

trächtigkeit des Reinheitsgrades genau so wie die Einsinnigkeit des biochemischen Geschehens eine chemische Notwendigkeit zu sein scheint.

Durch kristallisationsähnliche Vorgänge ließe es sich zwar verstehen, daß innerhalb eines Individuums Bezirke entstehen, in welchen der optische Reinheitsgrad der dort vorkommenden stereoautonomen Substanzen — und damit des ganzen dort vorkommenden Systems optisch aktiver Verbindungen — vollkommener ist als in der Durchschnittssubstanz des betreffenden Individuums. Die Entstehung solcher Bezirke erfolgt aber auf Kosten des Reinheitsgrades der restlichen Substanz des Individuums; denn durch die kristallisationsähnlichen Vorgänge werden die unerwünschten Antipoden nicht beseitigt, sondern nur von gewissen Stellen, an welchen z. B. die Abtrennung neuer Individuen erfolgen soll, ferngehalten. Die Beseitigung einmal entstandener unerwünschter Antipoden dürfte je nach der Beschaffenheit (z. B. Molekulargewicht und kolloider Zustand) der betreffenden Stoffe eine sehr schwierige Aufgabe sein, indem, wie eingangs angeführt wurde, dem Organismus nur für die Umsetzung der „erwünschten“ Antipoden wirksame Fermente zur Verfügung stehen.

Die Schwierigkeit dieser letzteren Aufgabe sowie die Richtigkeit der gesamten übrigen Überlegungen bestehen unabhängig davon, ob der für den ungestörten Ablauf erforderliche Reinheitsgrad der stereoautonomen Pfeiler-substanzen sehr groß ist oder nicht, d. h. unabhängig davon, ob zur Störung der normalen Vorgänge Beimischungen der unerwünschten Antipoden erforderlich sind, welche nach Prozenten oder nach millionstel Prozenten der Gesamtsubstanz zählen. Um die Verhältnisse nach dieser Richtung klar zu machen, ist es nützlich, die Haltbarkeitsgleichung auf die folgende Form zu bringen: Der Reinheitsgrad der am Katalysator frisch synthetisierten Substanz ist gekennzeichnet durch:  $C_{B_r}/C_{B_l} = k_r/k_l$  (vgl. loc. cit. I, S. 27, 28), wobei den Annahmen gemäß  $k_r/k_l$  sehr klein ist (z. B. gleich  $10^{-6}$ ). Die Zeit, während welcher nun die synthetisierte Substanz mit dem Katalysator in Berührung bleiben muß, damit die relative Konzentration des unerwünschten Antipoden sich verdoppelt, damit also  $C_{B_r}/C_{B_l}$  auf  $2 \cdot k_r/k_l$  (in dem Beispiel von  $10^{-6}$  auf  $2 \cdot 10^{-6}$ ) ansteigt, ist dann gleich:

$$\tau \left( \frac{C_r}{C_l} = \frac{k_r}{k_l} \right) \rightarrow \left( \frac{C_r}{C_l} = 2 \cdot \frac{k_r}{k_l} \right) = K \cdot \tau_{akt} \quad (5)$$

d. h. unabhängig von  $k_r/k_l$ . Dabei ist  $\tau_{akt}$  wie in (4) die zur Herstellung des höchst aktiven Zustandes benötigte Zeit,  $K$  die Gleichgewichtskonstante. Die in (5) gekennzeichnete Zeit ist natürlich von  $\tau_{rac}$  aus Gleichung (4) verschieden, denn bei  $\tau_{rac}$  handelt es sich um die Zeit, während welcher die optische Aktivität auf den  $e$ -ten Teil des ursprünglichen Wertes absinkt; bei der in (5) definierten Zeit dagegen um die Zeit, während welcher die Konzentration des unerwünschten Antipoden sich in der frisch dargestellten Substanz z. B. von  $10^{-6}$  auf  $2 \cdot 10^{-6}$  vermehrt.

Es verlaufe z. B. eine Reaktion nach dem Schema:  $A_1 + A_2 = B$  in solcher Weise, daß die Änderung der freien Energie etwa 10000 cal/Mol beträgt<sup>17)</sup>, sofern die Substanzen  $A_1$ ,  $A_2$  und  $B$  (letzteres die aktive Substanz) in Einheitskonzentration (Mol/l) eingesetzt bzw. erhalten werden. Die Konzentration von  $A_2$  werde für den Versuch konstant gleich  $10^{-4}$  gehalten, so daß diese Konzentration in die Gleichgewichtskonstante für den Übergang  $A \rightarrow B$  hineingenommen werden kann [Überführung des vorgelegten Reaktionsschemas in das Reaktionsschema (b)]. In solchem Falle ergibt sich für die Konstante  $K$  in (5)

$$\text{für } T = 300^\circ \text{ abs. die Größe: } \frac{C_B}{C_{A_1}} = K = 10^{3,24} = 1,75 \cdot 10^3.$$

Wenn  $\tau_{akt} \approx 10$  min gesetzt wird, so ergibt sich endlich aus (5):

$$\tau \left( \frac{C_{B_r}}{C_{B_l}} = \frac{k_r}{k_l} \right) \rightarrow \left( \frac{C_{B_r}}{C_{B_l}} = 2 \cdot \frac{k_r}{k_l} \right) = 12 \text{ Tage}$$

Wenn während Zeiten dieser Größenordnung schon eine merkliche Verschlechterung des optischen Reinheitsgrades eintritt, so erkennt man, daß den vorstehenden Betrachtungen, soweit sie insbesondere das Nachlassen des optischen Reinheitsgrades betreffen (Wirkung der Fermente selbst, sowie Wirkung des Alterns), eine wirkliche Bedeutung im biochemischen Geschehen zukommen dürfte.

[A. 21.]

<sup>17)</sup> Die Wärmetönung bei Umsetzung von Para-Formaldehyd (fest) in Glucose (fest) beträgt (pro Mol  $\text{CH}_2\text{O}$ ) ebenfalls ungefähr 10000 cal/Mol und dürfte ungefähr der freien Energie dieser Umsetzung gleich sein.

## Wie man in China Schwefelschwarz macht\*).

Von Dr. LEONH. SCHULER, Tsinan, Schantung.

(Eingeg. 27. Februar 1936.)

Gelegentlich einer wissenschaftlichen Untersuchung über die örtlichen althergebrachten als auch über die modernen chinesischen chemischen Betriebe als kurze selbständige Abschlußarbeit an einer chinesischen Universität hatte Verf. Einblick in die 4 hiesigen Fabriken für Schwefelschwarz. Es ist überraschend, zu sehen, wie es möglich ist, daß mit geradezu behelfsmäßigen Einrichtungen ein erfolgreicher Wettbewerb mit eingeführtem Schwefelschwarz gewagt wird.

Die 3 größeren Firmen am Platze (etwa 300000 Einwohner) arbeiten mit einem Kapital von je 100000 bzw. 60000 chin. \$ (etwa = ebensoviel RM.) und beschäftigen 67, 17, 18 (entsprechend) Angestellte. Die Arbeits- und Marktverhältnisse sind bei allen so ziemlich die gleichen, so daß die Angaben für ein Beispiel genügen. Die Preise der Rohstoffe waren zur Zeit der Untersuchung (Frühjahr 1935): Phenol (aus Japan und Deutschland) 1 lb. 0,46

bis 0,50 chin. \$; Salpetersäure (Japan), 40° Bé 0,16 \$; Schwefelsäure (Japan), 60° Bé 0,77 \$; Natriumsulfid (etwa 60% oder weniger) aus Japan oder Tsinan 0,065 bis 0,068 \$; Schwefel (Honan) 0,072 bis 0,10 \$.

Die Anlagen sind im Winter stärker tätig als im Sommer. An einigen anderen Plätzen fängt man auch bereits an, mit Chlorbenzol als Ausgangsstoff zu arbeiten. Die hiesigen Anlagen sind in der Ferne leicht kenntlich an den zeitweise dem hohen Kamin entsteigenden Wolken nitroser Gase und in der Nähe an den von Nitrophenolen gelbgefärbten Hunden in der Nachbarschaft. Eigentümlich ist ferner allen Anlagen, daß kein irgendwie chemisch Vorgebildeter als Leiter oder Angestellter anzutreffen ist. Größtenteils wurden die Verfahren von ehemaligen Werkangestellten bei japanischen Firmen (z. B. in der Mandschurei) abgeguckt und nach Gutdünken vereinfacht.

Die Darstellung des Dinitrophenols geht im Nitrierraum vor sich: 4—6 große Töpfe aus Granit (vom Laoshan, aus Tsingtao, 10 Bahnstunden von hier) von etwa 100 l Inhalt, einen Meter hoch, mit 15 cm dicker Wandung, aus einem Stück gearbeitet, mit granitem

\* Anmerkung der Redaktion: Obgleich vorstehender Aufsatz nichts chemisch Neues bringt, veröffentlichen wir ihn dennoch, weil er die im fernen Osten erwachte chemisch-technische Betätigung zeigt.

Deckel (mit Schwefel eingedichtet), in dem sich 3 Löcher befinden, und unten mit einem durch einen Holzpflock geschlossenen seitlichen Zapfloch, stehen rund um ein nach unten führendes Abzugsstutzrohr. Das Ganze ist in Mauerwerk eingeschlossen, so daß nur ein Teil der Topfaußenwände und deren Deckel sichtbar bleiben. Durch die drei Löcher im Deckel läßt man sehr langsam, stetig und mehr oder weniger gleichzeitig zufließen: geschmolzenes Phenol, aus einer Blechdose, deren Außenmantel mit heißem Wasser gefüllt ist; Schwefelsäure und Salpetersäure je aus einem Glasstutzen mit Glashahn; und zwar in einem Ansatz, pro Kessel etwa 3 l Phenol, 2 l Schwefelsäure und 3 l Salpetersäure. Mit genaueren Gewichtsangaben sind die Leute naturgemäß zurückhaltend. Eine Firma benutzt überhaupt keine Schwefelsäure. Die Mischung wird heiß, selbst die dicken Granittöpfe werden fühlbar warm. Irgendwelche Beherrschung der Temperatur ist nicht möglich. Alle Firmen sind einig in der Angabe, daß sie in der Winterkälte mehr Ausbeute erzielen als im Sommer: Viel nitrose Gase und Säuredämpfe entweichen durch den unterirdischen Gaskanal, an dem einige Steinguttöpfe mit kaltem Wasser zum Zurückhalten von Säure und mitgerissenem Dinitrophenol angeschlossen sind, in den hohen Kamin und ins Freie. Wenn die Hauptgasentwicklung nachgelassen hat,

werden die Holzstopfen der Reihe nach ausgestoßen und der breiige Inhalt der Granittöpfe in eine Reihe billiger Tontöpfe von je etwa 10 l Inhalt einlaufen gelassen. Die heißen Töpfe bleiben stehen, bis sie genügend kalt sind und das Auskristallisieren beendet ist. Auch eine Ammoniakkühlanlage zur Durchführung der Reaktion oder wenigstens zum Einstellen der Gefäße in einen Kühlraum befindet sich bei einer Firma bereits in Aufstellung. Man filtriert durch hölzerne „Siebe“ in Granittröge. Die Abfallsäure findet keine Verwendung. An rohem 2,4-Dinitrophenol erhält man aus 100 lbs. Phenol etwa 70–80 lbs., d. h. 35–45% der Theorie.

Nun folgt die Farbstoffdarstellung: In 6 großen, offenen, gußeisernen Kesseln von je etwa 200 l Inhalt wird über direktem Feuer das Dinitrophenol mit Schwefelnatrium (zum Teil aus ortsansässigem Betrieb und dann unter 60%ig), Schwefel und Wasser eingekocht unter Rühren von Hand mit hölzernen Stangen. Die Gewichtsverhältnisse dürften dem Verhältnis 112 g Dinitrophenol, 348 g  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 104 g S, 400  $\text{cm}^3$  Wasser entsprechen. Das fertige Produkt wird nach etwa 12 h als zähe Paste in Blechbüchsen für den Verkauf abgefüllt. Preis: die 1-lb.-Büchse 0,35 chin. \$. 2,44 Teile chinesisches Schwarz lieferten dieselbe Tiefe der Ausfärbung wie 1 Teil deutsches Schwefel-schwarz. [A. 24.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Zur Prüfung von Beizbädern im Emaillierwerk.

Von Dr. OTTO WAHLE.

(Eingeg. 13. September 1935.)

Materialprüfstelle der Siemens-Elektrowärme G. m. b. H., Sörnewitz bei Meißen.

Vor der Emaillierung werden Waren aus Eisenblech in ruhenden Bädern durch Salzsäure von Rost und Zunder befreit. Diesem bei normaler Temperatur ausgeführten Beizen der Teile geht gewöhnlich ein Entfettungsprozeß voraus, der in Behandlung mit den bekannten wasserlöslichen alkalischen Entfettungssalzen oder in einer Glühung bestehen kann und der den Zweck verfolgt, einen gleichmäßigen Angriff der Beizsäure an allen Stellen des Waren-teiles herbeizuführen.

Nach einer gewissen Betriebszeit werden die Beizbäder durch den allmählichen Verbrauch der Säure und durch die Aufnahme von Salzen des Eisens für ihre Bestimmung unbrauchbar und müssen durch frisch angesetzte Beizen ersetzt werden. Auf die Frage nach der Dauer der Brauchbarkeit gibt am genauesten die chemische Analyse Antwort; die Entscheidung darüber, bis zu welchem Höchstgehalt an Eisensalzen die Beize noch verwendet werden darf, damit der gewünschte Erfolg in jeder Beziehung erzielt wird, wird wohl meist auf Grund von Erfahrungen gefällt werden. Es wird dabei zu berücksichtigen sein, daß es vorteilhaft ist, eine Beize nicht mehr zu verwenden, die mit Eisen allzusehr angereichert ist, selbst wenn sie noch einen leidlich hohen Säuregehalt besitzt.

Tabelle 1 unterrichtet über die Änderung des Gehaltes von Salzsäure mit 5, 10 und 18% (entsprechend 50, 100 und 180 g reinem Chlorwasserstoff in einem Liter Beize), wenn Eisen darin aufgelöst wird. Die Werte gelten zwar, streng genommen, nur für den Fall der vollkommen verlustlosen Auflösung von reinem Eisen in reiner Salzsäure unter Luftabschluß und Ausschluß hydrolytischer Nachlieferung von Säure, geben aber auch ein genügend klares Bild über die in den Beizen im Betrieb stattfindenden Veränderungen, wo der Lösungsvorgang sich nicht verlustlos abspielt und sich auch auf die verschiedenen Oxyde des Eisens erstreckt.

Tabelle 1.

Von der Salzsäure aufgelöste Menge Eisen (Fe) in g je Liter	Abnahme des Prozentgehaltes an freier Säure je Liter Beize bei einer Ausgangskonzentration von		
	5%	10%	18%
0	5,0	10,0	18,0
2	4,74	9,74	17,74
5	4,34	9,34	17,34
10	3,69	8,69	16,69
15	3,04	8,04	16,04
20	2,39	7,39	15,39
25	1,73	6,73	14,73
30	1,08	6,08	14,08
35	0,43	5,43	13,43
40	—	4,79	12,79
45	—	4,14	12,14
50	—	3,47	11,47

Für je 1 g Eisen, das in einem Liter der Beize aufgelöst wird, sinkt der Gehalt an freier Säure in diesem Liter um etwa 0,1%; bei den beiden stärkeren Säuren bestehen immerhin noch nennenswerte Säurekonzentrationen, wenn die Beize bereits 40–50 g Eisen je Liter aufgenommen hat.

Die Gefahren eines zu hohen Eisengehaltes in den Beizen<sup>1,2)</sup> beruhen auf der Unmöglichkeit, bei den technischen kurzzeitigen Spülvorgängen nach dem Beizen die eisenhaltigen Säurereste vom Blech restlos zu entfernen. Bei dem der Spülung in kaltem, fließendem Wasser meist angeschlossenen Spülen in heißem, sodahaltigem Wasser erfolgt sogar eine gewisse Fixierung der Eisensalze in den Blechporen. Naturgemäß steigt diese Möglichkeit und damit die Gefahr von Emaillefehlern (Ausbrennungen) mit der wachsenden Konzentration der Eisensalze in der Beize. Nach <sup>2)</sup> soll der Eisengehalt von 40–60 g Fe je

<sup>1)</sup> Ludwig Stuckert, Die Emailfabrikation, Berlin, Julius Springer 1929.

<sup>2)</sup> H. Bablik, Grundlagen des Verzinkens, Julius Springer 1930.