ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 227—238 ▪ Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 203 ▪ 22. April 1933, Nr. 16

Der Verein deutscher Chemiker

ist als technisch-wissenschaftlicher Verein naturgemäß völlig unpolitisch. Als Verein deutscher Chemiker hat er aber stets betont, daß er unbedingt auf dem Boden nationaler Gesinnung steht. Er betrachtet es demgemäß als selbstverständliche Pflicht, mit allen Kräften am Wiederaufbau unserer Wirtschaft mitzuhelfen, und stellt sich in diesem Sinne mit vollster Ueberzeugung hinter die Reichsregierung, die, auf eine klare Mehrheit des Volkes gestützt, die Wiederaufrichtung unseres Landes tatkräftig in die Hand genommen hat.

Verein deutscher Chemiker e. V.

Die Aufgaben des Chemikers bei der Bekämpfung des Schiffsbewuchses.

Von Dr. Wolfgang Neu.

(Eingeg. 20. Januar 1933.)

Aus dem Laboratorium für Bewuchsforschung, Cuxhaven.

Solange man Schiffahrt treibt, ist man bemüht gewesen, den Bewuchs der Schiffe mit tierischen und pflanzlichen Organismen zu verhindern, aber obwohl man bis in die neueste Zeit hinein an diesem Problem gearbeitet hat, ist man bisher nicht imstande gewesen, zu einer befriedigenden Lösung zu gelangen. Nicht zuletzt liegt das daran, daß die dafür notwendige biologische Grundlage gefehlt hat. Gerade sie hat die Erfolge auf anderen Gebieten der Schädlingsbekämpfung gewährleistet. Im folgenden sei deshalb im Zusammenhang auf wichtige biologische Beobachtungen hingewiesen.

Da der Bewuchs die Fahrtgeschwindigkeit eines Schiffes bis zu 35% und mehr herabzusetzen vermag, ist seine Bekämpfung von größter wirtschaftlicher Bedeutung. Es liegt sehr nahe, die Unterwasseranstriche der Schiffe, auf die man seit der Verwendung von Eisenschiffen besonderen Wert legt, da sie die Rostbildung verhindern sollen, so zu gestalten, daß sie imstande sind, auch den Bewuchs fernzuhalten. Auch heute noch kommt im wesentlichen keine andere Methode in Frage. Solange man deshalb keine weiteren Ansatzpunkte für die Bekämpfung des Bewuchses aufgefunden hat, ist man in der Wahl der Abwehrmittel außerordentlich beschränkt, und diese Beschränkung kann nur durch die Kunst des Chemikers wieder wettgemacht werden. Der geringen Zahl von Abwehrmöglichkeiten steht eine sehr große Fülle der verschiedensten Organismen gegenüber. Bisher konnten etwa 130 Arten nachgewiesen werden. Aus dieser Tatsache ist abzuleiten, daß kein Anstrich absolut wirksam gegenüber dem ganzen Bewuchs sein kann. Es gibt zwei Möglichkeiten: Entweder man versucht, mit Allgemeingiften auf möglichst viele Bestandteile des Bewuchses einzuwirken, oder man spezialisiert den Anstrich auf einen oder doch nur auf ganz wenig, aber wichtige Bewuchsbestandteile. Bisher ist, offenbar in Unkenntnis der biologischen Verhältnisse, nur der erste Weg beschritten worden, obwohl der zweite zu größeren Erfolgen zu führen verspricht. In weiterer Spezialisierung könnte man an die Herstellung von Afrikafarben, Amerikafarben usw. denken, wenn sich eine biologische Möglichkeit dafür ergibt.

Bei den jetzt verwendeten Schiffsbodenfarben können nur drei im einzelnen modifizierbare Faktoren zur Bekämpfung des Anwuchses herangezogen werden: 1. die Art des Bindemittels, die Zusammenstellung des Lackes, 2. die der Farbe zugesetzten Gifte und 3. das Pigment bzw. der Farbton. Diese Faktoren sind so miteinander zu vereinigen, daß die für kalt aufzutragende Lackfarben von *Ragg* aufgestellten, klassisch zu nennenden Forderungen erfüllt sein müssen: 1. Rasches Trocknen und gefälliges Aussehen. 2. Gutes Haften an der Grundfarbe (Rostschutzfarbe). 3. Genügende Elastizität, gleicher Ausdehnungskoeffizient wie die Grundfarbe zur Vermeidung von Rissen und Sprüngen. 4. Entsprechende Härte und Widerstandskraft gegen Seewasser, um ein Abbinden der wirksamen Substanzen und damit eine möglichst lange Lebensdauer zu sichern. Auch soll die Farboberfläche glatt sein. 5. Leichte Streichbarkeit und kein schädigender Einfluß auf die Maler. 6. Die Farbe soll nicht absetzen und 7. sie soll billig sein, dabei aber von möglichst langer Wirkung. Zu Punkt 3 und 4 ist zu bemerken, daß weiche, leicht lösliche Farben die in ihnen enthaltenen Gifte schnell genug und in genügender Menge an das Seewasser abgeben, um die Keime des sich ansetzenden Bewuchses zu töten. Die Keime werden außerdem durch das Abschleifen dieser Farbe beim fahrenden Schiff leichter wieder entfernt. Harte, d. h. schwer lösliche Farben halten die Gifte besser zusammen und geben sie vielleicht manchmal in zu geringer Quantität ab. Sie sind dagegen von längerer Wirkungsdauer. Außerdem wird allen Bewuchsorganismen bei vollkommen glatter Oberfläche, die die harten Farben aufweisen, der Ansatz erschwert. Farben, die infolge verschiedener Ausdehnungskoeffizienten mit der Grundfarbe kleine Rinnen und Gräben oder sogar Risse aufweisen, werden an diesen Stellen sofort von Organismen befallen, die hier gute Ansatzmöglichkeiten finden und von hier aus die glatten Farbflächen erobern. Diese Beobachtungen sind von solcher Wichtigkeit, daß die geringere Giftabgabe durch die harte Farbe vielfach wieder wettgemacht wird. Vom widerstandstechnischen Gesichtspunkt fällt auch der geringere Reibungswiderstand der glatten Farbe sehr stark ins Gewicht.

Bei Farben, die pastenförmig aufgetragen werden, entstehen durch die Pinselstriche leicht Rillen, deren Täler immer zuerst bewachsen werden. Das beruht nicht darauf, daß hier die Farbschicht dünner ist, sondern auf dem Schutz, den diese Oberflächenformung den Larven der Bewuchsorganismen für ihr Anheften gewährt. Es ist deshalb richtig, daß bei einer Strichführung in der Längsrichtung des Schiffes das Anwachsen eher verhindert wird als bei der Führung der Pinselstriche in Querrichtung, da so die Rillen leichter durchgespült und die Keime eher entfernt werden. Bei Lackfarben mit

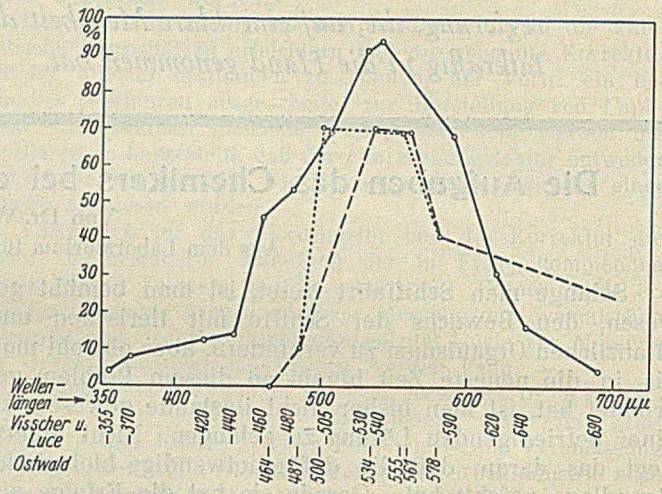
ganz gleichmäßig glatter Oberfläche kann diese Erscheinung natürlich nicht auftreten. An ähnliche Umstände ist aber bei den immer mehr in Aufnahme kommenden Spritzverfahren zu denken, die keine ganz glatte Oberfläche gewährleisten.

Die Wirkung von zugesetzten Giften auf die Bewuchsorganismen wurde schon kurz erwähnt. Der Streit, ob die Gifte überhaupt wirksam sind, dürfte schon längst zu ihren Gunsten entschieden sein. Daß er überhaupt entstehen konnte, zeigt, daß durch die Beigabe von Giften zu den Farben das Problem der Bewuchsbekämpfung noch nicht endgültig gelöst ist. Einen Überblick über die bis jetzt herangezogenen Gifte und die damit erzielten Erfolge gibt *Ragg*. Hier sei deshalb darauf verwiesen. Von *Ragg* wird die Beobachtung bestätigt, daß die üblichen Gifte gegenüber den wichtigsten und häufigsten Bewuchsorganismen, den Seepocken *(Balanus)*, nur von bedingter Wirksamkeit sind. Vom Ei an durchlaufen diese Organismen mehrere Entwicklungsstadien, von denen das letzte, das Cyprisstadium, für uns von besonderer Bedeutung ist, da es sich am Schiffsboden festheftet. Der Vergleich dieses Larvenstadiums mit einer Puppe veranlaßt *Ragg* zu der Annahme, daß diese Larven keine Nahrung zu sich nehmen, und er erklärt damit ihre Festigkeit gegenüber den in geringster Menge gelösten Giften. Diese kaum 0,5 mm großen Larven, die zwei bis drei Monate sehr lebhaft im Meere herumschwimmen (im Gegensatz zur Ruhe der Insektenpuppen), nehmen aber sehr wohl Nahrung auf, und es ist sehr wahrscheinlich, daß der aus organischen Substanzen (Bakterien) bestehende Schleim, der alle Gegenstände im Meere überzieht, sie schließlich zur Festheftung veranlaßt. Ehe diese erfolgt, laufen sie bis zu einer Stunde auf der gewählten Unterlage herum. Das ist die Zeit, in der die Wirksamkeit der Gifte einzusetzen hat. Daß die Gifte wirken, beobachtete auch *Ragg*, obwohl dies mit seiner genannten Annahme nicht gut in Einklang steht; daß sie nicht *mehr* wirken, dürfte an der Auswahl der Gifte liegen. Unter Berücksichtigung ihrer Löslichkeit, ihrer Einfügung in die Bindemittel usw. eröffnet sich hier ein Arbeitsfeld für den Chemiker, das zu Erfolgen führen wird. Nicht nur für die Seepocken, sondern für alle Siedler gilt der Satz, daß die Gifte nur zur Zeit des Anheftens der Larven ihre Wirkung entfalten können, daß sie aber nach erfolgter Festheftung keinen Einfluß auf das weitere Wachstum des Bewuchses haben.

Ehe sich die Larven der Seepocken festheften, besitzen sie zwei gut ausgebildete, zusammengesetzte Augen, die vom erwachsenen, sessilen Tier rückgebildet werden. Diese Tatsache läßt auf eine optische Mitwirkung bei der Wahl der Unterlage durch die Larven schließen. Die Amerikaner *Visscher* und *Luce* setzten deshalb die Cyprislarven der Seepocken der Einwirkung homogener Lichtstrahlen verschiedener Wellenlängen aus. Gleichzeitig wurde durch das Versuchsaquarium ein farbloses Lichtbündel von gleicher Intensität hindurchgeschickt. Die durch das Licht hervorgerufene Wärmewirkung eliminierte man durch die Zwischenschaltung von Kupfersulfatzellen, so daß als wirksames Agens nur die Wellenlängen der bunten Lichter übrigblieben. Durch Auszählung der Larven in den verschiedenen Lichtarten ergab sich, daß grünes Licht von 530—545 $\mu\mu$ Wellenlänge die größte Reizwirkung auf die Larven ausübt, d. h. daß die Larven Spektralfarben dieser Wellenlängen unbedingt vermeiden. Die Nachprüfung dieser Ergebnisse geschah im *Laboratorium für Bewuchsforschung* in Cuxhaven mit *Ostwald*schen Farbpapieren, die zwischen Glas- oder Celluloidplatten eingekittet waren und im Meere versenkt wurden. Die Frage, die den Versuchen zugrunde lag, lautete: Reagieren die Seepockenlarven auf Körperfarben, deren optischer Mittelpunkt der Wellenlänge einer Spektralfarbe desselben Farbtons entspricht, in gleicher Weise wie auf die Spektralfarben selbst?

Das Ergebnis ist in der graphischen Darstellung niedergelegt (Abb.). Sie zeigt, daß grüne Farbtöne mit einem optischen Mittelpunkt der Wellenlängen 534 bis 561 $\mu\mu$ (*Ostwald* 1921) bzw. 500 bis 555 $\mu\mu$ (*Ostwald*

Die abschreckende Wirkung gewisser Farbtöne auf die Cyprislarven von Seepocken (aus *Neu*, 1933).



Die Prozentzahlen wurden nach der Zahl der Larven berechnet, die von allen Tieren auf die betreffenden Farbtöne reagierten.

——— Die Wirkung von Spektralfarben nach *Visscher* und *Luce*.
— — — Die Wirkung von Körperfarben. Wellenlängen nach *Ostwald*, 1921.
. . . . . Die Wirkung von Körperfarben. Wellenlängen nach *Ostwald*, 1923.

1923) in hohem Grade von den Cyprislarven bei der Ansiedlung gemieden werden, das entspricht den Farbtönen 21 bis 23 des 24teiligen Farbkreises, während andere Farbtöne höchstens ein Drittel dieser Wirksamkeit ausübten. Die Unterschiede in der Bezeichnung der Wellenlängen ergeben sich daher, daß in den zitierten *Ostwald*schen Schriften die Nummern des Farbkreises etwas verschiedenen Wellenlängen zugeordnet sind. Die Kurve für die Wirksamkeit von Spektralfarben ist auf Grund von Auszählungen errechnet worden (s. oben). Die Ergebnisse bedeuten, daß ein ungünstigerer Farbton als das allgemein gebrauchte rote Eisenoxyd kaum gewählt werden kann. Hier setzt die wichtige Aufgabe des Chemikers ein, geeignete Pigmente in die Farbentechnik einzuführen, denen im Hinblick auf das eben erörterte Prinzip eine genügende Lichtechtheit zu verleihen ist. Sie ist in hohem Maße von den sonst anwesenden Stoffen, wie andere Pigmente, Bindemittel, Harz usw. abhängig. Die Veränderung der Farbtöne kann am besten mit den *Ostwald*schen Methoden gemessen werden. Die Fernhaltung des Bewuchses ist eben offenbar nicht mit einem Universalmittel zu erreichen, sondern es müssen recht viele geeignete Umstände zu diesem Zweck zusammenwirken.

Die meisten Organismen gehen eine so innige Verwachsung mit dem Anstrich ein, daß bei der Zerstörung des Bewuchses der Zusammenhang zwischen Siedler und Anstrich zugfester ist als der innerhalb des Anstrichs. Vor allem Seepocken und Muscheln sind imstande, die Farbe zu durchdringen, um sich unmittelbar am Schiffskörper festzuheften. Auf diese Fähigkeit scheint das Baumaterial des Schiffes — ob Holz, Eisen oder Stahl — nicht ohne Einfluß zu sein. In diesem Zusammenhang

sei der Anstriche aus Metallen gedacht, die nach dem *Schoop*schen Spritzverfahren aufgebracht werden, vor allem Zink und Aluminium. Auch Überzüge verschiedener Metalle können ausgeführt werden, die unter Umständen den Bewuchs verhindern. Ich zitiere eine Beobachtung *Bärenfängers:* „Diese Platten halten sich im Seewasser schon recht gut, und durch geeignete Wahl der Metalle kann man hoffen, auch den Anwuchs zu verhindern oder zu verzögern. Ich habe dies an zwei Platten beobachtet, die beide gleich lang im Seewasser gehangen haben. Beide Platten haben wohl gleiche Widerstandsfähigkeit gegen Seewasser; die eine ist aber bewachsen, die andere, die Kadmium enthält, ist fast frei von Anwuchs." Eine biologische oder chemische Erklärung dafür gibt es zunächst noch nicht. Auf diese wichtigen Beobachtungen sollte aber zum Schluß hingewiesen werden, da hier eine Zusammenarbeit von Chemiker und Biologen recht aussichtsreich zu sein scheint. Im Süßwasser wird der Bewuchs meist von Algen gebildet. Bei kleinen Wasserbecken (auch Bädern) kann zu einer Desinfektion der gesamten Wassermasse geschritten werden. Die Verhinderung oder Vernichtung des Bewuchses einzelner Gegenstände (Schiffe) in größeren Binnengewässern ist mit denselben Mitteln wie im Meere versucht worden.

Literatur:

Bärenfänger, Einflüsse des Seewassers auf Anstriche (Vortrag), Ztschr. Ver. Dtsch. Ing., Bd. 74, Nr. 12 [1930].

Hentschel, Ernst, Das Werden und Vergehen des Bewuchses an Schiffen, Mitteil. aus d. Zool. Staatsinstitut und Zool. Museum zu Hamburg 41 [1924].

Neu, Wolfgang, Untersuchungen über den Schiffsbewuchs, Int. Revue d. ges. Hydrobiol. u. Hydrographie, Bd. 27 [1932].

Neu, Wolfgang, Der Einfluß des Farbtons der Unterlage auf die Besiedlung mit Balanus Da Costa und Spirorbis Mont., ebenda [1933], im Druck.

Ostwald, Wilhelm, Die Grundlage der messenden Farbenlehre, Leipzig 1921. (Sonderdruck aus Ztschr. techn. Physik 1920, Nr. 9 u. 12; 1921, Nr. 6.)

Ostwald, Wilhelm, Physikalische Farbenlehre. 2. Auflage, Leipzig 1923.

Ragg, Manfred, Die Schiffsboden- u. Rostschutzfarben, Berlin 1925.

Visscher, J. Paul, und *Luce*, Robert H., Reactions of the cyprid larvae of barnacles to light, with special reference to spectral colors, Biol. Bull., Vol. 54, Woods Hole, Mass. 1928.

Visscher, J. Paul, Nature and extent of fouling of ships' bottoms, 1928, Bull. of the Bureau of Fisheries, Vol. 43, Part. II, Washington 1930. [A. 11.]

Versuche zur Zerlegung leichtsiedender Kohlenwasserstoffgemische in ihre Komponenten mit Hilfe von Kieselsäure-Gel.

Von Dr.-Ing. H. Hofmeier, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig, und Dipl.-Ing. H. Meiner.

(Eingeg. 6. Februar 1933.)

Schon seit langer Zeit werden oberflächenaktive Kieselsäure und Kieselsäureverbindungen in Form von Bleicherden wie Floridaerde, Fullererde, Tonsil, oder neuerdings auch als Kieselsäuregel zur Raffination von Erdöldestillaten verwendet. Man weiß, daß dabei hochmolekulare, färbende Verunreinigungen sowie auch Schwefelverbindungen durch selektive Adsorption entfernt werden.

Vor einigen Jahren haben *Grimm* und *Wolff*[1]) und *Grimm*, *Raudenbusch* und *Wolff*[2]) zwei Abhandlungen veröffentlicht: Über die Zerlegung binärer Flüssigkeitsgemische mit Kieselgel. Die Verfasser berichten darin über Versuche zur Zerlegung von künstlich hergestellten binären Gemischen organischer Flüssigkeiten mit Hilfe von Kieselsäuregelen nach verschiedenen Methoden. Sie kommen unter anderem zu dem Ergebnis, daß die Trennung am besten nach der sogenannten Tropfmethode gelingt, bei der das zu trennende Gemisch durch das Gel hindurch filtriert wird, das sich in einem senkrecht stehenden Rohr befindet. Für die weiter unten beschriebenen Versuche wurde daher diese Methode gewählt. D. *Ch. Jones* und *L. Outbridge*[3]) haben die Adsorption durch Silicagel im System n-Butylalkohol-Benzol untersucht. Bei der Reinigung von Motorenbenzol mit Silicagel hat *R. C. Geddes*[4]) gefunden, daß lediglich Diolefine polymerisiert und entfernt werden, während die Olefine im gereinigten Produkt verbleiben. Unseres Wissens ist noch nichts bekannt über das Verhalten von Kieselsäuregelen gegen raffinierte Benzin-Kohlenwasserstoff-Gemische und insbesondere gegen die niedrigsiedenden Fraktionen. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Einwirkung von Kieselsäuregelen auf ein leichtsiedendes Benzin vom Siedeintervall 90—100° untersucht.

[1]) Ztschr. angew. Chem. 41, 98 [1928].
[2]) Ebenda 41, 104 [1928].
[3]) Chem. Ztrbl. 1931, I, 583.
[4]) Ebenda 1931, I, 1551.

Die Ausgangsmaterialien.

Als Benzin fand eine aus dem Handel bezogene Gasolinfraktion amerikanischer Herkunft Verwendung. Die analytischen Daten wurden wie folgt bestimmt:

Spez. Gew. (18°): 0,734

Brechungsindex: $n_D^{12} = 1{,}4136$

Chemische Analyse:

Olefine	nach Riesenfeld	0,2 %	10,0 %
Aromaten	und Bandte	9,8 %	
Naphthene			33,9 %
Paraffine			56,1 %

Jodzahl (nach Hanus): 0,15
0,17
0,12
im Mittel 0,15

Der Gehalt an Olefinen ist so gering, daß der Wert von 0,2% in die Fehlergrenzen der Methode fällt. Bei den weiteren Analysen wurde daher stets nur die Summe (Olefine + Aromaten) bestimmt. Als Ersatz für die fehlenden Olefinwerte wurden die Jodzahlen herangezogen. Der Gehalt an Naphthenen wurde ermittelt durch Bestimmung des Anilinpunktes des von Olefinen und Aromaten befreiten Benzins. Er lag bei 58,7°. Durch Berechnung nach der Formel[5]):

$$\text{Vol.-\% Naphthene} = \frac{(70-A)\cdot 100}{30}$$

ergibt sich ein Gehalt von 37,67% in dem von Olefinen und Aromaten befreiten Benzin. Hieraus ergibt sich durch Umrechnung der oben angegebene Wert.

Um ein geeignetes Kieselsäuregel zu finden, wurden fünf verschiedene Gele aus dem Handel bezogen und in einer Reihe von Versuchen auf ihre Eignung geprüft. Die Gele wurden mit I—V bezeichnet. Einige Angaben über die Gele, die z. T. von den Lieferfirmen stammen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Gele, die schon in aktivierter Form bezogen worden waren, wurden vorsorglich unmittelbar vor ihrer

[5]) Vgl. hierzu: *Schaarschmidt*, *Hofmeier* u. *Leist*: Anilinpunktsbestimmungen von leichtsiedenden Paraffin-Naphthen-Gemischen, Ztschr. angew. Chem. 43, 954 [1930].

Tabelle 1.

Gel	Korndurchmesser mm	Schüttgewicht g/100 ccm	Sonstige Eigenschaften
I	1—3	64	Durch Eisenoxyd braun gefärbt
II	1—3	53	Gel für Adsorption von Gasen und Dämpfen
III	1—3	52	Gel für Filtration von Flüssigkeiten
IV	1—3	56	—
V	—	42	Voluminöses Pulver

Verwendung noch einmal dadurch aktiviert, daß sie in Mengen von 70—80 g im Ölbad 5 h auf 180° erhitzt wurden, während ein auf die gleiche Temperatur vorgewärmter Luftstrom das Gefäß passierte. Die Gewichtsverluste betrugen dabei etwa 4—7%.

Die Apparatur zur Prüfung der Gele auf ihre Eignung bestand im wesentlichen aus einem senkrecht stehenden Glasrohr von 13 mm lichter Weite, das mit 50 g des Gels gefüllt wurde. Oben war das Glasrohr durch einen einfach durchbohrten Korkstopfen luftdicht verschlossen, durch den das Ansatzrohr eines Tropftrichters führte. Das untere Ende des mit Gel gefüllten Rohres war zu einer offenen Spitze ausgezogen, durch die das Filtrat in das Auffangegefäß gelangte. Die Wirksamkeit der Gele wurde bei diesen Versuchen durch Kontrolle der Brechungsindices der Filtrate verfolgt. Es wurden dabei keine einzelnen Fraktionen untersucht, sondern nur das gesamte Filtrat. Die Resultate sind in Abb. 1 graphisch dargestellt.

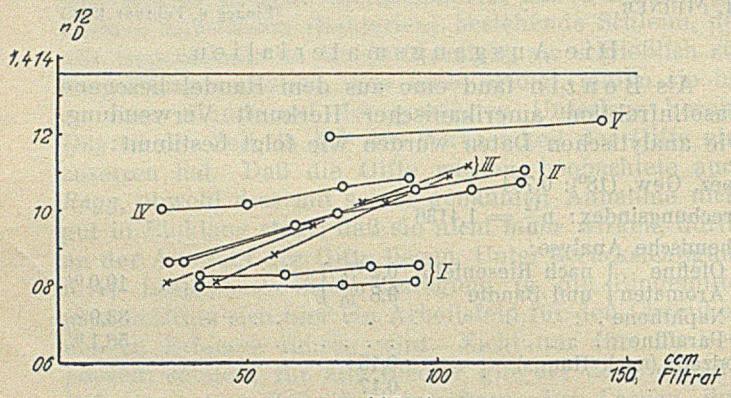


Abb. 1.

Die Gele IV und V schieden wegen ihrer geringen Wirkung von vornherein aus. Mit den Gelen I—III wurden zur Kontrolle je zwei Versuche durchgeführt. Aus ihnen geht hervor, daß Gel I die beste Wirkung hat. Es setzt nicht nur den Brechungsindex zu Anfang der Filtration stark herab, sondern es behält seine Wirksamkeit, wie der beinahe waagerechte Verlauf der Kurven zeigt, auch am längsten bei. Gel II und III wirken zwar anfangs ähnlich, aber sie erschöpfen sich dann rasch.

Die Filtration und die Filtrate.

Für die weiteren Versuche fand nur Gel I Verwendung. Es wurde jedoch bis zur Korngröße von etwa ½—1 mm zerkleinert, um so eine dichtere Lagerung im Adsorptionsrohr zu erreichen. Hierdurch und durch tropfenweise Zugabe des Benzins ergab sich eine sehr geringe Filtrationsgeschwindigkeit, so daß die Sicherheit bestand, daß sich jeweils das Gleichgewicht eingestellt hatte. Gewöhnlich nahm einer dieser Filtrationsversuche, die mit 100 g des zerkleinerten Gels I durchgeführt wurden (im folgenden kurz als Gel Iz bezeichnet), etwa ein bis zwei Tage in Anspruch, bis das Gel gesättigt war. Das für diese Versuche benutzte Rohr hatte einen lichten Durchmesser von 15 mm, um es bei der größeren Gelmenge nicht zu lang und unhandlich werden zu lassen. Die Ergebnisse eines derartigen Versuches, wie sie zunächst an Hand des Brechungskoeffizienten erhalten wurden, sind in Abb. 2 zusammengestellt.

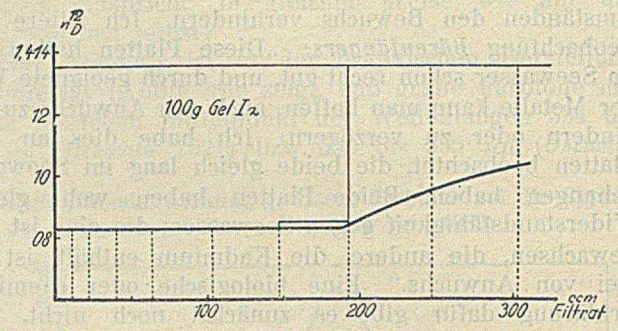


Abb. 2.

Die kräftig ausgezogene Kurve zeigt den Verlauf des Brechungsindex im Gesamtfiltrat. Die Kurve verläuft zunächst bei $n_D^{12} = 1{,}4083$ waagerecht, um dann, nachdem etwa 190 cm³ Filtrat aus dem Gel abgelaufen sind, anzusteigen. Der weitere Verlauf ist uninteressant, da sich die Kurve, wie aus dem Folgenden hervorgeht, nach einfachen mathematischen Beziehungen asymptotisch dem Grenzwert $n_D^{12} = 1{,}4136$ nähern muß, der in Abb. 2 durch eine waagerechte Grade gekennzeichnet ist.

Die einzeln aufgefangenen Fraktionen (in Abb. 2 durch gestrichelte Linien angedeutet) haben bis zu einer Filtratmenge von 147 cm³ den Brechungsindex 1,4083, der bei der nächsten Fraktion (148. bis 192. cm³) auf 1,4085 steigt, um dann sprunghaft den Wert des Ausgangsmaterials anzunehmen. Es ergibt sich daraus, daß von dem Gel zunächst Bestandteile des Benzins mit hohem Brechungsindex zurückgehalten werden, bis, bei etwa 190 cm³ Filtrat, das Gel erschöpft ist und das Benzin unverändert hindurchfließt.

Es wurden nun einzelne Fraktionen der Analyse unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Fraktion	Jodzahl	Olefine + Aromaten Vol.-%	Naphthene Vol.-%	Paraffine Vol.-%	Anilinpunkt
1	0,00	—	—	—	—
3	0,07	5,1	32,2	62,7	59,8
5	0,05	5,6	34,1	60,3	59,2
6	—				
Ausgangsmaterial	0,15	10,0	33,9	56,1	58,7

Die Zahlen zeigen, daß aus dem Benzin Olefine und Aromaten adsorbiert wurden. Aber auch zu Beginn der Versuche wurde von dem im Überschuß vorhandenen, frisch aktivierten Gel jeweils nur ein Teil dieser Kohlenwasserstoffe adsorbiert, während ein anderer Teil im Filtrat blieb. Man muß aus diesem Verhalten schließen, daß dieser zweite Anteil nur in sehr geringen Mengen oder überhaupt nicht selektiv adsorbiert wird; denn der plötzliche Durchbruch des unveränderten Benzins deutet darauf hin, daß jede Gelschicht sich erst gänzlich sättigt, bevor sie adsorbierbare Kohlenwasserstoffe passieren läßt. Zumindest die ersten Filtrate müssen also in den unteren Filterschichten mit Gel in Berührung gekommen sein, das noch keine Aromaten adsorbiert hatte. Trotzdem ging die Hälfte der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit ins Filtrat.

Die Werte für Naphthene und Paraffine gestatten keine zuverlässigen Schlüsse. Wenn diese Kohlenwasser-

stoffe nicht adsorbiert würden — oder aber im Verhältnis ihrer Konzentrationen —, dürfte sich der Anilinpunkt naturgemäß nicht ändern. Um hier Klarheit zu schaffen, wurde ein besonderer Versuch mit einem Naphthen-Paraffin-Gemisch durchgeführt. Als solches wurde eine im Handel unter dem Namen „Heptan aus Petroleum" erhältliche Erdölfraktion verwendet[6]). Die Fraktion hatte den Brechungsindex 1,4084 und den Anilinpunkt 60,8° (entsprechend 30,6% Naphthenen). Nach der Behandlung mit Gel I waren beide Werte unverändert. Eine selektive Adsorption konnte also nicht festgestellt werden.

Die Destillate.

Mit diesem Namen sollen zum Unterschied von den bisher behandelten Filtraten die durch Anwendung erhöhter Temperaturen aus dem gesättigten Gel ausgetriebenen Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß ein großer Teil dieser Destillate aus Umwandlungsprodukten der adsorbierten Kohlenwasserstoffe besteht.

Nach beendeter Filtration, d. h. nachdem der Brechungsindex des Filtrates den Wert des Ausgangsmaterials angenommen hatte, wurde das gesättigte Gel unter möglichster Vermeidung von Verdunstungsverlusten in einen Jenaer Destillierkolben gebracht und zur Austreibung der Kohlenwasserstoffe unter langsamem Hindurchleiten von Stickstoff erhitzt. Die entweichenden Dämpfe wurden in einem gut wirkenden Kühler zur Kondensation gebracht. Das Erhitzen geschah bis 220° im Ölbad, wurde dann im Sandbad fortgesetzt und schließlich über freier Flamme zu Ende geführt. Die Vorlagen wurden bei 180°, 220° und vor Beginn des Erhitzens über freier Flamme gewechselt. Die Destillate wurden dementsprechend mit Nr. 1—4 bezeichnet. Abb. 3 zeigt den Verlauf der Brechungsindices bei den einzelnen Destillaten.

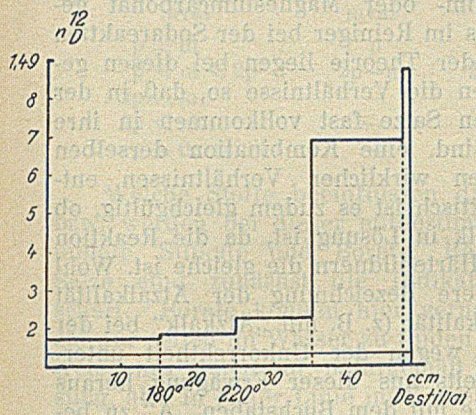


Abb. 3.

Die Werte der Destillate 1 und 2, die untereinander wenig verschieden sind, zeigen nur eine geringfügige Steigerung gegenüber dem Brechungsindex des Ausgangsmaterials (in der Abbildung durch eine waagerechte Grade eingezeichnet). Fraktion 3 hat schon einen beträchtlich höheren Index, der dann bei Fraktion 4 weiter stark angestiegen ist. Bei dem in Abb. 3 dargestellten Versuch wurde zum Schluß noch etwa 1 cm³ getrennt aufgefangen und gemessen. Der Wert lag bei 1,4873, kommt also in die Größenordnung der Werte der Aromaten. Für die Analyse wurde diese fünfte Fraktion, da eine getrennte Untersuchung wegen der zu geringen Menge nicht in Frage kam, mit der Fraktion 4 vereinigt. Die Analysen der einzelnen Fraktionen sind in Abb. 4 graphisch dargestellt.

Zum Vergleich ist rechts daneben die Analyse des Ausgangsmaterials in der gleichen Darstellung wiedergegeben. Die beiden ersten Destillate weichen vom Ausgangsmaterial wesentlich nur durch den etwas höheren Gehalt an Olefinen + Aromaten ab, der auf Grund der an den Filtraten beobachteten Adsorptionserscheinungen zu erwarten ist. Eine Fortsetzung des Trennungseffektes, von der *Grimm* und *Wolff*[7]) berichten, konnten wir nicht beobachten. Eine starke Änderung tritt bei Fraktion 3 ein. Der Gehalt an Olefinen + Aromaten steigt auf rund

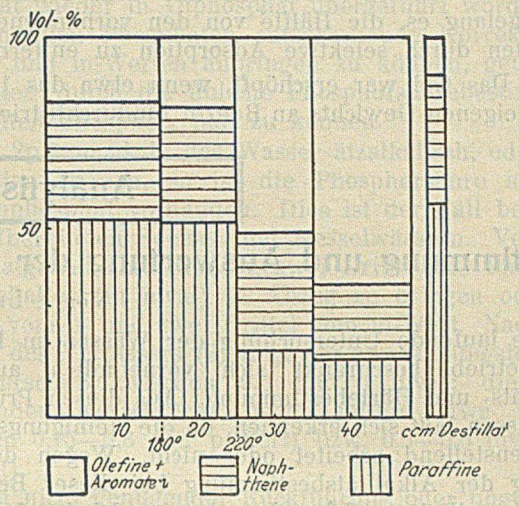


Abb. 4.

50%, und zwar auf Kosten der Paraffine, während der Naphthengehalt unverändert bleibt. Erst in der 4. Fraktion macht sich ein Absinken der Naphthene bemerkbar; die Olefine + Aromaten steigen auf 66%. Der Paraffingehalt nimmt nur noch wenig ab.

Wenn man die Veränderung der Brechungsindices mit der Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen vergleicht, so zeigt sich, daß der Gehalt an Olefinen + Aromaten in Fraktion 3 auf etwa das Dreifache gegenüber Fraktion 2 gestiegen ist. Trotzdem ist der Unterschied der Brechungskoeffizienten dieser beiden Fraktionen nur gering. Diese Erscheinung ist nur so zu erklären, daß sich hier zunächst auf Kosten der Paraffine Olefine gebildet haben, deren Brechungsindices gegenüber denen der Paraffine nicht viel höher liegen. Anders werden die Verhältnisse erst, sobald sich bei den höchsten angewandten Temperaturen bei Fraktion 4 Aromaten bilden. Die Summe Olefine + Aromaten wird nur noch wenig größer (von 50 auf 65%), der Brechungsindex steigt aber von 1,432 auf 1,470, eine Folge der hohen Brechungsindices der Aromaten, die jetzt offensichtlich vorherrschen, wie auch der Brechungsindex der getrennt aufgefangenen 5. Fraktion zeigte.

Das adsorbierte Benzin wird also trotz seines niedrigen Siedepunktes vom Gel so festgehalten, daß es unter gewöhnlichem Druck erst bei Temperaturen ausgetrieben wird, bei denen es sich schon zersetzt. Das vom Benzin befreite Gel war stets durch Kohle schwarz gefärbt und mußte, bevor es wieder Verwendung finden konnte, durch Erhitzen im Luftstrom davon befreit werden. Gleiche Erfahrungen machten *Grimm* und Mitarbeiter bei ihren Versuchen.

Für die Filtration durch 100 g Gel Iz wurden im Durchschnitt mehrerer Versuche 325 cm³ Benzin bis zur Sättigung des Gels gebraucht. Davon wurden 190 cm³ als Filtrate und 48 cm³ als Destillate wiedergewonnen. Der Rest von 87 cm³ oder 27% ist als Verlust zu betrachten, der durch Bildung von Kohle und von Gasen bei der Destillation entstanden ist. Die Verdunstungsverluste beim Umfüllen des gesättigten Gels dürften nur ganz gering gewesen sein.

[6]) Die Bezeichnung Hexan, Heptan usw. aus Petroleum gibt oft zu der Annahme Veranlassung, daß es sich hierbei um Paraffinkohlenwasserstoffe mit gerader Kette handle. Wie man mit Hilfe des Anilinpunktes leicht nachweisen kann, liegen keinesfalls reine, normale Kohlenwasserstoffe vor, sondern stets Gemische, die nach unseren Erfahrungen gewöhnlich etwa 30 Vol.-% Naphthene enthalten.

[7]) Ztschr. angew. Chem. 41, 98 [1928].

Zusammenfassung.

1. Nach der bereits von *Grimm* und Mitarbeitern angewandten Tropfmethode wurden 5 Kieselsäuregele des Handels auf ihre Brauchbarkeit für die Zerlegung eines Leichtbenzins untersucht. Nur das als Gel I bezeichnete Produkt zeigte sich von genügend starker und dauernder Wirksamkeit.

2. In weiteren Versuchen mit dem zerkleinerten Gel I gelang es, die Hälfte von den vorhandenen 10% Aromaten durch selektive Adsorption zu entfernen.

3. Das Gel war erschöpft, wenn etwa das 1,5fache seines eigenen Gewichts an Benzin hindurchfiltriert war. Der Durchbruch des unveränderten Benzins erfolgte dann plötzlich und ohne Übergang.

4. Zum Austreiben des adsorbierten Anteils aus dem Gel war die Anwendung erhöhter Temperaturen bis zur beginnenden Rotglut erforderlich. Es trat unter Neubildung von Olefinen und Aromaten eine starke Zersetzung ein. Die Verluste in Form von Kohle und Gasen betrugen durchschnittlich 27%.

5. Ein Gemisch von Naphthenen und Paraffinen ließ sich durch Behandlung mit Gel I in seiner Zusammensetzung nicht ändern, wie an Hand des Brechungsindex und des Anilinpunktes gezeigt werden konnte. [A. 16.]

Analytische Untersuchungen

Bestimmung und Auswertung der Alkalität des Wassers im Dampfkesselbetrieb.

Von J. Leick, Duisburg-Mündelheim.

(Eingeg. 26. Januar 1933.)

Die laufende Untersuchung der Wässer im Dampfkesselbetrieb beschränkt sich vornehmlich auf die Alkalitäts- und Härtebestimmung. Aus diesen Prüfungsergebnissen läßt sich erkennen, ob die Reinigungsanlage zufriedenstellend arbeitet oder nicht. Wegen der Bedeutung der Alkalitätsbestimmung bei dieser Betriebskontrolle soll sie im folgenden eingehend behandelt, ihre Fehlerquellen und -grenzen sollen festgelegt und Vorschläge für eine eindeutige Bezeichnung der verschiedenen Alkalitätsstufen gemacht werden.

Als Maßeinheit wurde „Millival" (= mval) gewählt, da diese Bezeichnungsweise der Analysenergebnisse bei der Wasseruntersuchung sehr zu empfehlen ist (1). 1 mval = mg/l : Grammäquivalent = cm^3 $^n/_{10}$ Reagens/100 cm^3 Wasser.

Wir haben in den Betriebswässern (Rohwasser, Reinwasser und Kesselwasser) mit Ätzalkalien (Ätznatron und Ätzkalk), Carbonaten (Soda, Calcium- und Magnesiumcarbonat) und Bicarbonaten (Natrium-, Calcium- und Magnesiumbicarbonat) zu rechnen. Da keine Bicarbonate neben Ätzalkalien bestehen können, lassen sich diese drei Gruppen bei der Titration mit Salzsäure leicht unter Verwendung von Phenolphthalein und Methylorange getrennt erfassen. Man erhält dabei bekanntlich die Werte p (= Phenolphthaleinwert) und m (= Methylorangewert). Die Titration kann in einer Probe ausgeführt werden, wobei nur zu beachten ist, daß der p-Wert in dem m-Wert enthalten sein muß. Aus dem Verhältnis der beiden Größen zueinander lassen sich dann die anwesenden Salze qualitativ und quantitativ bestimmen (vgl. Tabelle 1).

Die von *Winkler* ausgearbeitete Methode zur direkten Bestimmung des Ätzalkaligehaltes, bei der durch Zusatz von Bariumchlorid die Soda ausgefällt wird, wird ebenfalls häufig angewandt, doch bietet sie gegenüber der üblichen p- und m-Bestimmung keine nennenswerten Vorteile, benötigt dagegen mehr Zeit, da die gesamte Alkalitätsbestimmung in zwei Proben vorgenommen werden muß. Diese Arbeitsweise sei daher hier nicht weiter behandelt, sondern nur noch kurz gesagt, daß die von *Partridge* und *Schröder* (2) gegen die Methode ausgesprochene Befürchtung, daß das Bariumcarbonat sich mit den Sulfaten umsetzen würde, mindestens bei genügendem Überschuß an Bariumchlorid nicht stichhaltig ist. Diese Bestimmung ist vielmehr ebenso genau wie die im nachstehenden näher zu erörternde p- und m-Titration.

Betrachten wir zunächst den Fall, daß Ätzalkalien und Carbonate anwesend sind. Nach der Tabelle ist dann $p < m < 2p$, der Ätzalkaligehalt $= 2p - m$ und der Carbonatgehalt $= 2(m - p)$. Wie oben bereits gesagt, rührt die Ätzalkalität in erster Linie von Ätznatron oder Ätzkalk, die Carbonatalkalität von Natrium-, Calcium- oder Magnesiumcarbonat her. Eine Trennung zwischen diesen Alkali- und Erdalkalisalzen ist in den meisten Fällen unmöglich. Zeigt z. B. ein mit Kalk-Soda gereinigtes Wasser einen p-Wert von 1,5 mval und einen m-Wert von 2,5 mval, so kann nicht gesagt werden, daß der p-Wert aus Soda und Ätzkalk gebildet wird, da der Ätzkalk sich mit der Soda umgesetzt und Ätznatron gebildet haben kann. Desgleichen kann der 2(m—p)-Wert, der eigentlich als Soda anzusprechen ist, neben dieser noch durch gelöstes Calcium- oder Magnesiumcarbonat gebildet werden, welches im Reiniger bei der Sodareaktion angefallen ist. Nach der Theorie liegen bei diesen geringen Konzentrationen die Verhältnisse so, daß in der Lösung die sämtlichen Salze fast vollkommen in ihre Ionen aufgespalten sind, eine Kombination derselben daher auch nicht den wirklichen Verhältnissen entsprechen würde. Praktisch ist es zudem gleichgültig, ob Ätznatron oder Ätzkalk in Lösung ist, da die Reaktion beider Salze mit den Härtebildnern die gleiche ist. Wohl sollte man eine nähere Bezeichnung der Ätzalkalität neben der Carbonatalkalität (z. B. mit „Ätzkalk" bei der Kalk-Soda-Reinigung) wegen der Unkorrektheit unterlassen. Man ist bereits aus dieser Erwägung heraus dazu übergegangen, sie mit dem Buchstaben „A" zu bezeichnen (3): $A = 2p - m$. Führt man außerdem für den Wert 2(m—p) den Buchstaben „C" (= Carbonatgehalt) ein, so ist dieser eindeutig und korrekt bezeichnet, da „Carbonatgehalt" sowohl die Soda wie die Härtebildnercarbonate einschließt. Es ist also $C = 2(m - p)$.

Ist $2p < m$, so liegen in Lösung Carbonate und Bicarbonat vor, und zwar Natrium-, Calcium-, Magnesium- oder Eisenbicarbonat neben den Carbonaten der drei ersten Elemente. Diese vier Bicarbonate sind bis zu einem gewissen Grade nebeneinander beständig und durch keine Methode voneinander zu trennen (4). Eisenbicarbonat ist zwar nur selten in größeren Mengen im Wasser zu finden und könnte dann durch eine besondere Eisenbestimmung erfaßt werden. Der Eisengehalt, der gewöhnlich im Wasser als Bicarbonat vorliegt, muß dann von dem m-Wert in Abzug gebracht werden.

Unvollkommen vorgereinigte Wässer mit einer gewissen Carbonat- und Sulfathärte enthalten häufig Natriumbicarbonat. In der Literatur findet man angegeben, daß für den Fall, bei dem kein oder nur ein geringer p-Wert neben einem hohen m-Wert und einer Härte kleiner als m vorliegt, die Härtebildnerbicarbonate (Carbonathärte) gleich der Gesamthärte seien. Die Nicht-

carbonathärte ist dann gleich Null. Dies dürfte nicht immer der Wirklichkeit entsprechen, denn die Einstellung eines wenn auch labilen Gleichgewichtes zwischen Natriumbicarbonat, Carbonat- und Nichtcarbonathärte ist durchaus denkbar. *M. Monhaupt* (5) veröffentlichte eine Methode zur getrennten Bestimmung der Carbonathärte und des Natriumbicarbonatgehaltes. Nach dieser Methode ist aber nur das sogen. freie Natriumbicarbonat, welches sich im Kessel nicht an der Umsetzung mit der Nichtcarbonathärte beteiligt (nach Spaltung in Soda und Kohlensäure), bestimmbar, nicht also der gesamte Natriumbicarbonatgehalt. Da auch eine Trennung des Calciumbicarbonats vom Magnesiumbicarbonat in den meisten Fällen nicht möglich ist, gehen die Bestrebungen heute dahin, die drei Bicarbonate zusammenzufassen. *Sulfrian* (6) bezeichnet diese Summe mit „Carbonatgehalt". Bicarbonatgehalt (Abkürzung = Bc) wäre eindeutiger, da es sich doch um Bicarbonate handelt, und mit Carbonatgehalt Soda und die Erdalkalicarbonate bezeichnet werden müssen. Wir haben also bei der Alkalitätsbestimmung drei Größen zu unterscheiden: Ätzalkali (= A), Carbonat (= C) und Bicarbonat (= Bc), und zwar gelten diese für sämtliche Wässer (Roh-, Rein- und Kesselwasser). Dabei fällt die Notwendigkeit fort, neben dem Wert A bei den beiden letzten Wässern noch p und m anzugeben, wie bei dem Vorschlag der Vereinigung der Großkesselbesitzer (3).

Tabelle 1. Auswertung der p- und m-Bestimmung.

Gefunden wurde:	Es sind im Wasser enthalten: Ätzalkalien A	Carbonate C	Bicarbonate Bc
mval	mval	mval	mval
$p = m$	p	—	—
$p < m < 2p$	$2p-m$	$2(m-p)$	—
$2p = m$	—	2p	—
$2p < m$	—	2p	$m-2p$
$p = 0$; m	—	—	m

Welche Stoffe beeinflussen die p- und m-Titration bzw. werden bei dieser mitbestimmt? Phosphate, Aluminate, Silikate und Borate. Bei Anwesenheit dieser Salze sind zunächst die Indikatorumschläge weniger scharf. Borate können hier vernachlässigt werden, da sie nur selten im Wasser zu finden sind. Auch Aluminate treten nur selten auf, naturgemäß nur in alkalischer Lösung, also in erster Linie im Kesselwasser. Durch Abzug des Aluminiumgehaltes (in mval) sowohl vom p- wie vom m-Wert ist eine entsprechende Korrektur anzubringen. In jedem Kesselwasser ist ferner mit Silikaten zu rechnen, und zwar, in alkalischen Kesselwässern, mit Natriumsilikat, welches, wie Soda, alkalisch reagiert, also einen m-Wert von der Größe 2p aufweist. Wir müssen mithin vom Sodagehalt (Carbonatgehalt) den Silikatgehalt (in mval) abziehen bzw. vom p-Wert die Hälfte und vom m-Wert den ganzen Silikatgehalt.

Durch die Einführung der Wasserreinigung mit Trinatriumphosphat hat der Einfluß des Phosphatgehaltes auf die Alkalitätsbestimmung Bedeutung erlangt. Trinatriumphosphat ist gegen Phenolphthalein alkalisch. Bei der Titration mit Salzsäure bis zum Phenolphthaleinumschlag geht es in Dinatriumphosphat, bei der weiteren Titration bis zum Methylorangeumschlag in Monophosphat über. Das Mononatriumphosphat reagiert gegen Phenolphthalein sauer, gegen Methylorange neutral. Es werden mithin bei der p- und m-Bestimmung nur zwei Drittel des Natriums aus der Verbindung Trinatriumphosphat erfaßt. Sehr unscharf und ungenau ist dabei der Phenolphthaleinumschlag, da Dinatriumphosphat leicht hydrolysiert. *K. Schilling* (7) hat eine Methode ausgearbeitet, mit deren Hilfe eine Bestimmung der drei verschiedenen Phosphatverbindungen möglich ist: er bestimmt neben p, m und der Härte noch den Verbrauch an alkoholischer Kalilauge, die nach der Methylorangetitration der Untersuchungslösung bis zum Phenolphthaleinumschlag zugegeben wird. Man erhält dadurch einen Wert für die Größe des Phosphatgehaltes, da bei der Kalilaugentitration das bei der Salzsäuretitration entstandene Monophosphat wieder in Diphosphat übergeführt worden ist. Um eine den Phosphaten entsprechende Korrektur an den p- und m-Werten anbringen zu können, genügt es aber, den durch die übliche Phosphorsäurebestimmung ermittelten Phosphatgehalt zu kennen.

Ist $2p > m$, d. h. das Wasser ätzalkalisch, oder zum mindesten $2p = m$, so ist die Phosphorsäure als Trinatriumphosphat vorhanden. Dies ist der Fall bei allen gut aufbereiteten Speise- und Kesselwässern. Von dem Carbonatgehalt sind alsdann zwei Drittel des Phosphorsäuregehaltes (in mval) in Abzug zu bringen oder ein Drittel vom p- und zwei Drittel vom m-Wert. Nach Versuchen des Verfassers (8) liegt der zweckmäßigste Phosphatüberschuß zwischen 0,5 und 1 mval; die anzubringenden Korrekturen liegen mithin etwa in den Grenzen 0,15—0,3 (für p-Wert) bzw. 0,3—0,6 mval (für m-Wert).

Bei nicht genügender Rückführung oder ungenügendem Reagensüberschuß können die Verhältnisse bedeutend verwickelter liegen, da bei $2p < m$ Carbonate, Trinatriumphosphat, Dinatriumphosphat und Bicarbonate in Lösung sein können. Die Methode nach *Schilling* führt in diesem Falle auch nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Die gleiche Schwierigkeit liegt vor, wenn $p = 0$ ist, da dann die Methylorangealkalität durch Bicarbonate und Dinatriumphosphat verursacht worden sein kann, und andererseits die Phosphorsäure ganz oder teilweise als Monophosphat vorliegen kann. Wie gesagt, dürfen diese Fälle bei guter Speisewasseraufbereitung nicht auftreten, wodurch sie an Bedeutung verlieren. Tritt trotzdem für kurze Zeit eine unvollkommene Reinigung ein, so muß man sich damit begnügen, den etwa vorhandenen Phosphatgehalt in den Carbonatgehalt einzubeziehen, eine allerdings wenig befriedigende Lösung.

Die Alkalitätsbestimmung im Rohwasser ergibt in der Regel nur einen m-Wert, also nur Bicarbonate. Da man im allgemeinen in diesem nicht mit einem Natriumbicarbonatgehalt rechnen kann, ist der m-Wert gleich der Carbonathärte. Ist aber der m-Wert größer als die Gesamthärte, so ist er mit „Bicarbonatgehalt" zu bezeichnen und die Größe der Carbonathärte nicht ohne weiteres zu ermitteln.

In mit Kalk-Soda gereinigten Wässern soll sowohl Ätzalkali wie Soda nachweisbar sein, da ein Überschuß an Reagenzien eine gute Reinigung gewährleistet. Die Höhe der zweckmäßigsten Reagensüberschüsse wurde vom Verfasser durch eine Reihe von Laboratoriumsversuchen ermittelt (9), und zwar für Soda mit 1,5 bis 2,0 mval, für Ätznatron oder Ätzkalk mit 0,5 bis 1,0 mval. Bei einem mit Kalk- oder Ätznatron-Soda gereinigten Wasser sind mithin ein p-Wert von 1,5 bis 2,0 und ein m-Wert von 2,5 bis 3,0 mval anzustreben. Es beträgt dann der Ätzalkaligehalt: $2p-m = 0{,}5$ bis 1,0 und der Carbonatgehalt: $2(m-p) = 2$ mval.

Es sei bei dieser Gelegenheit kurz auf eine unrichtige Größenbezeichnung der Reagensüberschüsse und der erzielbaren Resthärte hingewiesen. Man liest häufig in technischen Fachzeitschriften, daß z. B. bei einem Versuch mit 50% Reagensüberschüssen eine Enthärtung bis zu 30% erreicht worden sei. Drückt man den Reagensüberschuß in Prozent des theoretischen Bedarfs aus, so

sagt man damit, daß die Höhe des Überschusses proportional mit der Härte steigt. Dies ist aber nicht der Fall. Sowohl bei hohen wie bei niedrigen Konzentrationen ist der zweckmäßigste Reagensüberschuß der gleiche (rund 2 mval bei Soda). Er stellt mithin eine feste Größe dar, die nicht von der Härte abhängig ist und nicht in Prozenten des theoretischen Bedarfs angegeben werden darf. Ebenso unrichtig ist es, bei der Enthärtung die Höhe der Resthärte in Prozent der ursprünglichen Härte anzugeben. Die Resthärte ist vielmehr praktisch unabhängig von der Höhe der Rohwasserhärte und daher in absoluten Größen auszudrücken. Wie falsch das Bild wird, welches man sich bei ungenügender Angabe der Versuchskonzentrationen von dem Verlauf einer Enthärtung macht, geht aus folgender Gegenüberstellung hervor. Rohwasserhärte = 8 mval, erforderlicher Überschuß = 2 mval (= 25%), Resthärte bei 20° = 0,4 mval (= 5%). Überschuß und Resthärte dieses Versuches in Prozent auf ein weicheres Wasser angewandt: Rohwasserhärte = 1 mval, 25% Überschuß = 0,25 mval (statt 2 mval), 5% Resthärte = 0,05 mval (statt 0,4 mval).

Die Alkalitätsbestimmung im Kesselwasser hat den Zweck, die durch den Reagensüberschuß im Kessel sich anreichernde und zum Schutze des Kesselblechs vor Anfressungen erforderliche Menge an Alkalien zu kontrollieren. Da sich die Soda im Kessel infolge des hohen Druckes in Ätznatron und Kohlensäure spaltet, weist das Kesselwasser viel Ätzalkali und nur wenig Carbonat auf, also einen hohen p- und kleinen m-Wert. Die Grenzen dieser Werte sind durch die Natronzahl festgelegt:

$$\text{Natronzahl} = \text{mg/l Ätznatron} + \frac{\text{mg/l Soda}}{4{,}5}$$

$$= 40 \,.\, (2p - m) + \frac{53 \,.\, 2(m - p)}{4{,}5} = 56{,}5\,p - 16{,}5\,m$$

Diese Natronzahl soll zwischen 200 und 1000 liegen, so daß die Höchstwerte für p und m aus folgender Gleichung sich ergeben: 56,5 p — 16,5 m = 200 bis 1000.

Die Kesselwasseruntersuchungen sind in den meisten Fällen wegen falscher Probenahme fehlerhaft. Eine Entnahme ohne Kühler am Wasserstandshahn oder an der Rückführleitung bringt folgende Fehler in die Analysen: 1. falsche Konzentrationen infolge teilweiser Verdampfung des Kesselwassers bei der Probenahme; 2. zu hohe Härten, bedingt durch Lösen der im Kessel suspendierten Salze ($CaSO_4$, $CaCO_3$ usw.) bei der Abkühlung; 3. zu hoher Sodagehalt infolge Eindringens von Kohlensäure aus der Luft in die stark alkalische Wasserprobe. Verdampfungsverluste vermeidet man dadurch, daß man das Kesselwasser durch einen Kühler entnimmt (Skizze einer brauchbaren Apparatur (10)). Das Inlösunggehen der suspendierten Teile ist nur durch Einbauen eines Filters in den Entnahmestutzen zu umgehen, wie es von *Partridge* (a. a. O.) vorgeschlagen wurde. Da aber der Härte des Kesselwassers bei guter Speisewasseraufbereitung weniger Bedeutung zukommt, als häufig angenommen wird, da sie bei sonst einwandfreier Zusammensetzung des Kesselinhaltes nicht beeinflußt werden kann, so kann auf eine derartige Filtrierung des Kesselwassers verzichtet werden. *Partridge* hat ferner eine Apparatur wiedergegeben, die die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft verhindert. Sie ist aber für die Betriebskontrolle weniger geeignet. Dort genügt es vielmehr, das Kesselwasser aus dem Kühler in die Probeflasche — Glasstöpselflasche — zu leiten und es in dieser längere Zeit überlaufen zu lassen, wie es bei der Probeentnahme für die Sauerstoffbestimmung ebenfalls geschieht. [A. 14.]

Literatur:

1. *J. Leick*, Ztschr. angew. Chem. 44, 100 [1931].
2. *Partridge* u. *W. C. Schroder*, Ind. Engin. Chem., July, 1932.
3. „Kesselbetrieb", Berlin, 1931, 216.
4. *J. Leick*, Ztschr. analyt. Chem. 87, 81 [1932].
5. *M. Monhaupt*, Chem.-Ztg. 40, 1041 [1916].
6. *A. Sulfrian*, Wärme 54, 955 [1931].
7. *K. Schilling*, „Vom Wasser" V, 124 [1932].
8. *J. Leick*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 210, 209 [1933].
9. *J. Leick*, „Vom Wasser" VI, 228 [1932].
10. *R. Klein*, Wärme 53, 377 [1930].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Vortragsabend der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde in Berlin.

Berlin, Ingenieurhaus, 14. März 1933.

Vorsitz: W. Wunder.

Prof. Dr. H. Hanemann: *„Beobachtungen über die Rekristallisation und das Kornwachstum."* (Unter Vorführung eines metallographischen Films.)

Der als „Äderungsbestandteil" bezeichnete Gefügebestandteil des reinen α-Eisens wird im Schliffbild gefunden: 1. an den Korngrenzen, 2. im Innern des Korns an den Gleitlinien kaltverformter und anschließend bei 400° angelassener Proben. Da es trotz eingehender Versuche nicht gelang, den Äderungsbestandteil durch die Anwesenheit anderer chemischer Elemente zu erklären, wird dieser Gefügebestandteil als „metakristallines" Eisen angesehen. Hierfür spricht die Tatsache, daß er im rekristallisierten Material nicht auftritt. — In einem Film wurde an Schliffaufnahmen die Rekristallisation und das anschließende Kornwachstum von Sn und Zn gezeigt. Die Aufnahmen sind an ungeätzten Schliffen mit polarisiertem Licht gemacht, in dem bei nicht kubisch kristallisierenden Metallen die Kristallite je nach ihrer Orientierung mit stark verschiedener Helligkeit erscheinen. —

Dr. L. Frommer: *„Der heutige Stand der Zinkspritzgußtechnik." (Fortschritte, gegenwärtige Leistungsfähigkeit, Anwendungsgebiete.)*

Der für höher beanspruchte Teile verwendete Zinkspritzguß zeigt beim Lagern und Anlassen unangenehme Alterungserscheinungen (starke Volumenänderung, Rückgang der Festigkeit, insbesondere der Schlagbiegefestigkeit, Neigung zu interkristalliner Korrosion), die seine Einführung zunächst sehr erschwerten. Für dieses Verhalten wird vor allem der eutektoide Zerfall der β-Al-Zn-Kristalle verantwortlich gemacht. Nach Untersuchungen von *Fraenkel* und *Spanner* lassen sich die Alterungserscheinungen durch einen Mg-Zusatz von 0,08 bis 0,10% auf ein erträgliches Maß herabsetzen. Außerdem müssen die schädlichen korrosionsfördernden Beimengungen Pb und Sn unter 0,01% gehalten werden. Der Einfluß von Cd ist noch nicht geklärt, Ni in Mengen von 0,001% wirkt günstig. Die Verwendung äußerst reinen Zinks bringt weitere Eigenschaftsverbesserungen (Schlagbiegefestigkeit), ist jedoch heute noch des zu hohen Preises wegen nicht möglich. Die Oberflächenbehandlung durch Ofenlackierung ist wegen der hohen Arbeitstemperatur über 100° nicht günstig, dagegen könnte die Oberflächenveredelung durch Galvanisieren noch erhebliche Vorteile bringen.

Dritter Internationaler Kongreß für Geschichte der Naturwissenschaft und Technik.

September 1934 in Berlin.

Vorbereitende Sitzung am Mittwoch, dem 11. Januar 1933. 10 Uhr vorm., im Bibliothekssaal des Reichsinnenministeriums. Vorsitz: Geh.-Rat Prof. Dr. Karl Sudhoff, Leipzig. Anwesend: 61 Teilnehmer.

Es waren vertreten: Reichs- und preußische Behörden, das Auswärtige Amt, der Oberpräsident der Provinz Brandenburg und von Berlin, der Chef des Heeressanitätswesens, die Generaldirektion der Deutschen Reichsbahn, die Oberbürgermeister von Berlin und Potsdam, die Rektoren der Berliner Hochschulen, die Direktoren der wissenschaftlichen Landesämter, der großen

Bibliotheken, der Museen und wissenschaftlichen Institute, die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, die Vorstände der großen wissenschaftlichen Vereinigungen Berlins, der Ärztevereinsbund, führende Industrielle und zahlreiche Gelehrte, deren Forschung speziell der Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik — zu beiden rechnen wir auch die Medizin — gilt.

1. Begrüßung durch den Vorsitzenden Sudhoff und Dank vor allem an das Reichsinnenministerium für die Gewährung der ersten Finanzmittel für die Vorbereitung des Kongresses und an die deutsche Reichsregierung für die Einladung, sowie an den Schatzmeister Blanckertz für die Übernahme seines verantwortungsvollen Amtes und an den Verein Deutscher Ingenieure, der seine Räume und sein Büro für die Tagung zur Verfügung gestellt hat.

2. Der Vizepräsident Diepgen weist auf den vorbildlichen und glanzvollen Verlauf hin, den der letzte Internationale Kongreß für Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik in London genommen hat, und entwickelt das Programm der Berliner Tagung.

Die Tagung soll von Montag, den 10., bis einschließlich Freitag, den 14. September 1934, stattfinden. Als Hauptthemata werden vorgesehen:

a) *Die Bedeutung der Technik für die Medizin und die Naturwissenschaften,*
Referenten: Geh.-Rat Prof. Dr. Sauerbruch,
Dr. v. Buol, Generaldirektor der Siemens & Halske A.-G.;

b) *Die Bedeutung der Persönlichkeit für die Entwicklung der Naturwissenschaften und der Technik,*
Referenten: Dr. Schimank, Hamburg,
Prof. Matschoss, Berlin.

Diese Themen sollen den Aufgaben der Zeit dienen; einmal mit Rücksicht darauf, daß ein Hinweis auf die Verdienste der Männer der Praxis und der realen Forschung heute von Bedeutung ist, weil viele geneigt sind, eine rein philosophisch-geisteswissenschaftliche Betrachtung der Dinge zu überschätzen; zweitens, weil es notwendig erscheint, auf die Bedeutung des Individualismus hinzuweisen, im Gegensatz zu Richtungen, welche sich bemühen, den wissenschaftlichen Fortschritt im wesentlichen aus dem Gedanken der Masse und einer bestimmten materialistisch-politischen Weltanschauung abzuleiten, wie es von russischen Forschern in England versucht wurde.

Zu diesen Hauptreferaten sollen kurze Diskussionsbemerkungen zugelassen werden. An zwei Tagen sollen beliebige Vorträge zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik gehalten werden. Über die Bildung der Fachgruppen sollen noch Rücksprachen stattfinden. Bei diesen Vorträgen soll auch die philosophische Betrachtung zu ihrem Recht kommen.

Als Ergänzung sind Ausstellungen vorgesehen: 1. Handschriftenillustrationen zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik, 2. Zur Geschichte der geographischen Karte, 3. Porträtdarstellungen führender Persönlichkeiten von Künstlerhand. Im Anschluß an die Tagung sollen Ausflüge nach München und vielleicht auch nach Dresden stattfinden.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Vereinigung beeidigter Sachverständiger E. V.

Einladung an alle beeidigten Sachverständigen zu einer am Mittwoch, dem 26. April d. J., abends 8 Uhr, im Landwehr-Kasino, Charlottenburg, Jebensstr. 2, stattfindenden Mitgliederversammlung. Über: *„Die Stellung des beeidigten Sachverständigen im nationalen Staat und die Bestrebungen der Vereinigung beeidigter Sachverständiger"* spricht der Stadtverordnete Ber. Ing. Max Grevemeyer.

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

Im Rahmen der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Papierfabrikanten wird der Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure am 30. und 31. Mai in Wiesbaden eine Sommerversammlung abhalten: Sitzung der Festigkeitskommission am 29. Mai in Darmstadt — Vorstandssitzung am 30. Mai in Wiesbaden. — Prof. von Possanner: *„Ergebnisse der Arbeiten der Festigkeitskommission"* (Vorführung des neuen in Köthen entwickelten Blattbildungsapparates), Dienstag, den 30. Mai.

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN

Kündigung zum Zweck der Vertragsänderung. Eine Firma gab durch Aushang in ihrem Betrieb folgendes bekannt: „Mit Rücksicht auf die gesetzliche Senkung der Tariflohnsätze . . . tritt auch eine entsprechende Änderung der Akkordsätze ein. Die neuen Akkordsätze werden bekanntgegeben, sobald . . . Die neuen Akkordsätze treten eine Woche nach dieser Ankündigung in Kraft." Eine Woche darauf erging folgende Kundgebung — gegen den Widerspruch der Betriebsvertretung —: „Ab . . . ermäßigen sich die Akkordsätze laut unserer Ankündigung wie folgt . . ." Der Gruppenrat widersprach beiden Bekanntmachungen und betonte, daß die neuen Sätze nicht anerkannt würden. Ein ArbN., der persönlich keine Erklärung abgegeben, sondern stillschweigend die Arbeit fortgesetzt hatte, legte bei der nächsten Lohnzahlung gegen den Abzug Verwahrung ein und erhob Klage. Diese wurde abgewiesen.

Der erste Anschlag ist „als Kündigung aller Akkordlohneinzelarbeitsverträge mit dem Ziel einer Änderung der Akkordsätze" aufzufassen. „Eine solche Zweckkündigung ist ihrer Natur nach echte Kündigung, insofern auch sie den Willen zum Ausdruck bringen muß, das bestehende Arbeitsverhältnis zu beendigen." Es braucht nicht „rechtsnotwendig zugleich mit der Künd.erklärung auch das Angebot der neuen Vereinbarung dem Vertragsgegner zugehen". Wenn eine echte Künd. vorliegt, so ist sich der ArbN. „alsbald darüber klar, daß mit Ablauf der Künd.frist das alte Arbeitsverhältnis endige. Mehr braucht eine Künd. dem Gekündigten nicht zum Bewußtsein zu bringen". Dadurch, daß der ArbN. seine Arbeit stillschweigend weiter verrichtete, hat er einen neuen Arbeitsvertrag zu den von der Firma bekanntgegebenen Sätzen abgeschlossen. (Vgl. ausführlich RAG. 201/32 Bensh. S. 16, 288.)

Grombacher. [GVE. 37.]

Zur Anwendung des § 625 BGB. Nach § 625 BGB. gilt das Dienstverhältnis, wenn es nach dem Ablauf der Dienstzeit (Ende des Arbeitsvertrags) von dem Verpflichteten (ArbN.) mit Wissen des andern Teils (ArbG.) fortgesetzt wird, als auf unbestimmte Zeit verlängert, sofern nicht der andere Teil unverzüglich, d. h. ohne schuldhaftes Zögern, widerspricht. (Es muß dann von neuem gekündigt werden.) Diese Vorschrift findet jedoch dann keine Anwendung, „wenn die Umstände des Einzelfalles eine Einigkeit beider Parteien des Dienstverhältnisses darüber ergeben, daß die Dienste nach Ablauf der vereinbarten Dienstzeit nur vorläufig bis zu einer über eine etwaige Verlängerung noch zu treffenden Vereinbarung weiter geleistet werden sollen." (RAG. 328/32 Bensh. S. 16, 284.)

Grombacher. [GVE. 36.]

Fristlose Entlassung. Ein technischer Direktor handelte „bestimmten, im Hinblick auf den Fabrikationsprozeß gegebenen Anordnungen" seiner Firma fortgesetzt zuwider. Die Firma hatte danach einen wichtigen Grund zur fristlosen Entlassung, d. h. es konnte ihr nicht mehr zugemutet werden, den Angestellten weiter in ihrem Betriebe zu behalten, um so weniger als „Verfehlungen leitender Angestellter strenger zu beurteilen sind als solche anderer Arbeitnehmer". „Wenn es sich bei dem Verhalten des Klägers (ArbN.) nur um einzelne Fälle handelte, in denen er aus Gründen, die er für zweckmäßig hielt, von den Anordnungen des Beklagten (ArbG.) abgewichen wäre, würde hierin vielleicht nicht ein wichtiger Grund gefunden werden können." (RAG. 231/32 Bensh. S. 16, 232).

Grombacher. [GVE. 34.]

Urlaub. Vielfach bestimmen Tarifverträge, daß Urlaub erstmals nach ununterbrochenem Ablauf eines Beschäftigungsjahres (BJ.) verlangt werden kann. Es entsteht dann die beim

GESETZE, VERORDNUNGEN UND ENTSCHEIDUNGEN (Fortsetzung)

Ausscheiden des ArbN. aus dem Betrieb wichtige Frage, ob der erste Urlaub für dieses BJ. oder das nächstfolgende erteilt wird; im letzteren Falle ist das erste BJ. sog. Sperrjahr. Das RAG. erklärt hierzu (137/32 Bensh. S. 16, 348): „Nach ständiger Rechtsprechung kann die Frage, ob das erste BJ. als Sperrjahr anzusehen ist, nicht grundsätzlich, sondern nur aus den Bestimmungen des einzelnen Tarifvertrages heraus gelöst werden, auf der andern Seite ist aber dann, wenn der Urlaubsanspruch nach den Bestimmungen des TV. erst nach Ablauf eines BJ. entsteht, das erste BJ. nicht ohne weiteres als Sperrjahr zu betrachten, vielmehr bedarf es zu solcher Annahme besonderer diese Annahme rechtfertigender Umstände." Denn der Urlaub stellt im Zweifel eine Belohnung für schon geleistete Dienste dar. *Grombacher.* [GVE. 35.]

Zur Frage des Verzichts auf Tarifgehalt. In einer sehr ausführlichen Entscheidung (RAG. 131/32, Bensh. S. 16, 240) hat das RAG. zu den bisher ausgesprochenen Grundsätzen wieder Stellung genommen.

a) Eine vom Tarifvertrag abweichende einzelvertragliche Vereinbarung ist dann wirksam, wenn sie eine Änderung zugunsten des Arbeitnehmers darstellt und im TarV. nicht ausdrücklich ausgeschlossen ist. (Z. B. Bezug von untertariflichem Gehalt, aber außerdem Provisionsanspruch.)

b) Zur Annahme eines nachträglichen Verzichts auf bereits erworbene Tarifansprüche ist „der Abschluß eines Vertrags, die Abgabe der Verzichtserklärung durch den ArbN. und ihre Annahme durch den ArbG. erforderlich. Ein solcher Vertrag kann unter Umständen auch stillschweigend durch schlüssige Handlungen, z. B. durch längere vorbehaltlose Annahme untertarifl. Gehalts, zustande kommen. Dies setzt aber voraus, daß sich beide Teile, ArbN. und ArbG., bewußt sind, daß ein tarifl. Lohnanspruch in Frage kommt"; zum mindesten muß mit der Möglichkeit des Bestehens eines solchen gerechnet werden. An die Verzichtsannahme sind strenge Anforderungen zu stellen. Die Kenntnis von dem Bestehen „irgendwelcher Tarifverträge" genügt nicht.

Das gilt auch dann, wenn der ArbN. Ausgleichsquittungen unterschrieben hat. Hat der ArbN. nicht damit gerechnet, daß tarifliche Ansprüche bestehen, so kann ein etwa objektiv vorliegender Verzicht als ungerechtfertigte Bereicherung des ArbG. zurückgefordert und das Tarifgehalt verlangt werden.

c) „Niemand darf mit der Verfolgung seiner Rechte so lange zuwarten, daß darin ein Verstoß gegen Treu und Glauben zu finden ist" (Verwirkung). Es kann aber dem ArbN. nicht zum Vorwurf gemacht werden, wenn er nicht früher als der ArbG. die Anwendbarkeit des Tarifvertrags auf das Arbeitsverhältnis erkannt hat, besonders wenn darüber Streit herrscht. Allerdings mag es „unter Umständen für den ArbN. geboten sein, auch schon seine Zweifel über die Anwendbarkeit eines TV. zu äußern". *Grombacher.* [GVE. 32.]

Zur Frage der Kürzung von Pensionen. Das RAG. hatte bereits ausgesprochen, daß die ungünstigen wirtschaftlichen Verhältnisse eine Lossagung von festen Vereinbarungen nicht begründen können[1]). Es hat nun einen weiteren Fall entschieden (RAG. 377/32, Bensh. S. 16, 460), in dem eine Firma unter Zugrundelegung der Dienstbezüge sich zur Zahlung von Ruhegehalt in Höhe von 210,— M. auf Lebenszeit des Angestellten verpflichtet hatte. Später wurde das Gehalt um die Hälfte gekürzt. Daraus folgte jedoch nicht, daß auch das Ruhegehalt entsprechend gesenkt werden konnte. Um eine solche Abhängigkeit der Pension von der Höhe der Dienstbezüge herbeizuführen, bedarf es einer erkennbaren besonderen Einigung der Vertragsparteien.

Grombacher. [GVE. 33.]

Verordnung des Reichspräsidenten zur Vereinfachung des Erlasses von Ausführungsvorschriften. Vom 30. März 1933 (Reichsgesetzbl. I, S. 147). Auf Grund des Artikels 48 Abs. 2 der Reichsverfassung wird folgendes verordnet: Soweit in Gesetzen und Verordnungen des Reichs die Zustimmung, Anhörung oder sonstige Mitwirkung eines Ausschusses des Reichstags zum Erlaß von Ausführungsvorschriften (Rechts- oder Verwaltungsvorschriften) vorgesehen ist, fällt diese Mitwirkung fort.

[1]) Vgl. GVE., diese Ztschr. 45, 803 [1932].

Zu vorstehender Verordnung sei bemerkt, daß die Anhörung eines Reichstagsausschusses bisher u. a. erforderlich war bei Ausführungsbestimmungen zum Lebensmittelgesetz, Weingesetz, Milchgesetz, Futtermittelgesetz.

Merres. [GVE. 38.]

Zur Lebensmittelkontrolle. Anweisung des Kommissars des Reichs für das Preuß. Ministerium f. Landwirtschaft, Domänen und Forsten zugleich im Namen des Kommissars des Reichs für das Preuß. Ministerium d. Innern vom 28. Dezember 1932 (Ministerialbl. f. d. innere Verw. 1933, Sp. 31) an die von dem ersteren bestellten Sachverständigen zur Unterstützung der Lebensmittelpolizei bei der Durchführung der Eierverordnung vom 17. März 1932 (Reichsgesetzbl. I, S. 146) und an die Ortspolizeibehörden in Preußen. Die mit der Handhabung der Lebensmittelpolizei betrauten Behörden und Anstalten haben auch die Beobachtung der Vorschriften der Eierverordnung zu überwachen. Zu ihrer Unterstützung ist beabsichtigt, zwei Sachverständige zu bestellen[2]). Die Tätigkeit der Sachverständigen, deren Aufgaben die Anweisung eingehend regelt, hat im engsten Einvernehmen mit den Ortspolizeibehörden und mit den Lebensmittel-untersuchungsanstalten zu erfolgen.

Merres. [GVE. 20.]

Zur Lebensmittelgesetzgebung. Verschiedentlich ist die Auffassung vertreten worden, daß die im Auftrage der Reichsregierung vom Reichsgesundheitsamt herausgegebenen und im Verlage von Julius Springer erscheinenden Entwürfe zu Verordnungen über Lebensmittel und Bedarfsgegenstände bereits den Charakter von rechtsverbindlichen Verordnungen haben. Diese Auffassung ist unrichtig, wie sich schon aus der Bezeichnung „Entwurf" ergibt. Im übrigen dient die Veröffentlichung dieser Entwürfe dem Zwecke, der Allgemeinheit von den Entwürfen Kenntnis und ihr die Möglichkeit zu geben, vor Verabschiedung der Entwürfe etwaige begründete Abänderungswünsche vorzubringen. *Merres.* [GVE. 21.]

Wirkungsbereich des § 5 Nr. 4 Abs. 2 des Lebensmittelgesetzes. Es ist die Frage aufgeworfen worden, ob diese Bestimmung auf alle Festsetzungen über Lebensmittel angewendet werden kann, d. h. auch auf Festsetzungen, die sich in anderen Gesetzen oder Ausführungsbestimmungen zu diesen befinden, z. B. im Gesetz, betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln (Zusatz eines bestimmten Erkennungsmittels zur Margarine), im Gesetz über das Branntweinmonopol (Begriffsbestimmungen für Hefen), im Gesetz über den Verkehr mit Absinth (Verwendung von Wermutöl, Thujon, Wermutkraut). Hinsichtlich von Bestimmungen, die auf diesen Rechtsgrundlagen getroffen sind, ist die Frage zu verneinen. Es könnten also z. B. keine Versuche im Sinne jenes Absatzes 2 wegen Verwendung eines anderen Erkennungsmittels als Sesamöl oder Stärke bei Margarine genehmigt und könnte daher auch kein Patent hierfür erteilt werden. Dagegen findet der Absatz 2 selbstverständlich Anwendung auf Festsetzungen, die in Abschnitt I der ersten Verordnung zur Ausführung des Milchgesetzes getroffen sind, weil sie sich mit auf § 5 Nr. 4 des Lebensmittelgesetzes stützen. Für Wein besteht in § 4 Nr. 4 des Weingesetzes eine Sonderbestimmung[3]).

Merres. [GVE. 104.]

Zum Gewerbepolizeirecht. Der Nachbar einer lästigen Anlage hat keinen öffentlich-rechtlichen Anspruch darauf, daß die Genehmigungsbehörde ihre polizeiliche Gewalt in der Richtung seiner Interessen betätigt. Soweit die Genehmigungsbehörde sich bei der Beurteilung der von ihr in erster Linie zu wahrenden öffentlichen Interessen und mit Rücksicht auf eine billige Abwägung von widerstreitenden privaten Interessen außerstande gesehen hat, privatrechtlichen Ansprüchen entgegenzukommen, bleibt dem Nachbarn, der sich durch die lästige Anlage geschädigt fühlt, nur ein zivilgerichtliches Vorgehen gegen denjenigen übrig, der unberechtigt in sein Eigentum eingreift. Es handelte sich um die Beschwerde einer Person, deren Brunnenwasser durch die Gerüche benachbarter Kalkschlammgruben geschädigt worden ist. (Urteil des Württembergischen Verwaltungsgerichtshofes vom 22. Januar 1931, Nr. 46.) *Merres.* [GVE. 19.]

[2]) Es dürften Nahrungsmittelchemiker in Betracht kommen.

[3]) Vgl. *Merres*, Eine wichtige Änderung des Lebensmittelgesetzes, a. a. O.

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte" Mittwochs, für „Chem. Fabrik" Sonnabends.)

Das „Chemische und Bakteriologische Untersuchungsamt im Hauptgesundheitsamt" in Berlin trägt vom 1. April 1933 an den Namen: „Hygienisch-bakteriologisches und Chemisches Institut im Hauptgesundheitsamt."

Ernannt wurde: Prof. Dr. L. Ubbelohde, Karlsruhe, Generalsekretär der Internationalen Petroleum-Kommission zum korrespondierenden Mitglied der wissenschaftlichen Gesellschaft „Internationale Erdöl-Union".

Gestorben: Dr. C. Bülow, emerit. o. Hon.-Prof. der Chemie und chemischen Technologie der Universität Tübingen am 14. April im Alter von 76 Jahren. — Dr. M. Dehne, Dresden, langjähriger Direktor der Zuckerfabrik Stöbnitz R. Bach & Comp. und Mitbegründer der Verlagsanstalt für Zuckerindustrie G. m. b. H., am 31. März im 79. Lebensjahr.

Ausland. Gestorben: Dr. J. Piccard-Haltenhoff, emerit. Prof. für Chemie an der Universität Basel, am 11. April im Alter von 93 Jahren in Lausanne.

NEUE BÜCHER

(Zu beziehen, soweit im Buchhandel erschienen, durch Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Corneliusstr. 3.)

Physikalisch-chemisches Taschenbuch. Von C. Drucker und E. Proskauer. Band II mit 183 Abbildungen und 79 Tabellen. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1933. Preis RM. 17,—[1]).

Mit einer großen Anzahl von Mitarbeitern sind folgende Gebiete behandelt: Molekularphysik von Gasen und Kristallen (Mikromechanik), Makromechanik (Zeitmessung, Dichte, Barometrie, Wägung, Druckmessung, Kompressibilität, Oberflächenspannung und andere). Es folgt ein Kapitel: Chemische Statik und Kinetik. Ein weiteres großes Kapitel behandelt die Wärmelehre; hier sei herausgegriffen: Temperaturmessung, Hauptsätze, Sättigungsdrucke, Schmelzpunkt, Schmelzwärme, Sieden, Verdampfen, Luftfeuchtigkeit, Bildungswärme, Lösungswärme, Verbrennungswärme. Schließlich folgt ein Kapitel Systematik der organischen und anorganischen Chemie und ein Anhang: Physikalische Gleichungen, Einheiten und Dimensionen und Maßsysteme in ihren Beziehungen untereinander. Diese Aufzählung zeigt schon, welche Fülle an Stoff hier verarbeitet ist, und es ist klar, daß auf diesem Raum die einzelnen Themen nicht erschöpfend behandelt werden können. Es ist vielmehr in geschickter Weise das Wichtigste jeweils herausgehoben und der Weg zu eingehender Literatur gezeigt. Es dürfte somit auch der 2. Band seinen Zweck aufs beste erreichen: einem in den physikalisch-chemischen Arbeitsmethoden und Problemen weniger bewanderten Chemiker rasch einen Überblick zu geben und ihm zu zeigen, wo und wie physikalisch-chemische Methoden nutzbringend verwendet werden können. Das Buch kann also besonders dem Industriechemiker empfohlen werden, dem es nicht möglich ist, auf allen Gebieten dem raschen Fortschritt zu folgen. Um das Buch hierfür auf der Höhe zu halten, wäre es wünschenswert, wenn in gewissen Abständen Ergänzungen der wichtigsten Kapitel erscheinen könnten.

G. Scheibe, München. [BB. 57.]

Stereochemie, Eine Zusammenfassung der Ergebnisse, Grundlagen und Probleme. In Einzeldarstellungen von H. Brockmann, A. Dadieu, Fr. Ebel, K. Freudenberg, Stefan Goldschmidt, Victor Moritz Goldschmidt, Richard Kuhn, Werner Kuhn, H. Mark, R. Mecke, J. Meisenheimer, P. Pfeiffer, Th. Wagner-Jauregg, A. Wassermann, K. L. Wolf, K. Ziegler. Herausgegeben von K. Freudenberg. 1. Buch. Allgemeine und physikalische Stereochemie, 523 Seiten (1. bis 3. und ein Teil der 4. Lieferung). Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1932. Preis jeder Lieferung RM. 18,—.

In dem vorliegenden Werk wird versucht, durch Einzeldarstellungen aus den Federn besonders sachverständiger Bearbeiter einen Überblick über das Gesamtgebiet der Stereochemie zu geben. Daß eine solche Zusammenstellung von „Frontberichten", wie sie der Herausgeber nennt, nicht nur mannigfache Vorteile, sondern auch Nachteile im Gefolge hat, ist dem Herausgeber vollkommen klar gewesen; es ist aber bewußt auf eine, die willkommene Individualität gefährdende Angleichung verzichtet worden, weil das Werk zur Weiterarbeit im Laboratorium und in der Studierstube anregen, nicht aber eine abrundende Betrachtung geben will.

Daß das vorliegende Sammelwerk einem Bedürfnis entspricht, steht außer Frage; wird doch das große allgemeine Interesse an stereochemischen Fragen schon durch das kürzliche Erscheinen zweier anderer, wenn auch kürzerer Werke (von *Wittig* und *St. Goldschmidt*) belegt. Daß der Inhalt vortrefflich ist, ist bei der Wahl der Mitarbeiter selbstverständlich. Es bleibt dem Referenten daher nur die Aufgabe, die Frage zu beantworten, wie weit die Darstellung für einen mit der Materie weniger vertrauten Chemiker verständlich ist. Das ist in hervorragendem Maße der Fall in den drei ersten Aufsätzen: *H. Mark:* „Die Grundlagen der röntgenographischen Kristalluntersuchung", *V. M. Goldschmidt:* „Kristallographie und Stereochemie anorganischer Verbindungen", und *H. Mark:* „Ergebnisse der interferometrischen Untersuchung der Molekülgestalt." Schwieriger wird sich der Chemiker mit dem Aufsatz von *R. Mecke:* „Bandenspektren und Stereochemie" abfinden können, während die Ausführungen von *A. Dadieu:* „Ramaneffekt und Stereochemie" wieder etwas leichtere Kost darstellen; hier werden allerdings vom Chemiker gegen einige der Ergebnisse — CCl_4 besitze kein reguläres Tetraeder, in der CH_3-Gruppe seien die H-Atome nicht gleichwertig! — starke Bedenken zu äußern sein. Nicht restlos hat sich Ref. über die beiden folgenden Aufsätze freuen können: In dem Aufsatz „Sterischer Bau und elektrische Eigenschaften" von *K. L. Wolf* und *O. Fuchs*, der ein sehr großes Material kritisch gesichtet bringt, fehlen etwas die „Lichter", die das Wichtigste hervorheben, so daß die Darstellung für den Anfänger nicht recht plastisch wird, und *H. Mark* hat in seiner „Quantenmechanischen Deutung gerichteter Valenzen" zwar einen hohen Grad von Verständlichkeit erreicht, sich aber allzusehr auf das Primitivste beschränkt und so von der Leistungsfähigkeit der Methoden ein zu kärgliches Bild geboten. Fast ein ganzes Buch füllen „Theorie und Grundlage der optischen Aktivität" von *Werner Kuhn;* dieser Abschnitt enthält eine — wegen langer mathematischer Entwicklungen in vielen Teilen leider für die meisten Chemiker kaum verständliche — Monographie über die sehr wichtigen Arbeiten des Vf., die nach ihrem Umfang etwas aus dem Rahmen herausfällt. Der Schlußaufsatz von *Stefan Goldschmidt:* „Räumlicher Bau von Molekülen und Reaktionsgeschwindigkeit", ist wieder erheblich leichter lesbar und behandelt die recht komplizierte Frage der „sterischen Hinderung" mit viel Takt.

Alles in allem kann man also das Werk dem Chemiker als Einführung in die genannten Gebiete durchaus empfehlen. Der Preis ist leider recht hoch, zumal einzelne Lieferungen nicht abgegeben werden.

Klemm. [BB. 45.]

Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. Siebente, gänzlich umgearbeitete Auflage. Unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. C. Friedheim und, nach dessen Tode, von Prof. Dr. Franz Peters. Band VI, Abtl. II. **Seltene Erdelemente im einzelnen.** Nach den Vorarbeiten von Prof. Dr. Fritz Ephraim, Bern, und Dr. Hermann Kroll, Moskau, ergänzt und fortgeführt von Prof. Dr. Franz Peters. LII u. 761 Seiten. Verlag C. Winter, Heidelberg 1932. Preis RM. 61,—.

Nachdem das Allgemeine über die Seltenen Erden bereits in der 1. Abtlg. des VI. Bandes erledigt worden ist, bringt die vorliegende 2. Abtlg. das Spezielle. Wie das Erscheinen der ganzen Auflage durch das vor Vollendung des Werkes erfolgte Hinscheiden von *C. Friedheim* bereits erheblich verzögert wurde, so hat auch sein Nachfolger, *Fr. Peters*, die Vollendung dieses Bandes nicht mehr erlebt, so daß ein geplanter Nachtrag nicht mehr zum Druck fertiggemacht werden konnte; der Verlag hat infolgedessen darauf verzichtet, um das Erscheinen des Bandes nicht weiter hinauszuschieben.

Der Verlag hat sich ferner angesichts des Fortschreitens der 8. Aufl. im Verlag Chemie entschlossen, von der Ausgabe des noch ausstehenden Bandes V, 4 abzusehen, so daß mit dem vorliegenden Bande die 7. Auflage abgeschlossen ist. Es ist daher eine angenehme Pflicht, allen, die an dem Zustande-

[1]) Besprechung des 1. Bandes vgl. diese Ztschr. 45, 485 [1932].

kommen der 7. Aufl. dieses vortrefflichen und für die anorganische Chemie grundlegenden Handbuches beteiligt waren, den Dank der Fachgenossen für ihre großen Verdienste um unsere Wissenschaft auszusprechen! *Klemm.* [BB. 47.]

Anorganisch-chemisches Praktikum, Qualitative Analyse und anorganische Präparate. Von Dr. E. H. Riesenfeld, a. o. Prof. an der Universität Berlin. Elfte Auflage. Unter Mitwirkung von Dr. R. Klement, Assistent am Chem. Institut der Universität Frankfurt a. M. XVI u. 386 Seiten mit 29 Abbildungen im Text. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1932. Preis geb. RM. 7,80.

Wenn ein Buch wie der „Riesenfeld" fast alljährlich eine neue Auflage erlebt, so zeigt das, daß es sich der Hochschätzung weiter Kreise erfreut und so allgemein bekannt ist, daß eine Würdigung an dieser Stelle entbehrlich ist[2]). Erwähnt sei nur, daß durch Verwendung eines dünneren Papiers und durch die Wahl eines biegsamen Einbandes ein wesentlich handlicheres Format erzielt worden ist, ohne daß Kürzungen erfolgt sind. *Klemm.* [BB. 46.]

Natural varnish resins. Von T. Hedley Barry. XII und 294 Seiten. Verlag Ernest Benn Ltd., London 1932. Preis £ 2.2.0 net.

Vorliegendes Buch gründet sich im wesentlichen auf den Abschnitt über natürliche Harze in dem von *Barry, Morell* und *Drummond* veröffentlichten Werke „Natural and synthetic resins" (1926), stellt jedoch im Rahmen des Titels durch Hinzuziehung der neueren Arbeiten eine wesentliche Erweiterung dar. Der allgemeine Teil behandelt Geschichte, botanische Herkunft, pflanzenphysiologische Entstehung der Harze (die an anderer Stelle erwähnten *Aschan*schen Gedankengänge über die Analogie zwischen Entstehung der Terpene und der Harzsäuren dürften hier zitiert werden), ferner allgemeine physikalische Eigenschaften, chemische Zusammensetzung, die technisch wichtige Frage der Löslichkeit und die Chemie der Harzschmelze. Die Einzeldarstellungen des speziellen Teils suchen der schwierigen Frage der botanischen und geographischen Herkunft der einzelnen Harze kritisch gerecht zu werden und geben in übersichtlicher Gliederung auf Grund eingehender persönlicher Studien des Verfassers wertvolle Aufschlüsse in dieser Richtung. Die Gewinnung der Naturprodukte und ihre Verarbeitung auf Handelsprodukte, sowie die Beschreibung der an letztere zu stellenden Anforderungen nehmen einen erheblichen Raum ein. In der Frage der praktischen Verwendung der Harze, die z. T. nur allgemein, z. T. bis zu Rezepten detailliert, behandelt ist, wäre zugunsten der wichtigeren (wie Kopale, Kolophonium) eine größere Gleichmäßigkeit erwünscht. Tabellen mit Exportdaten, Karten über die geographische Verbreitung und forstwirtschaftliche Erörterungen ergänzen das Werk nach der wirtschaftlichen Seite. Das Buch stellt eine umfassende Einführung in das schwierige und verzweigte Gebiet dar. *A. Ellmer.* [BB. 53.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

Chemische Gesellschaft an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.

8. Sitzung, 23. März 1933. Teilnehmerzahl: etwa 150.

Prof. Dr. B. Helferich, Leipzig: *„Die fermentative Spaltung von Glykosiden."*

Emulsin, ein Fermentpräparat aus Mandeln, spaltet nach alten Beobachtungen nicht α-Glucosidase, dagegen recht rasch β-Glucosidase (abs. Spezifität). Die Geschwindigkeit der Spaltung wird erheblich durch das „Aglykon" beeinflußt (rel. Spezifität), stark herabgesetzt besonders dann, wenn in unmittelbarer Nähe der Glykosidbindung basische Gruppen stehen (o-[Aminomethyl]-phenol-β-d-galaktosid). Emulsin spaltet aber auch Glykoside anderer Zucker (d-Galaktose, l-Arabinose, d-Mannose, 2-Desoxy-glucose u. a.). Auf Grund von Anreicherung und von Hitze-Inaktivierung kann man zur Zeit mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit fünf verschiedene Fermente im „Emulsin" aus süßen oder bitteren Mandeln unterscheiden. Das wichtigste, die alte „β-d-Glucosidase", kann Glykoside spalten, die sich von den β-d-Glucosiden durch zum Teil recht wesentliche Änderungen an den Kohlenstoffatomen 6, 5, 4, zum Teil vielleicht auch 3 ableiten, während Änderungen an den Kohlenstoffatomen 1 und 2, in einigen Fällen auch 3, die Spaltbarkeit aufheben.

Wahrscheinlich sind durchweg glykosidspaltende Fermente nicht so absolut-spezifisch eingestellt, wie man bisher meist annahm; der Wirkungsbereich des einzelnen Ferments kann sich über eine mehr oder weniger große Zahl von Glykosiden verschiedener Zucker erstrecken. —

Diskussion: Kürschner, Anschütz und Vortr.

[2]) Vgl. diese Ztschr. 43, 938 [1930].

A. Classen zum 90. Geburtstag.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Classen, Aachen, wurden anläßlich seines 90. Geburtstages vom Vorsitzenden des V. d. Ch., Prof. Dr., Dr.-Ing. e. h. P. Duden, die Glückwünsche der Deutschen Chemischen Gesellschaft, der Deutschen Bunsen-Gesellschaft und des V. d. Ch. überbracht. Die Glückwunschadresse des V. d. Ch. lautete:

„Der Verein deutscher Chemiker betrachtet es als seine Ehrenpflicht, Ihnen, hochzuverehrender Herr Geheimrat, seine Glückwünsche zu Ihrem 90. Geburtstage darzubringen.

Die Welt kennt Sie als Altmeister der analytischen Chemie und als Begründer der Elektroanalyse. Sie haben die wissenschaftliche Literatur mit einer großen Zahl von Originalarbeiten und einer Reihe von Lehr- und Handbüchern beschenkt; an Hand Ihrer Bücher haben mehrere Generationen von Chemikern im In- und Auslande die Kunst des Analysierens gelernt. Die glanzvolle analytische Tradition Ihres Vorgängers Landolt haben Sie weitergeführt und überdies durch die musterhafte Einrichtung und Ausgestaltung Ihrer elektrochemischen Laboratorien diesem Zweige unserer Wissenschaft eine neue glänzende Entwicklung gegeben. Weit über den Kreis der Chemiker hinaus nennt man Ihren Namen mit wärmstem Dank bei den Hütten- und Bergleuten, besonders des rheinisch-westfälischen Bezirks, die zum größten Teil durch Ihre Schule gegangen sind.

Dieses Wirken allein würde genügen, um das Leben eines Forschers und Lehrers reich zu füllen. Um so erstaunlicher ist es, daß Ihre unermüdliche Arbeitskraft auch auf ganz anderen Gebieten wertvolle Früchte brachte. Ihre Pionierarbeiten auf dem Gebiete der Holzverzuckerung, Ihre verdienstvolle Tätigkeit um die industrielle Herstellung von Alkohol aus Holz und neuerdings von Furfurol aus Holz, werden immer ein Beispiel dafür sein, wie stete Arbeit den Forschergeist jung und frisch erhält.

Nicht nur für das Werk der Vergangenheit, sondern auch für die wertvollen Anregungen, die kommende Generationen noch aus Ihren Arbeiten ziehen werden, dankt Ihnen namens der Gesamtheit der Chemiker in Wissenschaft, Technik und Industrie

Verein deutscher Chemiker E. V.
und
Bezirksverein Aachen des V. d. Ch.

Berlin, im April 1933."

Die Aachener Technische Hochschule, der der Jubilar seit ihrer Begründung angehört, veranstaltete einen besonderen Festakt und ernannte Geheimrat Classen zum Ehrensenator. Der Staatskommissar der Hochschule, Regierungspräsident Stieler, übermittelte persönliche Handschreiben des Reichspräsidenten, des Reichsinnenministers, des Preußischen Kultusministers und überreichte gleichzeitig im Auftrag des Reichspräsidenten die Goethemedaille für Wissenschaft und Kunst in Anerkennung der Verdienste des Jubilars um die deutsche Wissenschaft.

Hauptversammlungsprogramm Würzburg
Heft 15, Seite 207, vom 15. April 1933

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. A. Binz, Berlin. — Verantwortlich für geschäftliche Mitteilungen des Vereins: Dr. F. Scharf, Berlin.
Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35. — Druck: Maurer & Dimmick G. m. b. H., Berlin SO 16.