

Versuche belegen nun, daß sowohl in der Kombination Leberpartikel + Farnesyl-pyrophosphat-Synthetase aus Hefe als auch in der Kombination Hefepartikel + löslicher Anteil des Leberextraktes („Leberüberstand“) Squalen gebildet wird. In Abwesenheit der Partikel entstand in beiden Versuchsreihen keine Spur Squalen. An seiner Stelle konnten nach Behandlung der

Versuchsansätze mit Säure Terpenalkohole isoliert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. O. Isler (Hoffmann-La Roche AG., Basel) für die Überlassung von Geraniol und Farnesol.

Eingegangen am 17. August 1959 [A 987]

## Die Brennbarkeit von Metallen in Sauerstoff

### 1. Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Eisen-Drähten in ruhendem Sauerstoff

Von Dr. L. KIRSCHFELD

Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem

Die Verbrennungs-Geschwindigkeit von zylindrischen Eisen-Drähten in Sauerstoff ist dem Draht-Querschnitt umgekehrt und der Wurzel des Sauerstoff-Drucks direkt proportional; die pro Zeiteinheit verbrannte Eisen-Menge ist bei vorgegebenem Sauerstoff-Druck in erster Näherung vom Draht-Querschnitt unabhängig. Die Verbrennungs-Reaktion verläuft wahrscheinlich zwischen Gasphase und Schmelze.

#### I. Allgemeines

Der anwachsende Verbrauch von flüssigem und komprimiertem Sauerstoff in Wissenschaft und Technik bringt erhöhte Gefahren mit sich. Unfälle, zum Teil mit tödlichem Ausgang, sind in den letzten Jahren immer wieder aufgetreten. Zerstörungen an Sauerstoff-Hochdruckleitungen und Armaturen werden nicht durch Explosionen im eigentlichen Sinne hervorgerufen, sondern sind meistens die Folge heftiger Verbrennungen des metallischen Werkstoffes im komprimierten Sauerstoff.

Für Zündungen innerhalb einer Sauerstoff-Hochdruckleitung oder eines Hochdruckventils kennt man mehrere Ursachen, z. B. Zündungen der Schmiermittel oder des Dichtungsmaterials durch Kompressionsstöße innerhalb der Gassäule, Reibungswärme durch transportierte oder schwingende Fremdkörper (Rost-Teilchen, Sand u. a.) sowie elektrostatische Aufladungen. Unbekannt ist, wann ein einmal eingeleiteter Metallbrand von selbst erlischt und wann er nach außen durchbricht. Systematische Untersuchungen über die beim Brennen von Metallen auftretenden Gesetzmäßigkeiten fehlen.

Zum Unterschied von den üblichen Brennstoffen bilden die Metalle mit Sauerstoff ein festes Reaktionsprodukt. Setzt man eine reine Metall-Fläche bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur dem Angriff von Sauerstoff oder einem Sauerstoff abgebenden Gas aus, so entsteht an der Berührungsfläche eine feste Oxydschicht, die die beiden Reaktionspartner trennt. Zur Fortsetzung der Reaktion muß entweder der Sauerstoff durch die feste Oxydschicht zum Metall oder umgekehrt das Metall durch das Oxyd hindurch zum Sauerstoff diffundieren. Für beide Vorgänge kennt man Beispiele; in manchen Fällen verlaufen sie gleichzeitig und nebeneinander.

G. Tammann<sup>1)</sup> hat als erster beobachtet, daß die Reaktion sehr heftig einsetzt und dann allmählich langsamer wird, ohne vollständig zum Stillstand zu kommen. Bezeichnet man die Dicke der Oxydschicht mit  $\Delta^2$  und die Zeit mit  $t$ , so gilt für ebene Metallflächen die Beziehung

$$(\Delta^2)^2 = 2 k't$$

Dieses sog. „parabolische Anlaufgesetz“ gilt für höhere Temperaturen und hat sich bei vielen Reaktionen zwischen Metallen und Sauerstoff nachweisen lassen. Daneben beobachtet man für niedere und mittlere Temperaturen ein

kubisches, ein logarithmisches und reziprok-logarithmisches, unter gewissen Umständen sogar ein lineares Zeitgesetz der Form  $\Delta^2 = k \cdot t$ .

In den dreißiger Jahren gab C. Wagner<sup>2)</sup> eine plausible Erklärung vieler solcher Anlauf-Erscheinungen. Danach erfolgt der Transport des Metalls durch die Oxydschicht nicht in Form von neutralen Metall-Atomen, sondern dissoziiert in Elektronen und Metall-Ionen. Die von Wagner aufgestellten Gleichungen haben sich gut bewährt und sind der Ausgangspunkt für eine große Zahl von Untersuchungen technisch und wissenschaftlich interessierender Probleme geworden. Eine zusammenfassende Darstellung unseres heutigen Wissensstandes findet man bei K. Hauße<sup>3)</sup>.

Diese Anlauf- oder Zunder-Vorgänge sind durch das Vorhandensein einer festen Oxydschicht charakterisiert. Erst wenn die Reaktionswärme so hoch steigt, daß diese Oxydschicht zum Schmelzen kommt, kann eine richtige Verbrennung auftreten. Als Verbrennung oder als Brennen bezeichnet man im allgemeinen eine heftige Reaktion, die mit einer Feuer-Erscheinung verbunden ist. Der Anlaufvorgang oder die Verzunderung und der eigentliche Metallbrand unterscheiden sich aber nicht nur äußerlich (Flammen-Erscheinung, sehr unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit), sondern auch hinsichtlich der beteiligten Phasen. Die Verzunderung ist auf eine oder mehrere feste Phasen (festes Metall und u. U. mehrere feste Oxyde) und gasförmigen Sauerstoff beschränkt. Unsere Versuche haben gezeigt, daß beim Brennen, neben der immer vorhandenen gasförmigen Phase des Sauerstoffes, bei einzelnen Metallen flüssige Oxyde (Schlacken) an der Verbrennung beteiligt sind und diese unterhalten oder auch unterbinden; bei anderen ist offenbar ein vorheriges Verdampfen des zu verbrennenden Metalls erforderlich, so daß der eigentliche Verbrennungsvorgang in homogener gasförmiger Phase erfolgt.

Die Verzunderung ist mithin eine heterogene Reaktion zwischen fester und gasförmiger Phase, die Metall-Verbrennung kann heterogen zwischen flüssiger und gasförmiger Phase oder aber, bei manchen Metallen, in homogener gasförmiger Phase verlaufen.

<sup>1)</sup> Z. physik. Chem. Abt. B 27, 25 [1933]; ebenda 32, 47 [1936]; s. auch G. Masing: Handbuch der Metallphysik, Leipzig 1940, Bd. 1, Teil 2, S. 132.

<sup>2)</sup> K. Hauße: Oxydation von Metallen und Metall-Legierungen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heldelberg 1956.

<sup>3)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 111, 78 [1920].

In Tabelle 1 sind die untersuchten Metalle und ihre wichtigsten Oxyde sowie deren Schmelz- und Verdampfungs-Temperaturen wiedergegeben. Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, daß die meisten Oxyde um 1500–2000 °C höher schmelzen als die entsprechenden Metalle. Allein das Eisen macht eine Ausnahme;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kann, als bei den Verbrennungstemperaturen des Eisens nicht beständig, außer Acht gelassen werden. Auch beim Kupfer sind die Unterschiede in den Schmelzpunkten nicht sehr erheblich (150–200 °C). Vom chemischen Standpunkt aus sind diese beiden Metalle auch durch das Vorhandensein von mehreren verschiedenwertigen Oxyden zu Oxydationsreaktionen in flüssiger Schlacke befähigt. Bei unseren Versuchen hat es sich gezeigt, daß die Verbrennung sowohl von Eisen wie auch von Kupfer dem oben erwähnten Reaktionstypus zwischen flüssiger und gasförmiger Phase entspricht.

|                         | Fp [°C]       | Kp [°C] |
|-------------------------|---------------|---------|
| Mg                      | 657           | 1102    |
| MgO                     | 2642          | 2800    |
| Al                      | 658           | 2500    |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 2046          | 2700    |
| Fe                      | 1535          | 2730    |
| FeO                     | 1360          |         |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$ | ~1530         |         |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | ~1570         |         |
| Cu                      | 1084          | 2595    |
| $\text{Cu}_2\text{O}$   | 1232          |         |
| CuO                     | 1336          |         |
| Zn                      | 419,4         | 906     |
| ZnO                     | 1975 (52 atm) |         |

Tabelle 1. Schmelz- und Siedepunkte der untersuchten Metalle und ihrer Oxyde<sup>4)</sup>

Die Verdampfungs-Temperaturen liegen sowohl für die Metalle wie auch für deren Oxyde auf etwa der gleichen Höhe bei rund 2600 °C. Magnesium und Zink haben erheblich niedrigere Siedepunkte. Infolgedessen verdampfen diese beiden Metalle bei der hohen Temperatur des Verbrennungsvorgangs; sie stellen somit Beispiele für den zweiten Typus (Verbrennung in der Gasphase) dar. Die extrem hohe Verbrennungswärme des Aluminiums reicht aus, um den bei rund 2500 °C liegenden Verdampfungspunkt des Metalls zu überschreiten, so daß auch das Aluminium in der Gas-Phase verbrennt.

Die Schwierigkeit bei der Untersuchung der Verbrennungsvorgänge von Metallen lag in erster Linie darin, eine Zündung des Metalls zu erreichen, bevor der Draht zum Abschmelzen gekommen war. Mit am leichtesten zündet das Eisen. Da dieses als Werkstoff für die Herstellung von Sauerstoff-Flaschen und zum Teil auch der Sauerstoffleitungen vom praktischen Standpunkt aus das wichtigste Metall ist, wird im nachstehenden zunächst über die Versuche mit Eisendrahten berichtet.

## II. Versuchsanordnung

Um von der geometrischen Form der Proben möglichst unabhängig zu sein, wählten wir zylindrische Eisendrahte verschiedenen Querschnittes als Versuchsmaterial. Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Zeit, die die fortschreitende Brennstelle am Draht zum Durchlaufen einer abgemessenen Wegstrecke braucht, bestimmt und daraus die Brenngeschwindigkeit in cm/sec errechnet.

Die Apparatur ist in Abb. 1 skizziert. Sie besteht aus einem zylindrischen, an beiden Enden durch Gummistopfen verschlossenen Glasrohr. Durch die Gummistopfen sind die mit Glashähnen versehenen Gas-Zuleitungs- und Ableitungsrohre sowie zwei starke Messingdrähte als Zuleitungen für die elektrische Zündung ge-

führt. Der zur Verbrennung gelangende Versuchsdraht hängt frei innerhalb des Versuchsrohres. Zu diesem Zwecke kann ein aus starken Messing-Drähten zusammengelöteter Halter in das Versuchsrohr leicht beweglich eingeschoben werden. Die Versuchsdrähte werden mit mehreren dünnen Baumwollfäden an diesem

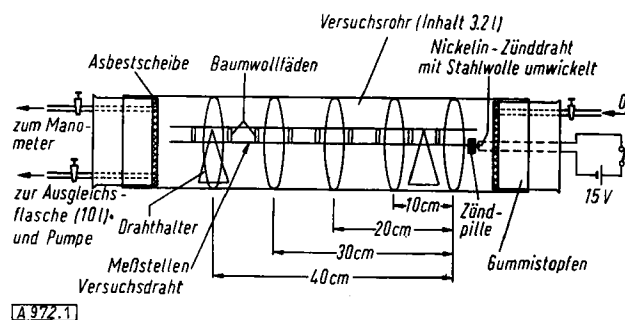


Abb. 1. Versuchsanordnung

halter aufgehängt. Nach der Zündung mißt man die Verbrennungsgeschwindigkeit des Drahtes mit einer Stoppuhr. Um eine sichere und parallaxenfreie Messung zu gewährleisten, sind außen um das Versuchsrohr herum 5 Gummiringe in 10 cm Abstand gelegt, so daß Messungen bis zu 40 cm Brennlänge möglich sind. Über 40 cm brannte der Draht meistens nicht, da er gegen Ende der Reaktion infolge Wegbrennens der haltenden Schlaufen zu Boden fiel und verlöschte. Zum Schutze vor heruntertropfender Schlacke sind der untere Teil des Versuchsrohres sowie die in das Rohrinne hineintragenden Stirnseiten der Gummistopfen durch Asbestpappe geschützt.

Zur Zündung benutzten wir aus Stahlwolle Rakso 000 gepreßte Zündpillen (100–150 kg Preßdruck), die der Länge nach durchbohrt und auf den Anfang des Versuchsdrahtes aufgeschoben wurden. Die Zündeinleitung erfolgte durch einen am rechten Gummistopfen angebrachten Nickel-Zünddraht. Um den sicheren Übergang der Entzündung vom Zünddraht auf die Zündpille zu gewährleisten, wurde der erstere mit etwas Stahlwolle umwickelt.

Da der Inhalt des Versuchsrohres mit 3,2 l für die Verbrennung von über 40 cm langem Eisendraht größerer Dicke, insbesondere bei verringertem Druck, nicht ausreicht, wurde das Gasvolumen durch eine Ausgleichsflasche von 10 l Inhalt vergrößert. Dieses Gasvolumen soll den im Versuchsrohr verbrauchten Sauerstoff nachliefern, möglichst unter Vermeidung eines zu starken Druckabfalls. Der im Versuchsrohr herrschende Innendruck wird mit einem offenen Quecksilbermanometer gemessen.

Ein Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt: Man führt den am Drahthalter aufgehängten Versuchsdraht in das Rohr ein, verschließt das offene Ende durch den Gummistopfen (mit vorbereitetem Zünddraht) und leitet 10 min lang einen langsamen Sauerstoff-Strom durch Versuchsrohr und Ausgleichsflasche hindurch, um alle Luft- und Stickstoff-Reste aus der Apparatur hinauszuspülen. Dann wird beim Arbeiten unter Atmosphärendruck der Austrittshahn der Ausgleichsflasche geschlossen. Beim Arbeiten unter vermindertem Druck saugt man mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe den überschüssigen Sauerstoff bis zur Einstellung des gewünschten Druckes ab.

Vor der Zündung und nach beendeter Verbrennung wurde der Manometerstand abgelesen und das Mittel aus den beiden Werten als Versuchsdruck gewertet. Im allgemeinen waren die Druckunterschiede nicht groß. Bei dem geringsten Versuchsdruck von  $\frac{1}{4}$  atm und dem stärksten, am meisten Sauerstoff verbrauchenden Eisendraht von 2 mm Durchmesser betrugen die Druckunterschiede vor und nach der Verbrennung 45–60 mm Hg, bei 1 mm Drahtstärke nur 30–40 mm Hg.

## III. Versuchsergebnisse

Die Versuche wurden mit weichen Bindedrähten üblicher Handelsqualität ausgeführt. Die Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften sind in Tabelle 2 angegeben.

Die Drähte wurden im Anlieferungszustand benutzt, nachdem Versuche mit Drähten verschiedener Vorbehandlung (Abschmirgeln der Oberfläche, bleibende Dehnung um ca. 3 % usw.) innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Ergebnisse lieferten. Die Drähte besaßen eine, von den Zwischenglühungen beim Drahtziehen herrührende, dünne Zunderschicht von wenigen Hundertstel mm Dicke.

In einer Probe der bei der Verbrennung entstandenen Schlacke wurde ein Gehalt von 71,54 % Fe gefunden, was einer Schlackenzusammensetzung von 58,5 %  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und 41,5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entspricht. Das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist vermutlich erst

<sup>4)</sup> Nach J. D'Ans u. E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin 1943.

| Durchmesser<br>[mm] | Analyse |       |      | Zentimeter-Gewicht<br>[g/cm] | Durchmesser gemess.<br>[mm] | Querschnitt<br>[cm <sup>2</sup> ] |
|---------------------|---------|-------|------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
|                     | C       | Si    | Mn   |                              |                             |                                   |
| 0,5                 | 0,024   | —     | —    | 0,01518                      | 0,495                       | $1,92 \cdot 10^{-3}$              |
| 1,0                 | 0,044   | —     | —    | 0,05775                      | 0,970                       | $7,37 \cdot 10^{-3}$              |
| 2,0                 | 0,035   | <0,02 | 0,29 | 0,2415                       | 1,980                       | $30,8 \cdot 10^{-3}$              |

Tabelle 2. Eigenschaften der zur Verbrennung benutzten Eisendrähte

nach Ende der Verbrennung durch weitere Oxydation aus  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ , evtl. auch  $\text{FeO}$ , entstanden.

Die gemessenen Verbrennungs-Geschwindigkeiten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Aus den an den einzelnen Meßstellen in 10, 20, 30 und 40 cm Entfernung von der Nullmarke gemessenen Zeiten wurden die mittleren Geschwindigkeiten für die jeweils durchlaufenen 10 cm errechnet und außerdem die durchschnittlichen Geschwindigkeiten für 30 und 40 cm ermittelt.

| Durch-<br>messer<br>[mm] | Druck<br>[atm] | Geschwindigkeit [cm/sec] |        |        |       |              |              | Proben |
|--------------------------|----------------|--------------------------|--------|--------|-------|--------------|--------------|--------|
|                          |                | an den Meßstellen        |        |        |       | von 0<br>bis | von 0<br>bis |        |
|                          |                | 10 cm                    | 20 cm  | 30 cm  | 40 cm | 30 cm        | 40 cm        |        |
| 0,5                      | 1              | 1,802                    | 1,628  | 1,601  | 1,420 | 1,657        | 1,622        | 11     |
|                          | 0,75           | 1,465                    | 1,433  | 1,336  | 1,250 | 1,405        | 1,298        | 3      |
|                          | 0,5            | 1,468                    | 1,218  | 1,128  | 1,071 | 1,192        | 1,162        | 4      |
|                          | 0,25           | 1,013                    | 1,157  | 1,137  | 1,250 | 1,0843       | 1,1045       | 4      |
| 1                        | 1              | 0,660                    | 0,630  | 0,559  | 0,482 | 0,610        | 0,567        | 12     |
|                          | 0,75           | 0,435                    | 0,409  | 0,379  | 0,333 | 0,408        | 0,383        | 3      |
|                          | 0,5            | 0,488                    | 0,417  | 0,314  | 0,238 | 0,392        | 0,338        | 3      |
|                          | 0,25           | 0,381                    | 0,378  | 0,362  | 0,318 | 0,373        | 0,356        | 3      |
| 2                        | 1              | 0,2593                   | 0,1698 | 0,1173 | —     | 0,1641       | —            | 4      |
|                          | 0,75           | 0,2032                   | 0,1221 | —      | —     | 0,1505       | —            | 3      |
|                          | 0,5            | 0,1647                   | 0,1409 | 0,1014 | —     | 0,1301       | —            | 3      |
|                          | 0,25           | 0,0749                   | —      | —      | —     | 0,0749       | —            | 3      |

Tabelle 3. Verbrennungs-Geschwindigkeiten von Eisen-Drähten in Sauerstoff (Mittelwerte)

Aus den differentiellen Geschwindigkeiten über je 10 cm kann man ersehen, ob die Reaktion sich beschleunigt oder verlangsamt. Im allgemeinen wird die Verbrennung langsamer, doch kommt es gelegentlich auch vor, daß die Reaktion langsam einsetzt, dann bei 20 oder 30 cm schneller und zum Schluß wieder langsamer wird. Bei den ersten 10 cm könnte man noch an einen Einfluß der bei der Zündung zugeführten Wärme denken, doch spricht das Auftreten von schneller werdenden Reaktionen dagegen. Die allmähliche Verlangsamung ist nicht auf einen Sauerstoffmangel zurückzuführen, da aus dem Ausgleichsgefäß der Sauerstoff so schnell nachgeliefert wurde, daß während des Brennens am Manometer kein merklicher Unterdruck abzulesen war. Eher könnte man annehmen, daß sich gegen Ende der Verbrennung eine Anreicherung an dampfförmigen Verbrennungsprodukten und dadurch eine gewisse Verarmung an Sauerstoff in der Nähe der Brennstelle ergibt. Tatsächlich beobachtet man, besonders bei dickeren Drähten, das Auftreten von mehr oder weniger dichten Oxyd-Wolken. Die Verlangsamung kommt in der Verbrennungs-Geschwindigkeit zwischen 0 und 40 cm deutlich zum Ausdruck. Am besten dürften die Werte bei 20 und 30 cm bzw. die aus den ersten drei Werten errechnete integrale Geschwindigkeit von 0 bis 30 cm die richtige Verbrennungs-Geschwindigkeit wiedergeben. Zur Auswertung wurden infolgedessen diese Werte benutzt.

Bei tieferen Drucken erlosch der 0,5 mm-Draht häufig spontan. Neben hohen Geschwindigkeitswerten ließ sich eine starke Streuung nach tieferen Werten, bis zu  $\frac{1}{3}$  der oberen Werte, ohne eine eigentliche Schwerpunktbildung beobachten. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, daß sich während des Brennens ein Tropfen von glühender Schlacke bildet, der mit der Verbrennungszone weiter-

wandert und von Zeit zu Zeit zu Boden tropft. Die Reaktion kommt dabei fast zum Stillstand, um dann allmählich wieder schneller zu werden, bis zum nächsten Abtropfen. Die maximale Tropfengröße hängt vom Drahtdurchmesser ab und ist am 0,5 mm-Draht am geringsten. Offenbar erkaltet die am dünnsten Draht haftende Schlackenmenge zuweilen so rasch, daß eine wesentliche Verlangsamung und zuweilen sogar vollkommenes Erlöschen eintritt. Durch leichtes Schrägstellen des Versuchsrohres zur Vergrößerung der Haftfläche des Tropfens am Draht konnte die Erscheinung gebessert, aber nicht ganz beseitigt werden. Die offensichtlich zu tiefen Werte beim 0,5-mm-Draht wurden daher bei der Mittelwerts-Bildung nicht berücksichtigt.

Bei den beiden dickeren Drähten beobachteten wir diese zu tiefen Werte nicht, auch verlöschten sie nicht spontan. Bei diesen Drähten wurde die Reaktion häufig immer langsamer, und der mit der Verbrennungszone wandernde Schlackentropfen wurde zusehends dickflüssiger, um plötzlich zu erstarren. Der erstarrte Schlackentropfen war stets im Inneren hohl. Bei den spontan erstarrten 0,5 mm-Drähten konnte dagegen außer einem hauchdünnen Überzug keine Schlacke festgestellt werden. Bei den dicken Drähten reicht offensichtlich die bei der Verbrennung entwickelte Wärme nicht aus, um die Verluste durch Wärmeleitung, Strahlung und den Wärmeinhalte der Schlacke auszugleichen, so daß die Schlacke erstarrt.

Aus diesen Beobachtungen haben wir geschlossen, daß die Verbrennung des Eisens ausschließlich in flüssiger Phase an der Oberfläche des geschmolzenen Schlackentropfens vor sich geht. Eisen geht aus dem Draht in Lösung, diffundiert an die Oberfläche und verbrennt dort. Für diese Ansicht spricht, daß die erstarrten Schlacken-Tropfen im Innern einen Hohlraum enthalten. Offenbar ist das Eisen kurz vor dem Erstarren der Schlacke an die Oberfläche gewandert und dort verbrannt worden. Analog enthält ein in einer Gasatmosphäre oxydierter Kupferdraht im Innern einen Hohlraum.

#### IV. Einfluß des Drahtquerschnittes

Tabelle 3 zeigt, daß für die Verbrennungs-Geschwindigkeit der Draht-Querschnitt ausschlaggebend ist. Bei einem auf das Vierfache vergrößerten Draht-Durchmesser sinkt die Verbrennungs-Geschwindigkeit auf den zehnten Teil ab.

In Abb. 2 ist die Verbrennungs-Geschwindigkeit  $\frac{dx}{dt}$  gegen

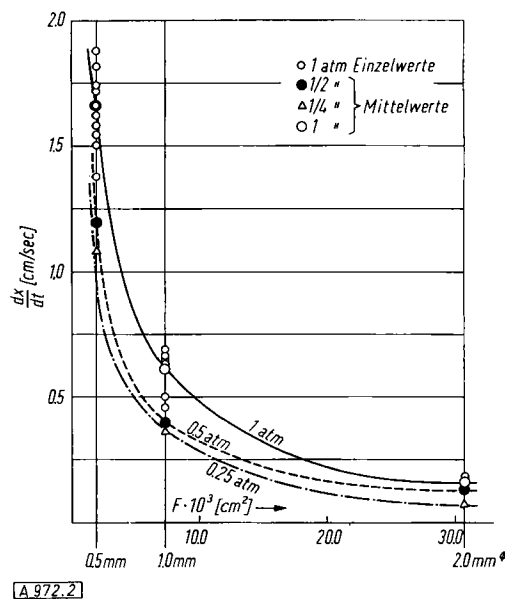


Abb. 2. Verbrennungs-Geschwindigkeit von Eisen-Drähten in Abhängigkeit vom Draht-Querschnitt

den Drahtquerschnitt  $F$  aufgetragen. Die Punkte für die Drucke  $1$ ,  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{4}$  atm liegen auf einer Kurve, die einer gleichseitigen Hyperbel ähnelt. Wir können also ansetzen

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{k_1}{F} \quad (\text{für } p = \text{const}),$$

wobei  $k_1$  eine Konstante bedeutet. Die Reaktions-Geschwindigkeit ist demnach umgekehrt proportional der Querschnittsfläche  $F$ . Das Gewicht eines Drahtes ist dem Querschnitt direkt proportional. Wenn wir die Verbrennungs-Geschwindigkeit in cm/sec mit dem Zentimeter-Gewicht des Drahtes in g/cm multiplizieren, so erhalten wir die pro sec verbrannte Eisen-Menge in g, die nach Vorstehendem eine Konstante sein muß. Tabelle 4 enthält die pro sec umgesetzten Eisen-Mengen bei Atmosphärendruck.

| Draht-Durchmesser [mm] | Eisen verbrannt in 1 sec. [g/sec] |
|------------------------|-----------------------------------|
| 0,5                    | 0,0256                            |
| 1,0                    | 0,0353                            |
| 2,0                    | 0,0397                            |

Tabelle 4. Pro Zeiteinheit umgesetzte Eisen-Mengen in g/sec bei  $p = 1$  atm

Tatsächlich verbrennt in erster Näherung, unabhängig vom Drahtquerschnitt, pro sec die gleiche Menge Eisen von etwa 0,03 g. Damit kann man die Verbrennungs-Geschwindigkeit für jeden beliebigen Draht-Querschnitt errechnen, wenn man für den betreffenden Druck die Verbrennungs-Geschwindigkeit irgend eines Drahtes kennt.

Die verbrannte Eisenmenge ist aber doch nur in erster Annäherung konstant. Der Gang in Tabelle 4 ist ziemlich sicher nicht durch Versuchsfehler bedingt. Über die Berechnung der Verbrennungstemperatur in Abhängigkeit vom Querschnitt soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

## V. Einfluß des Druckes

Der Zusammenhang zwischen Verbrennungs-Geschwindigkeit und Druck ist in Abb. 3 graphisch dargestellt. Extrapoliert man die gefundenen Punkte linear bis zum

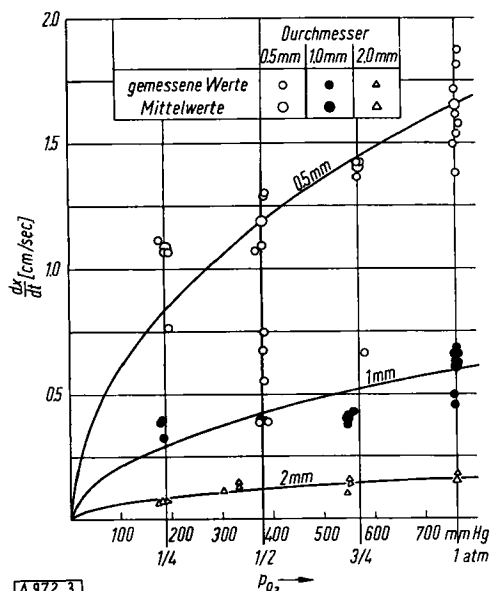


Abb. 3. Verbrennungs-Geschwindigkeit von Eisen-Drähten in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Druck

Schnitt mit der Achse, so erhält man für  $p = 0$  eine endliche Geschwindigkeit. Da das unsinnig ist und für  $p = 0$  auch  $dx/dt = 0$  sein muß, vermuteten wir, daß die erhaltenen Kurven Parabeln seien. Zur Nachprüfung wurden die erhaltenen Mittelwerte der Verbrennungs-Geschwindigkeiten gegen die Quadratwurzeln der Sauerstoff-Drucke aufgetragen (Abb. 4). Die gemessenen Werte schließen sich befriedigend an Gerade durch den Koordinaten-Nullpunkt an.

tenen Mittelwerte der Verbrennungs-Geschwindigkeiten gegen die Quadratwurzeln der Sauerstoff-Drucke aufgetragen (Abb. 4). Die gemessenen Werte schließen sich befriedigend an Gerade durch den Koordinaten-Nullpunkt an.

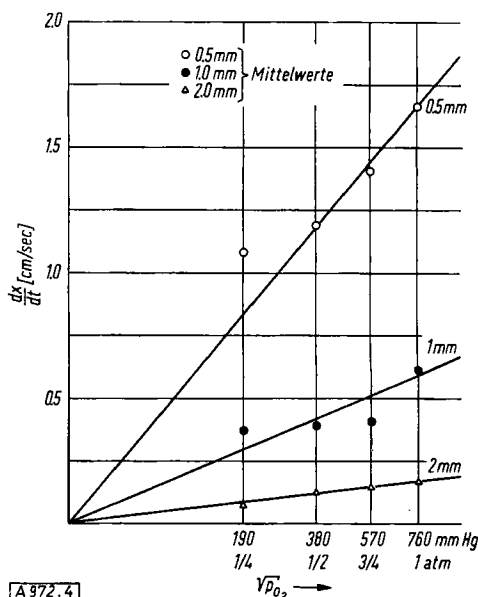


Abb. 4. Verbrennungs-Geschwindigkeit von Eisen-Drähten in Abhängigkeit von der Quadratwurzel des Sauerstoff-Drucks

Einzig die niedrigsten Werte der 0,5- und 1 mm-Drähte fallen etwas aus dem Rahmen, doch ist bei diesen niedrigen Drucken die Geschwindigkeits-Messung bereits ungenau. In Abb. 3 sind die nach Abb. 4 sich ergebenden Parabeln eingezeichnet, die sich den Meßwerten gut anschließen. Man muß also die  $(\frac{dx}{dt})$ - $p$ -Beziehung etwa so ansetzen:

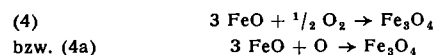
$$(2) \quad \frac{dx}{dt} = k_2 \cdot \sqrt{p}$$

Die Abhängigkeit der Reaktions-Geschwindigkeit von der Quadratwurzel des Sauerstoff-Partialdruckes legt die Vermutung nahe, daß die Dissoziation des  $O_2$  in die Atome der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Man könnte jedoch auch daran denken, etwa die Diffusionsgeschwindigkeit eines der Reaktionsteilnehmer als geschwindigkeitsbestimmend anzusehen. Setzen wir die Diffusionsgeschwindigkeit des  $Fe_3O_4$  von der Oberfläche des Schlackentropfens zum Mittelpunkt, also zur Berührung mit dem metallischen Eisen, als geschwindigkeitsbestimmend an, so ist nach dem 1. Fickschen Gesetz die Diffusions-Geschwindigkeit proportional der Differenz der  $Fe_3O_4$ -Konzentrationen außen und innen (wo wir sie ohne Fehler gleich Null setzen können). Die Verbrennungs-Geschwindigkeit wäre bei dieser Annahme proportional der  $Fe_3O_4$ -Konzentration an der Oberfläche der Schlacke. Eine Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktion der  $Fe_3O_4$ -Bildung nach Gleichung (4) oder (4a) führt wieder auf eine Abhängigkeit der Reaktions-Geschwindigkeit von der Wurzel des Sauerstoff-Drucks. Zwischen diesen Möglichkeiten läßt sich auf Grund der kinetischen Messungen allein nicht entscheiden. Eine Quadratwurzel-Beziehung ist z. B. auch bei der Absorption von Wasserstoff in Metallen beobachtet worden und hat hier zu der Annahme einer primären Dissoziation des  $H_2$ -Moleküls in die Atome geführt<sup>5)</sup>.

Sehr naheliegend und mit den experimentellen Ergebnissen gut vereinbar ist folgender Mechanismus der Eisen-verbrennung. Das Eisen löst sich in der Schlacke:



Das gebildete Eisen(II)-oxyd diffundiert an die Oberfläche des Schlackentropfens und wird dort zu  $Fe_3O_4$  oxydiert:



<sup>5)</sup> Vgl. A. Sieverts, Z. physik. Chem. 88, 451 [1914] und die Arbeiten von A. Sieverts und Mitarbeitern, z. B. L. Kirschfeld u. A. Sieverts, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36, 123 [1930].

## Zusammenfassung

Es wurde die Verbrennungsgeschwindigkeit von zylindrischen Eisendrähten verschiedenen Querschnittes in Sauerstoff variablen Druckes gemessen.

Die Verbrennung geschieht wahrscheinlich an der Oberfläche der flüssigen Schlackentropfen, die an dem Draht hängen und mit der Verbrennung weiterwandern. Das Eisen des Drahtes wird in der Schlacke gelöst und wandert durch Diffusion zur Oberfläche des Schlackentropfens.

In der Zeiteinheit verbrennt, unabhängig von dem Quer-

schnitt des Drahtes, bei bestimmtem Druck die gleiche Menge Eisen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt für einen gegebenen Querschnitt proportional mit der Quadratwurzel aus dem Sauerstoff-Druck an.

*Prof. Dr. H. Selle danke ich für seine Anregungen zu dieser Arbeit und seine wohlwollende Förderung, dem Senator für Wirtschaft und Kredit der Stadt Berlin für die Gewährung einer Forschungsbeihilfe aus ERP-Mitteln.*

Eingegangen am 26. Juni 1959 [A 972]

## Analytisch-technische Untersuchungen

# Spurenelemente im Wein

Von Dr. H. ESCHNAUER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Mainz/Rh.

Im Wein sind zahlreiche Spurenelemente enthalten, die meist über Wurzel und Rebe in Trauben, Most und schließlich den Wein gelangen. Die Angaben der Literatur werden zusammenfassend in kritischer Auswahl mitgeteilt. Über die biochemische Rolle der betr. Elemente ist erst sehr wenig bekannt.

## Einleitung

Die Rolle der Spurenelemente<sup>1)</sup> im Haushalt des Rebstockes und beim Ausbau des Weines wird in zunehmendem Maße erforscht. Abb. 1 belegt, daß zahlreiche Spurenelemente im Wein nachgewiesen und bestimmt werden können. Weitere Untersuchungen werden klären können, ob und welche Bedeutung ihnen bei der Gärung und dem Ausbau der Weine zukommt.

|   | I                           | II                          | III                         | IV                          | V                           | VI                          | VII                         | VIII  |    |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---|----|
|   | <input type="checkbox"/> H  |                             |                             |                             |                             |                             |                             |   | He |
| 1 | <input type="checkbox"/> Li | <input type="checkbox"/> Be | <input type="checkbox"/> B  | <input type="checkbox"/> C  | <input type="checkbox"/> N  | <input type="checkbox"/> O  | <input type="checkbox"/> F  |   | Ne |
| 2 | <input type="checkbox"/> Na | <input type="checkbox"/> Mg | <input type="checkbox"/> Al | <input type="checkbox"/> Si | <input type="checkbox"/> P  | <input type="checkbox"/> S  | <input type="checkbox"/> Cl |   | Ar |
| 3 | <input type="checkbox"/> K  | <input type="checkbox"/> Ca | Sc                          | <input type="checkbox"/> Ti | Y                           | <input type="checkbox"/> Cr | <input type="checkbox"/> Mn | <input type="checkbox"/> Fe <input type="checkbox"/> Co <input type="checkbox"/> Ni | Kr |
|   | <input type="checkbox"/> Cu | <input type="checkbox"/> Zn | Ga                          | Ge                          | <input type="checkbox"/> As | Se                          | <input type="checkbox"/> Br |   |    |
| 4 | <input type="checkbox"/> Rb | <input type="checkbox"/> Sr | Y                           | Zr                          | Nb                          | <input type="checkbox"/> Mo | Ma                          | Ru Rh Pd  | X  |
|   | <input type="checkbox"/> Ag | <input type="checkbox"/> Cd | In                          | <input type="checkbox"/> Sn | Sb                          | Te                          | <input type="checkbox"/> J  |   |    |
| 5 | <input type="checkbox"/> Cs | <input type="checkbox"/> Ba | La                          | Hf                          | Ta                          | W                           | Pc                          | Os Ir Pt  | Rn |
|   | Au                          | Hg                          | <input type="checkbox"/> Tl | <input type="checkbox"/> Pb | <input type="checkbox"/> Bi | Po                          |                             |   |    |
| 6 |                             | Ra                          | Ac                          | Th                          | Pa                          | <input type="checkbox"/> U  |                             |   |    |

☐: Im Wein in größerer Menge enthalten.

☐: Unter 1 mg/l oder wenig mehr (Spurenelemente).

☐: Nicht sicher nachzuweisen oder normalerweise nicht enthalten.

Übrige Elemente: Keine näheren Angaben.

Abb. 1. Spurenelemente im Wein

Zum raschen Nachweis einzelner Spurenelemente in Weinaschen sind mikrochemische Kristallreaktionen nach W. Geilmann<sup>2)</sup> oder Tüpfelreaktionen nach F. Feigl<sup>3)</sup> geeignet.

Zur sicheren und genauen Bestimmung von Spurenelementen im Wein oder in Weinaschen haben sich sowohl

<sup>1)</sup> K. Scharrer: Biochemie der Spurenelemente, 3. Aufl., Paul Parey Verlag, Berlin u. Hamburg 1955.

<sup>2)</sup> W. Geilmann: Bilder zur qualitat. Mikroanalyse anorgan. Stoffe, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.

<sup>3)</sup> F. Feigl: Spot Tests, Bd. 1, Elsevier Publishing Company, New York 1954.

kolorimetrische oder spektralphotometrische Methoden<sup>4)</sup> als auch polarographische Analysenverfahren<sup>4a)</sup> bewährt. Sehr geringe Gehalte können gleichfalls voltametrisch bestimmt werden<sup>5)</sup>. Für die Spurenanalyse der Weinaschen bewährte sich eine Arbeitsvorschrift nach C. E. Harvey<sup>6)</sup>, nach der in einer vorgebohrten Spektralkohle die zu untersuchende Weinasche aufgenommen, im Bogen abgefunkt und entsprechend ausgewertet wird. Neben der Spektralanalyse und Röntgenfluoreszenzanalyse erlaubt es auch die Flammenphotometrie<sup>7)</sup>, bequem in einem Arbeitsgang mehrere Elemente mit guter Genauigkeit zu erfassen.

Die Anreicherung von Spurenelementen, die für eine unmittelbare Bestimmung in zu geringer Konzentration vorhanden sind, kann vorteilhaft mit chromatographischen<sup>8)</sup> und Ionenaustauschermethoden<sup>9)</sup> vorgenommen werden.

## Die einzelnen Spurenelemente

Unter einem Spurenelement soll im folgenden ein Element verstanden werden, von dem weniger als 1 mg pro Liter Wein oder Most oder 1 kg Trauben enthalten ist. Diese Definition ist natürlich mit einer gewissen Willkür behaftet und kann nicht starr eingehalten werden, erleichtert jedoch die Betrachtung sehr wesentlich. Die Angaben über die Spurenelementkonzentrationen sind auf das Element, nicht auf sein Oxyd oder eine Verbindung bezogen.

## Aluminium

Schon 1881 weist L. Louvet<sup>10)</sup> darauf hin, daß Wein bis zu 42,5 mg Al/l enthält. In einer späteren Arbeit findet L. L. Hote<sup>11)</sup> 6,4–17 mg Al/l Wein. Nach L. Ricciardi<sup>12)</sup> sind in apulischen Weinen etwa dieselben Aluminium-

<sup>4)</sup> E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Traces of Metals, II. Aufl., Interscience Publishers, Inc., New York 1950.

<sup>4a)</sup> M. v. Stackelberg: Polarographische Arbeitsmethoden, Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin 1950.

<sup>5)</sup> R. Neeb, Z. analyt. Chemie, im Druck.

<sup>6)</sup> C. E. Harvey: Spectrochemical Procedures, California, Appl. Res. Laboratories 4336, San Fernando 1949.

<sup>7)</sup> R. Herrmann: Flammenphotometrie, Springer-Verlag, Berlin 1956.

<sup>8)</sup> E. u. M. Lederer: Chromatography. Principles and Applications. Elsevier Publishing Comp., Amsterdam 1957.

<sup>9)</sup> O. Samuelson: Ion Exchanges in Analyt. Chem., John Wiley and Sons, New York 1956.

<sup>10)</sup> L. Louvet, J. Pharmac. Chim. 3, 285 [1881].

<sup>11)</sup> L. L. Hote, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 104, 853 [1887].

<sup>12)</sup> L. Ricciardi, Gazz. ital. chim. 19, 150 [1889].