

mit H_2SO_4 entstehenden Wassers durch azeotrope Destillation und Titration mit *Karl-Fischer*-Reagens werden ausgearbeitet.

W. GARMSEN, Hiltrup: *Deckfähigkeitsmessungen an Lackfarbenfilmen.*

Die Deckfähigkeit wächst mit der Schichtdicke nicht gleichmäßig, sondern nach einer logarithmischen Beziehung. Dieses Verhalten, theoretisch aus dem *Fechterschen* psychophysischen Grundgesetz ableitbar, wurde von amerikanischen Forschern experimentell bestätigt. Daher wird bei der Deckfähigkeitsmessung mit Hilfe von Lackfarbenkeilen nicht der Punkt vollständiger Deckung aufgesucht, sondern die Stelle gleicher Transparenz auf einem Keil und einer Testplatte mit gleichförmiger unvollständiger Deckungsstufe (ca. $1/3$) festgehalten. Diese einfache Meßmethode liefert gut wiederholbare Werte.

Reihenmessungen an Lackfarben, die sich nur durch den Gehalt an dem zu untersuchenden Pigment unterschieden, ergaben,

dass die Deckfähigkeit dem Pigmentgehalt nicht proportional ist. Die Transparenz fällt bei steigendem Pigmentgehalt nach einer hyperbolischen Beziehung von der allgemeinen Form.

$$f(x) = \frac{c}{x} - \frac{c}{100}$$

Die Transparenzkonstante c nimmt für die gebräuchlichen Pigmente Werte zwischen 100 und 20000 an und kann zur Kennzeichnung des Deckfähigkeitsverhaltens von Pigmenten dienen.

In dieser Funktion geht der Einfluß des Pigmentgehaltes in mehrfacher Weise in die Deckfähigkeit ein und die Anomalie ihres Anwachsens muß vor allem bei den sehr deckkräftigen Pigmenten auftreten. Dies lässt sich experimentell bestätigen.

Deckfähigkeiten verhalten sich um so weniger additiv, je kleiner die Transparenzkonstante ist. Hieraus ergeben sich wichtige Hinweise für die Herstellung von Pigmentgemischen mit optimalem Deckfähigkeits-Kostenverhältnis. [VB 817]

Glastechnische Tagung

Tübingen, 15.—17. Mai 1956

Zusammen mit der 24. Mitgliederversammlung wurde die 30. Glastechnische Tagung in Tübingen veranstaltet. Den Festvortrag¹⁾ hielt *W. Gerlach*, München: Die Bedeutung der Atomphysik für Wissenschaft und Technik des Glases.

Aus den Vorträgen:

A. DIETZEL, Würzburg: *Die Einsinktemperatur als neuer Fixpunkt auf der Viscositätskurve.*

Neben den einfachen Messungen des „Transformationspunktes“ und des „Erweichungspunktes“ nach *Littleton* wird als dritter Fixpunkt die im Verarbeitungsbereich der Gläser liegende Einsinktemperatur bei etwa 10^4 Poisen vorgeschlagen mit der Definition: „Die Einsinktemperatur ist diejenige Temperatur, bei der ein Pt/Rh-Stäbchen (80:20) von 0,5 mm Durchmesser und 0,746 g (Länge 20 cm) für eine Einsinktiefe von 2,0 cm die Zeit von 2 min benötigt“. Mit Hilfe dieser drei genügend weit auseinander liegenden Zähigkeitswerte lassen sich die drei Konstanten der *Fulcher-Tamman-Gleichung* bestimmen und es kann so der ungefähre Verlauf der Viscositäts-Temperaturkurven ohne ein Viscosimeter mit einem mittleren Fehler von $\pm 5\text{--}10\%$ erhalten werden. Für diese Schnellmethode, die auf eine Viscosimeteranordnung von *S. Okawara* zurückgeht, wurden Beispiele an Gläsern von extrem unterschiedlicher Zusammensetzung gegeben.

W. WEISS, Berlin: *Benetzungseigenschaften und mechanische Festigkeit bei Glas-Metall-Verschmelzungen.*

Bei der Wahl von geeigneten Gläsern für Glas-Metall-Verschmelzungen wurden bisher vor allem die thermischen Eigenschaften (Ausdehnung, Kühlcharakteristik) berücksichtigt. An der Grenzfläche Glas-Metall werden aber auch Lösungsreaktionen, Oxydationen usw. eine Rolle spielen. Berichtet wurde über die Abhängigkeit der Benetzbarkeit verschiedener Metalloberflächen (Pt, Mo, W) bei Variation der Glazusammensetzung und der Atmosphäre. Die Haftfestigkeiten wurden durch Abreibversuche in einer entsprechenden Apparatur gemessen. Es ergab sich, dass die Haftfestigkeit nicht von dem Benetzungswinkel Θ oder der Oberflächenspannung σ allein abhängt, sondern eine Funktion von $\sigma(1 + \cos \Theta)$ ist. Darnach ist die Haftfestigkeit umso größer, je größer die Oberflächenspannung des Glases und je kleiner der Benetzungswinkel ist.

C. KRÖGER, Aachen: *Über die Geschwindigkeit, den Mechanismus und die Phasenbildung bei den unter Schmelzbildung ablaufenden Festkörperreaktionen.*

Im System $Na_2O-CaO-SiO_2-CO_2$ wurden die Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Gemengereaktionen ermittelt. Trägt man diese gegen die Temperatur auf, so ergeben sich charakteristische Sprünge, die in den entsprechenden Phasendiagrammen bestimmten invarianten Punkten zugeordnet werden konnten und damit Rückschlüsse auf die auftretenden Phasen ermöglichen. Die Silicat-bildende Reaktion im System $Na_2CO_3-CaCO_3-SiO_2$ geht rascher vor sich als die Zersetzung des Kalksteines. Bedingung für die beschleunigende Wirkung von Fremdzusätzen ist, dass diese die Temperatur der Primärschmelze herabsetzen. Aus diesen sehr umfangreichen Betrachtungen ließ sich weiter für die Praxis folgern, dass weder die Haufenschmelze, noch die Brikettierung das Optimale sind, sondern am ehesten die Dünnschichtschmelze.

¹⁾ Alle Vorträge erscheinen in den Berichten der Deutschen Glastechn. Gesellschaft.

Wasser soll die Reaktionsgeschwindigkeit eines Gemenges nur in der Art begünstigen, dass sich eine Soda-Lösung bildet, die die Quarzkörner „imprägniert“.

J. LÖFFLER, Witten/Ruhr: *Analysen von Schlieren durch Ätzen und Interferenzaufnahmen.*

Wenn man beim Ätzen von Glas gewisse Bedingungen konstant hält, kann man aus der Tiefe der Abtragung auf die Zusammensetzung schließen. Bei Schlieren und Schichten entstehen charakteristische Ätzprofile, die bei Interferenzaufnahmen deutlich in Erscheinung treten. Da HF als Ätzmittel Tonerde- und Kieselsäure-Schlieren im gleichen Sinne als Erhebungen erkennen lässt, wurden neue Ätzmittel geprüft, um diese beiden Grundtypen zu unterscheiden. Es bewährte sich ein Gemisch von ca. 20proz. Borflußsäure (HBF_3OH) und 22proz. Salzsäure, das Kieselsäure-Schlieren genau in gleicher Weise ätzt wie Flußsäure, Tonerde-Schlieren dagegen in tiefe Täler verwandelt. Alkali-Schlieren erscheinen nach beiden Verfahren als Täler. Auf diese Weise ließen sich auch gemischte Schlieren, z. B. verursacht durch Schamotte- oder Corhartsteine, eindeutig analysieren.

H. JEBSEN-MARWEDEL, Geisenkirchen-Rothausen: *Fäden im Glas, eine Folge dynamischen Verhaltens von Flüssigkeitspaaren. Dynamische Flüssigkeitspaare, ihr Verhalten und ihre praktische Bedeutung für die Glasschmelze.*

An sehr instruktiven Mikrobildern und einem wissenschaftlich fundierten Farbfilm wurde gezeigt, dass sich Flüssigkeitspaare mit umgekehrten Werten von Oberflächenspannung und spez. Gewicht „dynamisch“ verhalten, d. h. die Flüssigkeit mit dem geringeren spez. Gewicht unterliegt einer inneren Aufspaltung von der Oberfläche her, sie wird „in sich schlierig“. Die Voraussetzungen für Dynaktivität sind bei Gläsern gegeben. Am Modellflüssigkeitspaar Wasser/Essigsäure ließen sich Beispiele aus der Glasschmelztechnik verfolgen, so das Zustandekommen der starken Erosion an der Spülkante, das Verhalten von Blasen als mischungsfördernde Gasphase an Grenzflächen, die „Lochbohrungen“ durch Blasen an feuerfestem Material. Dargelegt wurde auch der Mechanismus des Schlierenwirbelphänomens durch Abbau von Oberflächenernergie bei verschiedener Anordnung. Auf die Möglichkeit grundsätzlicher Bedeutung der Dynaktivität als Zellteilungsvorgang wurde hingewiesen.

A. DIETZEL und *E. DEEG*, Würzburg: *Ein dynamisches Modell der Glassstruktur.*

Vortr. zeigte einen Farbfilm über die Glassstruktur. Ausgegangen wurde von einem ebenen Modell mit frei beweglichen Bauelementen (Ionen), die entsprechend ihrem Ladungscharakter anziehend oder abstoßend wirkten. Die elektrostatischen Kräfte waren bei den Schwimmkörpern dieses Modells durch magnetische Kräfte ersetzt; die Platzwechselgeschwindigkeit im Modell entsprach derjenigen der Glasschmelze durch Vergrößerung der Modelldimensionen und einer Zeitdehnung um den Faktor 10^8 . Dieses Modell erlaubte eine Darstellung der von Smekal für die Glasbildung geforderten Bedingung einer „gemischten Bindung“ (im vorliegenden Fall Polarisierung der O^{2-} -Ionen). So konnte anschaulich gezeigt werden: das unterschiedliche Verhalten von Kristall und Glas bei thermischer und mechanischer Beanspruchung, wie z. B. bei Zug und Druck und beim Schmelzprozess, ferner die Wirkung der Einfrierbedingungen auf das Glasnetzwerk, Änderung des visco-elastischen Verhaltens der Gläser durch Zusatz netzwerkspaltender Ionen.

Um Zusammenhänge zwischen der Änderung der Glaszusammensetzung und den Glaseigenschaften zu erfassen, wurde aus der Glasdichte die Volumenänderung eines Grundglasses bei Zusatz einer weiteren oxydischen Komponente berechnet. Reine Gläser, sowie binäre, ternäre und quaternäre Gläser wurden auf diese Weise analysiert. Die Volumenänderung (nicht die Änderung des spezif. Volumens wegen des Gewichtseinflusses) wurde auf 1 cm^3 des Grundglasses bezogen und graphisch über der Anzahl der zu 1 cm^3 Grundglas zugesetzten Glaskomponenten aufgetragen. Bei den Silicat- und Phosphat-Gläsern war die Volumenvergrößerung, d. h. Netzwerkaufweitung, vom Volumen der zugesetzten Kationen etwa linear abhängig. Bei Netzwerkbildnern (3- und 4-wertigen Kationen) tritt die Volumenzunahme stärker in Erscheinung als bei den Oxyden ein- und zweiwertiger Kationen. Bei den Borat-Gläsern ergibt sich zunächst eine Kontraktion und später eine Aufweitung des Netzwerkes (Borsäure-Anomalie). Auch bei Silicat-Gläsern mit B_2O_3 und Na_2O war die Borsäure-Anomalie nachzuweisen.

Ferner konnte gezeigt werden, daß Gläser mit einer größeren Volumenaufweitung auch eine größere Änderung des Ausdehnungskoeffizienten haben. Die Wärmeleitung wird bei den Gläsern umso kleiner, je größer die Volumenaufweitung (Verdünnung des Netzwerkes) ist. Der Beitrag des Netzwerkes für die Wärmeleitung ist demnach wesentlich größer als der der zugesetzten Kationen, wenn es sich nicht um Netzwerkbildner handelt. Ähnlich ist das Verhalten des spannungsoptischen Koeffizienten. Offensichtlich wird bei der mechanischen Beanspruchung des Glases diese im wesentlichen vom Netzwerk übernommen, so daß eine Volumenvergrößerung zu einer Abnahme des spannungsoptischen Koeffizienten führt. Nur Bleigläser zeigten bei großen PbO -Gehalten eine stärkere Abweichung, weil hierbei die Konzentration der leicht polarisierbaren Pb -Ionen einen zu-

sätzlichen Effekt bewirkt. Bei Zusatz von B_2O_3 zu Silicat-Gläsern wird der spannungsoptische Koeffizient vergrößert.

Bei der Auslegung und Konstruktion von Regenerativkammern treten zahlreiche Probleme auf. Untersuchungen zeigten, daß schmale Kammern deutlich gleichmäßiger durchströmt werden als breite, daß ein Gitterwerk umso gleichmäßiger durchströmt wird, je größer sein Strömungswiderstand im Verhältnis zu dem des Verteiler- und Sammelkanals ist, und daß die Höhe des Sammelkanals einen starken Einfluß auf die Art der Durchströmung ausübt. Der durch ungleichmäßige Durchströmung bedingte Abfall der Vorwärmtemperatur kann 200°C und mehr betragen, dabei ist auch die Art der Stromführung zu berücksichtigen. Heiße Kammern werden dann gleichmäßiger durchströmt als kalte, wenn das heiße Abgas von oben nach unten und die kalte Luft von unten nach oben strömt. Ist die Stromführung umgekehrt, dann wird eine heiße Kammer ungleichmäßiger durchströmt als eine kalte.

Steinstärke und Kanalweite beeinflussen die wärmetechnische Wirksamkeit eines Gitterwerkes stark. Je nach der Art der Setzweite herrschen dabei jedoch andere Verhältnisse. Glattschacht- und Packungen sind bei Verwendung weiter Kanäle und dünner Steine besonders vorteilhaft, Rostgitter bei dickeren Steinen und engen Kanälen, auch im Hinblick auf den Temperaturabfall.

Kammern bei Glasschmelzöfen sind hohen Beanspruchungen ausgesetzt. Vor allem sind es die staub- und dampfförmigen Bestandteile des Abgases, welche durch Bildung von Schlacken das Gefüge der Gittersteine zerstören und außerdem oft starke Ablagerungen, vornehmlich stark alkalihaltige Sublimationsprodukte, und damit Verstopfungen verursachen. Hingewiesen wurde noch auf die zweckmäßige Steinauswahl für das Gitterwerk. [VB 814]

Getreidechemiker-Tagung 1956

Vom 5. bis 7. Juni 1956 fand in Detmold die diesjährige Getreidechemiker-Tagung statt. Unter den 150 Teilnehmern waren 45 Gäste aus dem Ausland und zwar aus Ägypten, Belgien, Dänemark, Finnland, Griechenland, Holland, Kanada, Pakistan, Philippinen, Österreich, Norwegen und der Schweiz. Außer 18 Fachvorträgen wurden im „Forum“ noch weitere Probleme diskutiert.

Aus den Vorträgen:

J. A. ANDERSON, Winnipeg (Kanada): *Neuere Forschungsarbeiten an Weizen im Getreideforschungslaboratorium Winnipeg*.

Man untersuchte das Verhalten von Mehleigenschaften bei Einfluß oxydierender Substanzen im Extensographen von Brabender (Teigknetung unter Stickstoff). Die Auswertung geschieht über sog. „Relaxationskurven“, die einen deutlichen Einfluß der Oxydationsmittel zeigen. Bromat erreicht erst nach einer bestimmten Zeit das Wirkungsoptimum. Dagegen macht sich der Einfluß von Jodat sofort bemerkbar. Die Wirkung des Bromats wird durch Zusätze von Proteasen etwas gehemmt.

Die Bromat-Wirkung kann beschleunigt werden, wenn man dem Teig Substanzen zusetzt, die Metallionen binden, z. B. Phytin, Oxalat und Versene (Äthylendiamin-tetraacetat). Keine dieser Substanzen beeinflußt den Teig, wenn man sie allein zusetzt.

J. KUPRIANOFF, Karlsruhe: *Die Möglichkeiten der Anwendung ionisierender Strahlen bei Getreide und Getreideprodukten*.

Ionisierende Strahlen sind vor allem für temperaturempfindliche Güter von Bedeutung. Die Strahlendosis (β -Strahlen bzw. elektro-magnetische Strahlen) wird zweckmäßig in Wh auf 1 kg des bestrahlten Stoffes gemessen.

Anwendungsmöglichkeiten sind: 1.) Enzymaktivierung (10 bis 25 Wh/kg), 2.) Sterilisation (etwa 2 bis 10 Wh/kg), 3.) Pasteurisation (< 0,25 bis 0,5 Wh/kg), 4.) Insektenbekämpfung (< 0,1 Wh/kg), 5.) Keimungshemmungen (etwa 0,05 Wh/kg), 6.) Parasitenbekämpfung — wie Trichinen im Schweinefleisch — (etwa 0,03 bis 0,07 Wh/kg).

Die Anwendung ionisierender Strahlen bei Getreide und Getreideprodukten kommt in Frage zur: 1.) Schädlingsbekämpfung in Getreide, Mehl oder in Teigwaren mit kleinen Dosen, 2.) Pasteurisieren oder Sterilisieren von Backwaren mit mittleren bis großen Dosen.

Schon kleinere Dosen reichen aus, um Insektenlarven abzutöten und noch geringere Dosen, von 0,02 bis 0,2 Wh/kg bewirken, daß die Vermehrung der erwachsenen Insekten unterbleibt. Die Mehl-

motte kann erst mit 1,2 Wh/kg sicher abgetötet werden, während die Letalitätsdosis des Kornkäfers 0,6 Wh/kg erreicht. Die Mehlwürmer werden schon mit 0,05 Wh/kg abgetötet. Durch Bestrahlung von Getreide und Getreideprodukten mit der insekten-tötenden Dosis von 0,06 bis 0,12 Wh/kg werden keine Nebenwirkungen am bestrahlten Gut erzielt. Brotmehle, die mit 0,05 Wh/kg bestrahlten waren, zeigten keine Beeinträchtigung der Backeigenschaften oder der Qualität der Backwaren. Bei steigender Strahlenenergie sanken die Backeigenschaften der Mehle.

In Kunststoff-Folien verpacktes Brot konnte durch ionisierende Strahlen mit 0,25 bis 5 Wh/kg sterilisiert werden. Bei diesen Dosen können jedoch schon Nebenwirkungen erwartet werden. In Polyäthylen-Beuteln verpackte Weißbrot scheiben mit einer Dosis von 1,2 Wh/kg bestrahlten, wiesen keine geschmacklichen Beeinträchtigungen auf und hielten sich 2 Monate.

E. DREWS, Detmold: *Über die Entstehung von Ameisensäure beim Backprozeß und ihre Bestimmung*.

Papierchromatographische Untersuchungen zeigten, daß Pumpernickel und Schrotbrot bemerkenswerte Mengen Ameisensäure enthalten. Der Ameisensäure-Gehalt steigt mit der Backzeit an. Auch eine Erhöhung der Backtemperatur erhöht den Ameisensäure-Gehalt. Bei Schnittbrot wirkt die Sterilisation mit Wasserdampf wie eine Verlängerung der Backzeit. Ein Schrotbrot, das $2\frac{1}{2}$ h gebacken wurde, enthielt 6,4 mg Ameisensäure in 100 g Trockensubstanz und Mischbrot enthielt bei $1\frac{1}{2}$ h Backzeit 5,7 mg Ameisensäure in 100 g. Im Pumpernickel wurden nach 12 h 22,6 mg, nach 24 h 32,9 mg und nach 36 h 52,1 mg in 100 g Trockensubstanz festgestellt.

Bei der Karamolisierung von Zuckern und bei Bräunungsreaktionen, die zwischen Zuckern und Stickstoff-Verbindungen mit freien Amino-Gruppen stattfinden, wird Oxy-methyl-furfurol gebildet, das sich im sauren Milieu des Brotes zu Ameisensäure und Lävulinsäure umsetzt. Die Verarbeitung eines Stickstoff-freien Glucoselösungsrups erhöhte den Ameisensäure-Gehalt von Schrotbrot nicht, wogegen ein Stickstoff-haltiger Backsirup, vom Herstellungsprozeß bereits stark gebräunt, den Ameisensäure-Gehalt erkennbar steigerte. Ein feiner Schrot mit einem höheren Zuckerbildungsvermögen liefert mehr Ameisensäure als grober Schrot.

Zur Bestimmung der Ameisensäure wurde die Brotaufschäumung mit Weinsäure angesäuert, die mit Wasserdampf flüchtigen sauren Inhaltsstoffe in einer Bariumcarbonat-Suspension gebunden. Nach der Destillation wird das überschüssige Bariumcarbonat abfiltriert und das Filtrat vor der eigentlichen Ameisen-