

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 Steingutöpfe 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 cm³ 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 Schwefelschwarz. [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^{1,2)} 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, fließenden 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 ²⁾ soll der Eisengehalt von 40–60 g Fe je

¹⁾ Ludwig Stuckert, Die Emailfabrikation, Berlin, Julius Springer 1929.

²⁾ H. Bablik, Grundlagen des Verzinkens, Julius Springer 1930.

Liter nicht überschritten werden, eine Angabe, die durch eigene Erfahrungen bestätigt worden ist und deshalb im folgenden als die zulässige Grenzkonzentration einer Salzsäurebeize am Eisen angesehen werden soll.

Für die Betriebskontrolle der Beizerei handelt es sich nun darum, den Zeitpunkt zu erfassen, zu dem diese gefährliche Anreicherung eingetreten, mithin ein neues Beizbad anzusetzen ist.

Analytische Eisenbestimmungen der Beize im Betrieb auszuführen ist kaum möglich. Säurebestimmungen sind ebenfalls verhältnismäßig umständlich. Am einfachsten durchführbar und meist bereits vertraut bei der Untersuchung von Flüssigkeiten ist die sog. Badschwere-Messung, die Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Flüssigkeit mit dem Aräometer. Die nachstehend mitgeteilten Versuche verfolgen den Zweck, für die Kontrolle der Beizbäder des eigenen Betriebes auf diesem Wege geeignete Unterlagen zu schaffen.

Es wurden je eine Salzsäurelösung von genau 5, 10 und 18% Chlorwasserstoffgehalt hergestellt. Diese entsprechen annähernd technischen Beizbädern, welche durch Mischung von 1 Teil handelsüblicher Salzsäure von 19/21° Bé mit 1,2 oder 6 Teilen Wasser angesetzt werden. In je 250 cm³ dieser Säuren wurden in der Wärme bestimmte Mengen Eisen (als ferrum metallicum pro analysi, Merck) zur Auflösung gebracht, und zwar um Salzsäureverluste durch Verdampfung auszuschließen, an einem hinreichend großen Rückflußkühler und bei möglichst niedriger Temperatur.

Um eine definierte Eisen(II)salzlösung zu erhalten, wurde sowohl bei der Auflösung als auch beim anschließenden Abkühlen der Lösung ein Strom gewaschener und getrockneter Wasserstoff eingeleitet. Der genaue Eisengehalt der Lösung wurde nach beendeter Auflösung durch Probeentnahme und Titration nach *Fresenius* ermittelt. Anschließend wurde das spezifische Gewicht der Lösung durch Auswägen von 100 cm³ im Pyknometer bei 25° festgestellt.

Die ständig im Eisen vorhandenen und nur zum Teil in der Beize gelöst verbleibenden Eisenbegleiter Kohle, Silicium, Phosphor, Schwefel und Mangan sind bei dieser Untersuchung ihrer geringen Menge wegen unberücksichtigt geblieben. Verfolgt wurde lediglich die Änderung des spez. Gewichtes in Abhängigkeit von der Anreicherung der Säure an Eisen(II)salzen.

Daß das Gleichgewicht zwischen Eisen (II)- und Eisen(III)salzen in den praktischen Beizbädern oft nach der Seite der letzteren verschoben sein wird, beeinträchtigt die Vergleichsmöglichkeit nicht, da Gewichtsänderungen dadurch nicht bewirkt werden. Die gefundenen spezifischen Gewichte wurden auf 15° ungerechnet, weil die Aräometer noch bei dieser Temperatur geeicht sind.

Die in Tabelle 2 aufgeführten Werte ergeben in graphischer Darstellung drei praktisch gerade und parallel ver-

laufende Kurven. Durch Einzeichnung weiterer Parallelen lassen sich darüber hinaus auch die Säurekonzentrationen zwischen 5 und 18% erfassen, wobei als Ausgangspunkt der Parallele auf der Ordinatenachse das spezifische Gewicht der ungebrauchten Beize (bzw. das dem titrimetrisch ermittelten Säuregehalt der Beize entsprechende spezifische Gewicht) gewählt wird.

Zur Ausführung der Untersuchungen der Beizen genügt ein Satz von 3 Spindeln, die die Dichten 1—1,06, 1,06—1,12 und 1,12—1,18 festzustellen gestatten. Für Erhöhung der Genauigkeit ist die Innehaltung der Meßtemperatur von 15° erforderlich. Kann diese durch Abkühlung der in einem Meßzylinder befindlichen Beizprobe mit kaltem Wasser nicht erreicht werden, so ist eine entsprechende Korrektur anzubringen. Als Korrekturwerte empfiehlt *Lunge-Berl*³⁾

bei einem	1	—1,040: 0,0002
spezifischen Gewicht	1,040—1,085: 0,0003	
von	1,085—1,120: 0,004	
	1,120—1,155: 0,005,	

die je Grad von dem bei der höheren Temperatur durch Spindelung festgestellten Wert abzuziehen sind, wenn man das spezifische Gewicht bei 15° erhalten will.

Auf Sauberhaltung der Spindeln, die stets gut von der Flüssigkeit benetzt werden müssen, sowie auf die Auswahl eines geeigneten, gläsernen Meßzylinders mit nicht zu engem Durchmesser sei hingewiesen. Besonders zu beachten ist ferner die Bewahrung der Beizen vor Verdünnung mit Wasser und der Verunreinigung mit Fremdstoffen aller Art, z. B. Fremdmetallen oder Waschmittelresten von der Entfettung. Unter Beobachtung obiger Gesichtspunkte gestaltet sich die Prüfung der Beizen hinreichend einfach.

Tabelle 3.

Beize mit 16% Salzsäuregehalt. $d_{15} = 1,073$.

Eisengehalt (analytisch) g je Liter	d_{15}	Eisengehalt (aus der Kurve entnommen) g je Liter
8,7	1,083	8,0
13,0	1,087	12,1
26,2	1,105	26,0
29,8	1,100	30,0
40,3	1,122	39,0
69,4	1,162	69,0

Zunächst überzeugt man sich durch Entnahme, Abkühlung auf 15° und Spindelung einer Probe des neu angesetzten Beizbades von seinem spezifischen Gewicht. Man zieht dann durch den gefundenen Punkt auf der Ordinatenachse eine Parallele zu den aus den Werten der Tabelle 2 konstruierten Vergleichskurven und verfolgt durch wiederholte Spindelung in geeigneten Zeitabständen die langsame Steigerung des Eisengehaltes bis zur Erreichung eines Gehaltes von etwa 60 g/l, bei dem die Grenze der Brauchbarkeit der Beize als gekommen angesehen wird. Über die erzielbare Übereinstimmung zwischen den aus den spezifischen Gewichten gefolgerten Eisengehalten und den tatsächlichen durch Analyse ermittelten gibt Tabelle 3 Aufschluß, in der die nach beiden Methoden an einer Betriebsbeize gewonnenen Werte für den Eisengehalt einander gegenübergestellt sind.

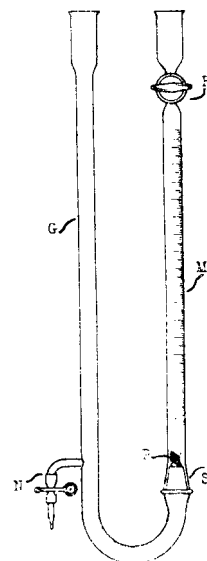


Tabelle 2.

Durch Auflösung auf- genommener Gehalt an Eisen (Fe) in g je Liter	Spezifisches Gewicht bei 15° bei einer Salzsäure der Ausgangskonzentration		
	5 %	10 %	18 %
0	1,023	1,045	1,080
2	1,025	1,047	1,083
5	1,029	1,051	1,087
10	1,036	1,057	1,092
15	1,042	1,064	1,098
20	1,048	1,070	1,104
25	1,055	1,077	1,111
30	1,062	1,083	1,117
35	1,068	1,090	1,124
40	—	1,096	1,131
45	—	1,104	1,037
50	—	1,110	1,144
55	—	1,117	1,157
60	—	1,123	—

³⁾ Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Berlin 1921, I. Band, S. 902.

In diesem Zusammenhang sei noch auf eine **Apparatur** hingewiesen, die unter gewissen Umständen für die Kontrolle der Beizen von Nutzen sein kann.

In Emailierbetrieben bietet die Möglichkeit, Überbeizungen mit ihren üblen Folgeerscheinungen (Beizblasen durch Wasserstoffeinschlüsse) durch Sparbeizen auszu-schließen, eine größere Fabrikationssicherheit. Zur Feststellung, ob die erforderliche Zusatzmenge in einem Beizbad vorhanden ist, kann das nachfolgend beschriebene Gerät dienen⁴⁾.

Das Glasrohr G besitzt bei S einen Schliff, auf dem die in Kubikzentimeter geteilte Meßbürette M mit Hahn H aufgesetzt wird. Auf einem gläsernen Einsatz wird an dieser Stelle das stets gleich große eiserne Probelättchen P mit geschmirgelter Ober-

⁴⁾ Hugo Keil, Dresden, Marienstraße.

fläche eingelegt. Rohr N ist mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen. Die (auf Raumtemperatur abgekühlte) Beizflüssigkeit wird bei offenem Hahn H eingefüllt, bis sie im Trichter darüber steht. Bei geschlossenem Hahn H wird der Apparat nun auf die Versuchszeit sich selbst überlassen. Der entwickelte Wasserstoff wird in der Meßbürette aufgefangen und unter Atmosphärendruck (Herstellung des gleichen Niveaus in beiden Rohrschenkeln) durch Ablassen von Beizflüssigkeit bei N gemessen.

Unschwer läßt sich so diejenige Höhe des Sparzusatzes zu Beize ermitteln, bei der in etwa 3—4 h von dem Probelblech kein Wasserstoff mehr entwickelt wird. Umgekehrt können spätere Zweifel über die richtige Zusammensetzung der Beize, wie sie etwa beim Auftreten von Blechblasen beim Emailieren entstehen, durch Probeentnahme und Prüfung der Beize im Apparat auf Gasentwicklung behoben oder bestätigt werden.

[A. 14.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung.

Heidelberg, den 17. Februar 1936.

Vorsitz: R. Kuhn.

K. F. Bonhoeffer, Leipzig: „*Reaktionen in schwerem Wasser*.“

Löst man wasserstoffenthaltende Verbindungen in reinem oder hochprozentigem schwerem Wasser, so tritt ein Austausch zwischen H- und D-Atomen im allgemeinen nur dann ein, wenn das betreffende Wasserstoffatom ionisierbar ist. Schon geringe Dissoziation genügt, um den Austausch schnell herbeizuführen, wie z. B. im Falle der Zucker-Hydroxylwasserstoffe, enolischer Hydroxylwasserstoffe und des Acetylenwasserstoffs. Auf dem Umweg über enolischen Hydroxylwasserstoff gelingt z. B. im Falle des Acetons auch die Einführung von D unmittelbar an Kohlenstoff. — Vortr. bespricht die Rohrzuckerinversion und die Mutarotation der Glucose in schwerem Wasser. Während die Rohrzuckerinversion in schwerem Wasser schneller vor sich geht als in gewöhnlichem Wasser, gilt für die Mutarotation das Umgekehrte. Die Erscheinung bei der Rohrzuckerinversion kann durch die Annahme erklärt werden, daß sich aus dem Rohrzuckermolekül und dem Wasserstoffion ein Komplex bildet, der sich ins Gleichgewicht mit seinen Komponenten stellt und in schwerem Wasser in höherer Konzentration vorliegt, woraus die höhere Inversionsgeschwindigkeit resultiert. Bei der Mutarotation der Glucose kommt es nicht zur Ausbildung eines solchen Vergleichgewichts. Deswegen wird die Mutarotation durch alle Protonendonatoren und nicht nur durch H_3O -Ionen katalysiert. Liegt „allgemeine Katalyse durch Protonendonatoren“ vor, so ist also Verlangsamung in schwerem Wasser zu erwarten. Nur bei spezieller H_3O -Ionenkatalyse, wie z. B. auch beim Diazoessigesterzerfall, kann Beschleunigung in schwerem Wasser auftreten.

Sehr durchsichtig liegen die Verhältnisse bei der fermentativen Glucosidspaltung mit Emulsin. Während die schnell verlaufende Spaltung, etwa des Salicins, in schwerem Wasser gehemmt ist (Konstantenverhältnis 0,66), wird die Spaltung von Butylglucosid kaum beeinflusst (Konstantenverhältnis 1,04) und die — an sich langsam verlaufende — Spaltung von Methylglucosid beschleunigt (Konstantenverhältnis 1,27). Während im erstgenannten Falle das Ferment mit Substrat gesättigt ist, also der Zerfall geschwindigkeitsbestimmend ist, ist im Falle der Methylglucosidspaltung die intermediäre erhöhte Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes geschwindigkeitsbestimmend.

Vortr. ging dann auf die Frage des „Einbaus“ von D in wachsende Organismen bei der Züchtung in schwerem Wasser ein. Der ohne weiteres austauschbare und leicht wieder „auswaschbare“, d. h. also der dissoziierende Wasserstoff, beträgt z. B. bei Hefe 25% des Gesamtwasserstoffs der Trockensubstanz. Hefe und Schimmelpilze sowie Algen gedeihen in schwerem Wasser bis zu einer Konzentration von 60% gut.

Bei höheren Konzentrationen tritt Verlangsamung des Wachstums und — bei Algen — Ausbleichen auf. Diese Erscheinungen lassen sich aber bei Übergang zu niedrigen Konzentrationen sofort wieder aufheben, so daß die Schädigung keine bleibende ist. Die in 60%igem schwerem Wasser wachsenden Organismen bauen schweren Wasserstoff auch in Kohlenstoffbindung ein. Bei Züchtung von Hefe mit Brenztraubensäure mit etwa 80% schwerem Wasserstoff als Nährmittel in hochprozentigem schwerem Wasser wurde ein Präparat erhalten, das 60% des nichtaustauschbaren Wasserstoffs an D enthielt. Der bei der Hefegärung in schwerem Wasser gebildete Alkohol hat die Zusammensetzung $CH_2D.CD_2OD$. Vortr. versuchte, die „wasserstoffaktivierende“ Wirkung von Dehydrasen durch Beschleunigung des H-D-Austausches nachzuweisen. In Versuchen mit Bernsteinsäure und „Succinodehydrase“ wurde indessen keine derartige Beschleunigung gesehen.

An den Versuchen waren *Mockwyn-Hughes, Reitz, Geib* und *Salzer* beteiligt.

Aussprache: Zum Worte meldeten sich Kuhn, Freudenberg, Meyerhof und Mecke. Kuhn schlug vor, die elektrometrisch nicht meßbare Dissoziation des Fluorens durch die „Austauschgeschwindigkeit“ zu messen. — Mecke wies darauf hin, daß im Falle des austauschbaren, an $-O$, $=N$ oder $-C\equiv C$ gebundenen Wasserstoffs jeweils Gruppen gleicher *Raman*-Frequenz vorliegen. In Analogie hierzu könnte man vermuten, daß auch andere Gruppen mit gleicher *Raman*-Frequenz zum gegenseitigen Austausch befähigt sind, z. B. CH_2 -Gruppen untereinander.

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

Colloquium am 15. November 1935.

Dr. Kiepenheuer: „*Die Theorie der Chromosphäre und der Korona der Sonne von S. Rosseland*.“

Die leuchtende Gasschicht der Sonne, die sog. Photosphäre, emittiert ein kontinuierliches Spektrum, das etwa der Temperatur eines schwarzen Strahlers von 5700° entspricht und dessen maximale Helligkeit dementsprechend im gelben Spektralbereich liegt. Die Dichte dieser Schicht, in der sich die Fleckenerscheinungen und die damit verbundenen Packeln abspielen, beträgt 10^{-10} g/cm³, entspricht also 10^{-4} mm Hg. An diese Schicht schließt sich ohne scharfen Übergang die Chromosphäre an, welche die Atmosphäre der Sonne darstellt, und mit einer Höhe von etwa 14000 km den 40sten Teil des Sonnendurchmessers ausmacht. Die Dichte dieser Schicht, die nach außen hin abnimmt, ist im Mittel 4—5 Zehnerpotenzen kleiner als die der Photosphäre. Die in ihr enthaltenen Atome und Ionen bewirken durch Absorption die Entstehung der (20000) *Fraunhofer*schen Linien, von denen etwa 30% gedeutet sind. Die Chromosphäre besitzt auch ein Emissionsspektrum, das bei Sonnenfinsternissen am besten in dem Augenblick aufgenommen wird, wo die Mondscheibe die Sonnenoberfläche bis auf einen schmalen Rand abblendet, so daß die Aufnahme mit den Spektrographen ohne Spalt erfolgen kann (sog. *Flash*-Spektrum).

In den äußeren Schichten der Chromosphäre sowie in der an sie anschließenden Korona beobachtet man vor allem