

| | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|----------|----------------------|
| Ber. nat.-med. Ver. Innsbruck | Band 57 Festschr. Scheminzky | S. 59—64 | Innsbruck, Dez. 1969 |
|-------------------------------|---------------------------------|----------|----------------------|

Untersuchungen über die katalytische Wirkung der Gasteiner Thermalwässer

von

Erwin G. KOMMA

(Aus dem Forschungsinstitut Gastein der Österreichischen Akademie der Wissenschaften in Badgastein (Mitt. Nr. 343) und dem Institut für Physiologie und Balneologie der Universität Innsbruck; Vorstand beider Institute: Univ.-Prof. Dr. F. Scheminzky)

Investigations about the catalytic effects of the thermal springs of Badgastein

Synopsis: After a short revision of relevant publications of other authors the thermal springs of Badgastein are characterized shortly by the results of a chemical analysis. Then all employed methods to discover catalytic effects (catalytic reaction with H_2O_2 , phenolphthalein, phenolphthalein + H_2O_2 and benzidine + H_2O_2) gave negative results. Finally it is shown that there is no Fe^{2+} in the thermal water of Badgastein, but only Fe^{3+} probably in $[FeF_6]^{3-}$ anions.

Nahezu alle chemischen Reaktionen stehen mehr oder weniger unter dem Einfluß bestimmter Substanzen — der Katalysatoren. Darunter versteht man ganz allgemein Stoffe, die die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöhen (positive Katalysatoren) oder erniedrigen (negative Katalysatoren) ohne dabei selbst verbraucht zu werden, so daß sie nach der Reaktion unverändert wieder vorliegen und in der Reaktionsgleichung daher nicht auftreten. Der deutsche Physikochemiker Wilhelm OSTWALD hat die Wirkungsweise eines positiven Katalysators sehr anschaulich mit der Wirkung eines Schmiermittels auf ein Räderwerk verglichen, welches sich ungeölt nur mit großer Reibung und daher sehr langsam bewegt. Ölt man die Achsen, so erfolgt der Ablauf des Räderwerkes schneller, während die treibende Kraft durch das Ölen keine Änderung erfährt.

Bereits im Jahre 1902 regte W. MEYERHOFFER (1902) an, die Heilquellen auf die Anwesenheit katalytisch wirkender Stoffe zu prüfen und 9 Jahre später war es R. GLÉNARD (1911), der als Erster derartige Untersuchungen an den Mineralwässern von Vichy durchführte. Er konnte zeigen, daß das Wasser von Vichy

Kolloide enthält, welche die Fähigkeiten haben, die Zersetzung von Wasserstoffperoxid zu beschleunigen. Einer anderen Nachweisreaktion, der Blaufärbung einer essigsäuren Benzidinlösung in Gegenwart von Wasserstoffperoxid, bediente sich BAUDISCH bei Versuchen mit den eisenhaltigen Franzensbader Quellen. Alle diese Arbeiten wurden später von einer Reihe weiterer Verfasser¹ fortgesetzt und führten zu mehreren verschiedenen Nachweisreaktionen.

Das Gasteiner Thermalwasser wurde zuerst von H. BRANTNER (1936) auf seine katalytische Wirkung hin untersucht. Die Wässer der Gasteiner Heilquellen, welche in einer Seehöhe zwischen 937 m und 1034 m in über 20 Quellen bzw. Quellgruppen mit mehr als 90 Einzelaustritten entspringen, zeichnen sich aus durch ihren Gehalt an Radon (Radium-Emanation) und die Austrittstemperatur, welche bei den wichtigsten Quellen 40° C übersteigt. Als Beispiel für den Chemismus der Gasteiner Thermalwässer sei die Analyse der Quelle VII — Neue Franzens-Quelle — wiedergegeben (Tab. 1).

Zu den Versuchen im Jahre 1936 von H. BRANTNER wurden folgende Wässer herangezogen: Thermalmischwasser aus der Ortsleitung, durch Abstellenlassen gealtertes Thermalwasser und — als „Heiltafelwasser“ bezeichnetes — abgefülltes Thermalmischwasser mit künstlichem Kohlensäurezusatz, sowie quellfrische Wässer aus der Quelle I — Franz-Josefs-Quelle, Quelle II — Rudolfs-Quelle, Quelle XII — Reißbacher Quelle, Quelle XIV — Grabenbäcker Quelle und verschiedene Vergleichswässer.

Das Arbeitsprogramm umfaßte damals folgende Punkte:

1. Prüfung mit der Benzidinreaktion.
2. Prüfung mit der Phenolphthaleinreaktion.
3. Prüfung mit der Guajakreaktion.
4. Katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid.
5. Abbau von Stärke durch Pankreasamylasen.
6. Reduktion von Methylenblau durch Fermente der Leber.

Die Punkte 1—3 brachten negative Ergebnisse, was BRANTNER zur Annahme veranlaßte, daß Eisen und Mangan eventuell in komplexer Form vorliegen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffperoxid (Punkt 4) lag um 2 Zehnerpotenzen niedriger als bei anderen eisen- und manganhaltigen Quellen. Lediglich die Reaktionen unter Punkt 5 u. 6. brachten insofern positive Ergebnisse, als in Thermalwasser eine Förderung dieser enzymatischen Vorgänge festzustellen war.

¹ R. FRESENIUS u. L. GRÜNHUT, M. BENDER u. J. HOPPE, E. GIURGIEA, W. HEUBNER, u. a.

Tabelle 1

Große Heilwasseranalyse der Quelle VII — Neue Franzens-Quelle, Badgastein

Entnommen am 29. 9. 1967

Ausgeführt von E. G. Komma

In 1 kg des Wassers sind enthalten

| Kationen: | mg | mval | mval% |
|---|---------------|--------------|--|
| Kalium (K ⁺) | 4,88 | 0,125 | 2,50 |
| Natrium (Na ⁺) | 86,3 | 3,754 | 74,98 |
| Lithium (Li ⁺) | 0,25 | 0,036 | 0,72 |
| Ammonium (NH ₄ ⁺) | 0 | 0 | 0 |
| Calcium (Ca ⁺⁺) | 20,84 | 1,040 | 20,77 |
| Magnesium (Mg ⁺⁺) | 0,49 | 0,040 | 0,80 |
| Eisen (III) (Fe ⁺⁺⁺) | 0,016 | 0,0009 | 0,02 |
| Aluminium (Al ⁺⁺⁺) | 0,08 | 0,0089 | 0,18 |
| Mangan (Mn ⁺⁺) | 0,01 | 0,0004 | 0,01 |
| | | <hr/> 5,0052 | <hr/> 99,98 |
| Anionen: | | | |
| Nitrat (NO ₃ [']) | 0 | 0 | 0 |
| Nitrit (NO ₂ [']) | 0 | 0 | 0 |
| Chlorid (Cl [']) | 30,87 | 0,871 | 17,40 |
| Fluorid (F [']) | 5,8 | 0,305 | 6,09 |
| Sulfat (SO ₄ ^{''}) | 141,3 | 2,942 | 58,76 |
| Hydrogenphosphat (HPO ₄ ^{'''}) | 0,02 | 0,0004 | 0,01 |
| Hydrogencarbonat (HCO ₃ [']) | 54,2 | 0,888 | 17,74 |
| | <hr/> 345,056 | <hr/> 5,0064 | <hr/> 100,00 |
| | | mmol | |
| meta-Borsäure (HBO ₂) | 1,69 | 0,039 | |
| meta-Kieselsäure (H ₂ SiO ₃) | 62,4 | 0,799 | |
| | <hr/> 409,146 | | |
| | | | cm ³ bei 0° C und 760 Torr |
| Freies Kohlendioxyd (CO ₂) | 0 | 0 | |
| Sauerstoff (O ₂) | 5,2 | 0,163 | 3,64 |
| Stickstoff (N ₂) und Edelgase | 10,06 | 0,359 | 8,04 |
| | <hr/> 424,406 | | <hr/> 11,68 |

Im Jahre 1937 untersuchte P. KRUMHÖLZ das Thermalwasser auf die Fähigkeit, die Reaktionen zwischen Phenylendiamin und Wasserstoffperoxid zu katalysieren. Das Ergebnis war ebenfalls negativ.

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. F. SCHEMINZKY wurde dieses Thema in den Sommermonaten 1965 erneut aufgegriffen. Die Auswahl der durchzuführenden Reaktionen wurde in Anlehnung an eine von WAGNER (1934) getroffene Einteilung der katalytisch wirksamen Stoffe, die in Wässern vorkommen können, getroffen.

Demnach unterscheidet man:

Peroxidasen, Substanzen mit der Fähigkeit, das H_2O_2 dermaßen zu aktivieren, daß das O_2 aus dem H_2O_2 auf Phenole, Amidverbindungen u. a. übertragen wird.

Oxidasen, welche farblose Substanzen durch Oxidation färben.

Katalasen, welche das H_2O_2 zerstören, aber unfähig sind, das O_2 auf andere Verbindungen zu übertragen.

Methoden: An den zu untersuchenden Wässern wurden daher folgende Reaktionen ausgeführt:

1. Katalasewirkung mit H_2O_2

250 ml Quellwasser wurden in einen Kolben gebracht, auf $20^\circ C$ abgekühlt und im Wasserbad bei konstanter Temperatur belassen. 5 Minuten nach der Probenahme wurde mit 25 ml H_2O_2 (1,5%) versetzt. In bestimmten Zeitabständen wurden 25 ml der Mischung entnommen, mit H_2SO_4 (1:4) angesäuert und mit n/10 Permanganatlösung titriert². Zum Vergleich wurde derselbe Versuch auch mit bidest. Wasser durchgeführt (Tab. 2).

2. Oxidasewirkung mit Phenolphthalein

Reagens:

100 ml destilliertes Wasser werden versetzt mit

2 g Phenolphthalein

20 g KOH

10 g Zinkstaub

Das Reagens wird gekocht bis zur Entfärbung und in dunkler Flasche aufbewahrt.

10 ml Quellwasser wurden mit einigen Tr. Reagens und einigen Tr. Essigsäure (30%) versetzt. Positive Reaktion ergibt Rotfärbung.

3. Peroxidasewirkung mit Phenolphthalein + H_2O_2

Bei negativer Reaktion (2) werden einige Tropfen H_2O_2 zugegeben. Positive Reaktion ergibt Rotfärbung.

4. Peroxidasewirkung mit Benzidin + H_2O_2

(Nach ALEXANDROFF-PAWLOFF)

² Die Entnahme der zu titrierenden Probe erfolgte jeweils — vom Zeitpunkt der Zugabe des Wasserstoffperoxyds an gerechnet — nach 1, 10, 30, 60 Minuten und 2, 3, 6, 9 Stunden.

3 ml Quellwasser wurden mit 2—3 Tr. Essigsäure (30%) angesäuert und mit 2 Tr. H_2O_2 (1,5%) + 3 Tr. einer gesättigten alkoholischen Benzidin-Lösung versetzt. Positive Reaktion ergibt Blaufärbung binnen einer Minute.

Ergebnisse: Nach Punkt 2), 3), 4) wurden drei Quellen und zwar Quelle VI — Doktor-Quelle, Quelle VII — Neue Franzens-Quelle und Quelle IX — Elisabeth-Quelle (Mischwasser aus den Austritten 8—12) untersucht, wobei sämtliche Versuche negativ ausfielen.

Nach Punkt 1) wurde neben den oben erwähnten Quellwässern auch noch die Quelle X — Fledermaus-Quelle (Austritt 3) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Zusammenfassende Übersicht über die H_2O_2 -zersetzende Wirkung der Quellen VI, VII, IX, X

| Zeitintervalle (bezogen auf Mischung) | Quelle VI ml $KMnO_4$ | Quelle VII ml $KMnO_4$ | Quelle IX/8—12 ml $KMnO_4$ | Quelle X/3 ml $KMnO_4$ | Aqua bidest. ml $KMnO_4$ |
|---|-----------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| nach 1 Minute | 10,70 | 10,63 | 10,68 | 10,66 | 10,68 |
| nach 10 Minuten | 10,72 | 10,58 | 10,68 | 10,61 | 10,68 |
| nach 30 Minuten | 10,70 | 10,61 | 10,68 | 10,65 | 10,68 |
| nach 60 Minuten | 10,70 | 10,58 | 10,70 | 10,63 | 10,63 |
| nach 2 Stunden | 10,68 | 10,57 | 10,68 | 10,65 | 10,70 |
| nach 3 Stunden | | 10,58 | 10,62 | 10,63 | 10,65 |
| nach 6 Stunden | | 10,55 | 10,60 | 10,63 | 10,67 |
| nach 9 Stunden | | | 10,58 | 10,58 | 10,68 |

Tabelle 2 zeigt nun, daß das Gasteiner Thermalwasser praktisch keine Wasserstoffperoxid zersetzende (katalytische) Wirkung aufweist. Da diese meist dem Eisen(II)-Ion (Fe^{2+}) zugeschrieben wird, wurden nun die Austritte 4, 7 und 8—12 der Quelle IX — Elisabeth-Quelle und im Jahr darauf (1966) die Mischwässer sämtlicher Gasteiner Quellen auf die Anwesenheit von zweiwertig ionisiertem Eisen untersucht. Zum qualitativen Nachweis wurde die sehr empfindliche Reaktion zwischen Fe^{2+} und 2.2'-Dipyridyl herangezogen, welche jedoch in sämtlichen Fällen negativ ausfiel. Als untere Nachweisgrenze konnte gefunden werden, daß noch ein Gehalt von 0,001 mg Fe^{2+} /kg als niedrigste Konzentration ohne optische Hilfsmittel erfaßt werden kann. Nach bereits vorliegenden Analysen aus den Jahren

1953 bis 1967 schwankt der Eisengehalt jedoch zwischen 0,015 und 0,06 mg/kg bei den verschiedenen Quellen, liegt also beträchtlich über der oben erwähnten Nachweisgrenze. Infolgedessen wurde nun das Quellwasser zur Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} nach dem Ansäuern mit HCl mit einer 10%igen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid versetzt, mit Ammoniumacetat abgepuffert und nun 2.2'-Dipyridyl zugegeben. Es zeigte sich eine deutliche Rotfärbung des $\text{Fe(II)-Tris-[2.2'-dipyridyl]}$ -Komplexes.

Es kann also wohl gesagt werden, daß das Gasteiner Thermalwasser kein Eisen in zweiwertiger Form enthält, sondern daß dieses, der schon oft ausgesprochenen Vermutung entsprechend, als **Eisen (III) und zwar in Komplexen**, vorliegt. Mit großer Wahrscheinlichkeit muß angenommen werden, daß es sich um den Hexafluoro-Komplex $[\text{FeF}_6]^{3-}$ handelt, worin das Eisen in der Oxidationszahl +3 aufscheint.

Hierbei ist die, bereits von BRANTNER (1936) mitgeteilte, empirische Feststellung von GAISSER erwähnenswert, daß unter den Quellen mit der kleinsten Katalasewirkung gerade die besten Bäder-Quellen sind, während sich unter denjenigen mit großer Katalasewirkung die meisten und bestbekanntesten Trink-Quellen befinden. Also eine für das Kurmittel des Gasteiner Tales sehr zutreffende Hypothese.

Literaturverzeichnis

- MEYERHOFFER, W. (1902): Die chemisch-physikalische Beschaffenheit der Heilquellen. Hamburg.
- GLÉNARD, R. (1911): Les colloïdes et le pouvoir catalytique des eaux de Vichy, Issoudin.
- BRANTNER, H. (1936): Versuche über die katalytischen Eigenschaften der Gasteiner Quellen. Archiv des Forschungsinstitutes Gastein.
- WAGNER (1934): zitiert in ALEXANDROFF, W. A. und PAWLOFF, D.: Die katalytische Aktivität der Mineralwässer und eine neue Methode der quantitativen Bestimmung derselben. Der Balneologe 1, 274.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte des naturwissenschaftlichen-medizinischen Verein Innsbruck](#)

Jahr/Year: 1969

Band/Volume: [57](#)

Autor(en)/Author(s): Komma Erwin G.

Artikel/Article: [Untersuchungen über die katalytische Wirkung der Gasteiner Thermalwässer. 59-64](#)