm³/min auf etwa 15 cm³/min); steigt die Körpertemperatur, so sinkt die Schilddrüsendurchblutung. Mit dem Steigen und Sinken der Schilddrüsendurchblutung steigt und sinkt der Sauerstoffverbrauch. Die gleichen Effekte lassen sich erreichen, wenn man nicht die Körpertemperatur des Versuchstieres variiert, sondern das Blut vor dem Eintritt in die Schilddrüse durch eine um das Gefäß gelegte Kühlmanschette lokal abkühlt. —

In der Diskussion wird hervorgehoben, daß die neue Methode vielleicht geeignet sei, die Primärwirkung der Hormone aufzufinden. Da ein Einfluß von Hormonen auf den Stoff-

wechsel von Zellen und isolierten Geweben bisher nicht beobachtet worden ist, nimmt man an, daß die Hormone primär eine Veränderung der Gefäße im Körper bewirken, denn eben die Gefäße fehlen bei den Versuchen an isoliertem Gewebe. —

Martin Goldner und E. Klee-Rawidowicz (II. Med. Univ.-Klinik, Charité Berlin): „Insulinwirkung auf Zellkulturen.“

Die Messungen sind an Carrel-Kulturen des überlebenden Gewebes vom embryonalen Hühnerherzen vorgenommen worden. Das Wachstum des Gewebes wird planimetrisch gemessen, der Zuckergehalt im Nährboden nach Hagedorn-Jensen bestimmt. Insulin fördert Wachstum und Zucker-verbrauch, der Zucker wird nicht in Glykogen umgewandelt. Die Insulinwirkung ist anfangs am größten (etwa 50%ige Steigerung) und läßt aus sekundären Gründen mit der Zeit nach. Setzt man außer Insulin auch Adrenalin zu, so unterscheiden sich die Kulturen in Wachstum und Glucoseverbrauch nicht von normalen Kulturen. —

Bruno Mendel, Wannsee: „Die Wirkung der Brenztraubensäure auf die Milchsäuregärung tierischer Zellen.“

Die anaerobe Gärung tierischer Zellen — verwendet wurden graue Hirnsubstanz, Darmschleimhaut und Leber der Ratte — wird durch Zusatz von Brenztraubensäure in kleiner Konzentration ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) um mehrere 100% gesteigert. Die Wirkung der Brenztraubensäure ist eine katalytische, denn es werden in etwa 3 h Milchsäuremengen gebildet, die das 10- bis 20fache der zugesetzten Brenztraubensäure ausmachen. — Schüttelt man die Zellen vor der Messung der anaeroben Gärung 20 min in Sauerstoff, so steigt danach bei Brenztraubensäurezusatz die anaerobe Gärung noch stärker als sonst, sie erreicht die Größenordnung der Gärung des Jense-Sarkoms. — Die aerobe geringfügige Gärung wird durch Brenztraubensäure nicht beeinflußt, setzt man aber in Luft zu der Zellsuspension Blausäure minimaler, d. h. nicht atmungshemmender Konzentration ($\frac{1}{5000}$), so steigt in Gegenwart von Brenztraubensäure die Gärung ebenfalls bis zur Größenordnung der Gärung von Tumorzellen an. Ohne Brenztraubensäure wird die aerobe Gärung durch die kleine Blausäurekonzentration nicht beeinflußt. Die Wirkung der Blausäure erklärt Vortr. dadurch, daß sie den Glycerinaldehyd bindet. Glycerinaldehyd hemmt, wie Vortr. vor kurzem gezeigt hat, die Gärung tierischer Zellen schon in kleinen Konzentrationen ganz erheblich. — Die Bestimmung der Brenztraubensäure geschah bei großen Brenztraubensäuremengen nach der von Warburg angegebenen Methode durch Zersetzung mit der Neuberg'schen Carboxylase (man verwendet Hefesaft). Die Carboxylase zerlegt Brenztraubensäure in Acetaldehyd und Kohlensäure, die manometrisch gemessen wird. Die Bestimmung kleiner Brenztraubensäuremengen geschah auf folgende Weise: Setzt man zu