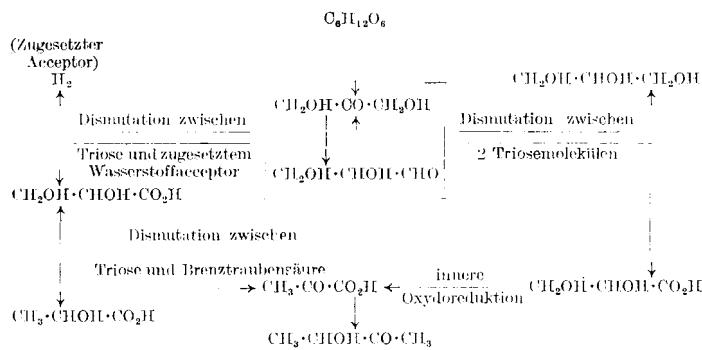


blau, Chinon und Citronensäure bzw. deren Spaltungsprodukte, die Reduktion der Brenztraubensäure zu Milchsäure verhindern, indem sie den Wasserstoff von dem Triosephosphat entgegennehmen. Hierbei wird das Triosephosphat zu Phosphoglycerinsäure reduziert, ohne daß eine Reduktion der Brenztraubensäure zu Milchsäure stattfindet. Die Brenztraubensäure könnte somit in der Lösung angereichert werden, wodurch eine Bildung von Acetyl methylcarbinol möglich würde. Diese Verhältnisse sind in untenstehendem Schema dargestellt, in dem die Phosphorsäure der Einfachheit halber weggelassen ist.



Der Einfluß fremder Acceptoren kann in oben beschriebener Weise erklärt werden. Die Dismutation der Brenztraubensäure mit den Triosen ist eine so schnell verlaufende Reaktion, daß sich Brenztraubensäure nicht in solchen Mengen anhäufen kann, wie es die Bildung von Acetyl methylcarbinol voraussetzen würde. Bei der Gärung von Zucker ohne Anwesenheit irgendeines geeigneten fremden Acceptors werden deshalb keine Aromastoffe entstehen.

Tabelle 4.

100 cm³ 1/2 K₂HPO₄ + 20 mg CaCl₂ 100 cm³ 2%ige Glucoselösung
100 cm³ Bakteriensuspension K₁, 20mal verdünnt im 300-cm³-Erlenmeyerkolben.

	Gärungszeit h	pH	Voges-Proskauer	Ni-Dimethylglyoxim je 100 cm ³ , mg	Bemerkungen
Versuch 2: Luft durch die Lösung geleitet	45	6,02 - 3,98	-	3,6	56% Glucose vergoren
Kontrolle: CO ₂ -Ström durch die Lösung geleitet	45	6,02 - 3,91	0	0	54% Glucose vergoren.

Besonders interessant ist die Feststellung, welche ich kürzlich mit *Kontio* machte, daß auch Sauerstoff eine Aromabildung herbeiführt und somit vermutlich in der gleichen Weise wie Methylenblau, Chinon und Citronensäure wirkt. Dagegen kommt keine Aromabildung zustande, wenn an Stelle von Luft CO₂ durch die Gärösung geleitet wird (Tab. 4).

Diese Wahrnehmungen erklären auch unsere frühere Beobachtung, daß ein Sauerstoff- bzw. Luftstrom die Bildung von Acetyl methylcarbinol im Säurewecker fördert.

Parallel mit unseren Untersuchungen über den Bildungsmechanismus der Aromastoffe haben wir in der letzten Zeit unsere Aufmerksamkeit auch auf die Möglichkeiten gerichtet, welche die erzielten Ergebnisse zur Steigerung der Aromabildung bei der Butterbereitung bieten. In der Praxis können Methylenblau oder Chinon hierbei natürlich nicht angewandt werden. Der Sauerstoff der Luft dagegen eignet sich sehr gut, zumal er eine Zunahme des eigentlichen Aromastoffes, des Diacetyl, bewirkt.

Von den übrigen untersuchten Stoffen hat ein Zusatz von Nicotinsäure zum Säurewecker die Menge des Acetyl-

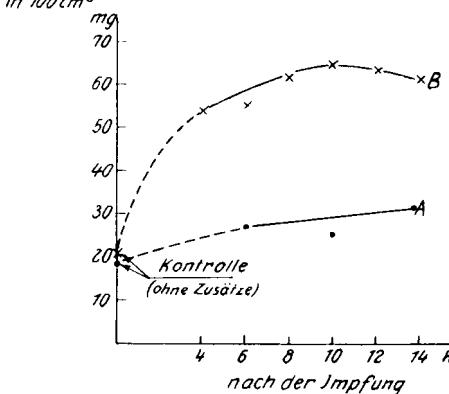
Abb. 1.

A. Mit Nicotinsäurezusatz (100 mg auf 100 cm³).

B. Mit Brenztraubensäurezusatz (100 mg auf 100 cm³).

Die Menge Acetyl methylcarbinol + Diacetyl in Rahmsäuerungskultur (Substrat: entrahmte Milch). Impfmenge 5%, Säuerungszeit 20 h, Temperatur im Anfang 27°, am Ende 20°. Alle Versuche derselben Serie sind Parallelversuche. Nicotinsäure wurde als solche, Brenztraubensäure als 10%ige Lösung den Kulturen nach den angegebenen Zeiten zugesetzt.

Ni-dimethylglyoxim in 100 cm³



methylcarbinols erhöht (Kurve A in Abb. 1). Besonders stark kann der Aromagehalt in Milchkulturen und in Rahm durch Brenztraubensäure gesteigert werden (Kurve B in Abb. 1). Dabei wird die Menge der Aromastoffe am stärksten gesteigert, wenn sowohl die Nicotinsäure als auch die Brenztraubensäure erst mehrere Stunden nach der Impfung der Kulturen hinzugefügt wird.

Eingeg. 29. Juli 1941. [A. 59.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Sauerstoffanalyse von Gasgemischen auf physikalischer Grundlage

Von Dr. F. KLAUER, E. TUROWSKI u. T. v. WOLFF

Mitteilung aus den wissenschaftlichen Laboratorien der Auergesellschaft A.-G., Berlin

Für die quantitative Messung des Sauerstoffgehalts von Gasgemischen besteht die Möglichkeit, die paramagnetischen Eigenschaften des molekularen Sauerstoffs heranzuziehen. Die magnetische Volumensuszeptibilität des molekularen Sauerstoffs hat den Wert $+0,145 \cdot 10^{-6}$, während die Suszeptibilitäten der meisten anderen Gase um eine, meist zwei Größenordnungen darunter liegen (s. Tab. S. 496). Eine Ausnahme hiervon macht lediglich das NO, dessen Suszeptibilität bei $+0,05 \cdot 10^{-6}$ liegt. Durch die Messung der Volumensuszeptibilität eines Gasgemisches könnte man daher, bei Abwesenheit von NO, den Gehalt des Gemisches an der paramagnetischen Komponente O₂ quantitativ erfassen.

Diese Absolutbestimmung der magnetischen Suszeptibilität ist jedoch nicht einfach genug, um ein technisch anwendbares Meßgerät auf dieser Grundlage aufzubauen; es gibt aber eine Reihe von Erscheinungen, die für paramagnetische Gase spezifisch sind und deren meßtechnische Erfassung für die Zwecke einer Analyse bequemer ist. Hierher gehört zunächst die von *Senftleben* u. Mitarb.¹⁾ gefundene Erscheinung, nach der die Wärmeleitfähigkeit (λ) von paramagnetischen Gasen im homogenen Magnetfeld verringert wird. Diese Verminderung der Wärmeleitfähigkeit macht sich in einer

Temperaturerhöhung eines im homogenen Felde ausgespannten Heizdrahtes bemerkbar. Die Temperaturänderungen, die sich auf elektrischem Wege in der Wheatstoneschen Brücke messen lassen, stehen ihrerseits bei sonst gleichbleibenden äußeren Versuchsbedingungen in funktionellem Zusammenhang mit dem Sauerstoffanteil des zur Messung benutzten Gases, so daß aus ihrer Größe auf den Sauerstoffgehalt geschlossen werden kann. Die Größe des von *Senftleben* gefundenen Effektes strebt mit abnehmendem Druck und zunehmender Temperatur in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke einem maximalen Grenzwert von etwas mehr als 1% zu. Diese Kleinheit des Effektes würde daher bei einer einigermaßen anspruchsvollen Analysengenauigkeit einen erheblichen apparativen Aufwand erforderlich machen.

Eine andere Erscheinung, die ebenfalls auf den magnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs beruht, haben wir, teils in Zusammenarbeit mit *Rein*, Göttingen²⁾, teils auf Grund eigener Untersuchungen, über die an anderer Stelle berichtet wird³⁾, der Entwicklung eines Sauerstoffmeßgerätes zugrunde gelegt. Sie tritt im inhomogenen Magnetfeld auf und besteht darin, daß ein in einem solchen Feld befindlicher ge-

¹⁾ Physik. Z. 31, 822, 961 [1930]; Ann. Physik [5] 16, 907 [1933]; 27, 117 [1936]; 30, 541 [1937].

²⁾ F. Klauer, E. Turowski, T. v. Wolff, Z. techn. Physik, 22, 223 [1941].

heizter Draht eine Abkühlung erfährt, wenn sich in seiner Umgebung ein paramagnetisches Gas befindet. Die Abkühlung wird verursacht durch eine Gasströmung, die dadurch zu stande kommt, daß das in der Nähe des Heizdrahtes befindliche, auf eine höhere Temperatur gebrachte Gas eine kleinere magnetische Suszeptibilität hat als seine Umgebung und infolgedessen zu Stellen geringerer Kraftflußdichte bewegt wird.

In Abb. 1 sind die Erscheinungen, die sich in der Umgebung eines geheizten Drahtes abspielen, durch Aufnahmen wiedergegeben, die mit Hilfe der Toepplerschen Schlierenmethode gewonnen wurden. Abb. 1a zeigt die Verhältnisse für den Fall, daß der Heizdraht, der senkrecht zur Bildebene zu denken ist, sich im oberen Teil des

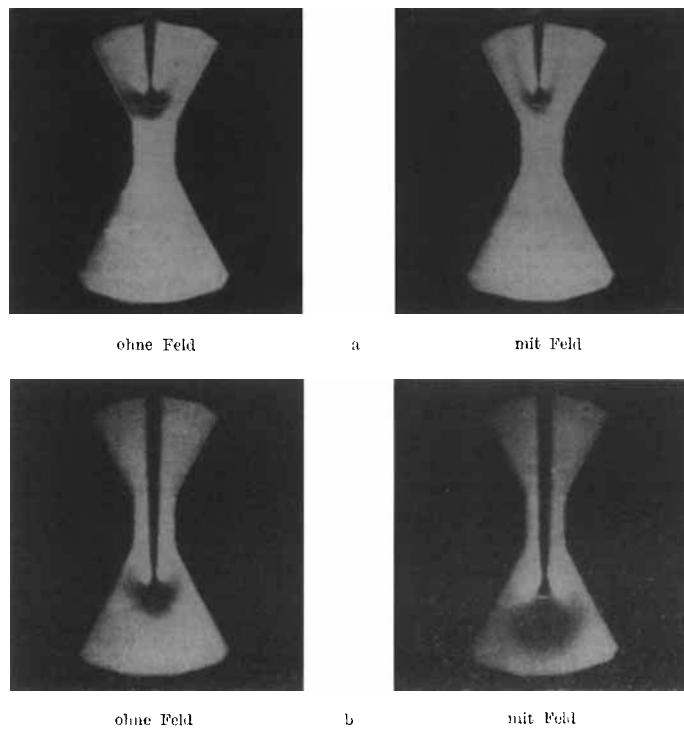


Abb. 1. Strömungsergebnisse an einem geheizten Draht.

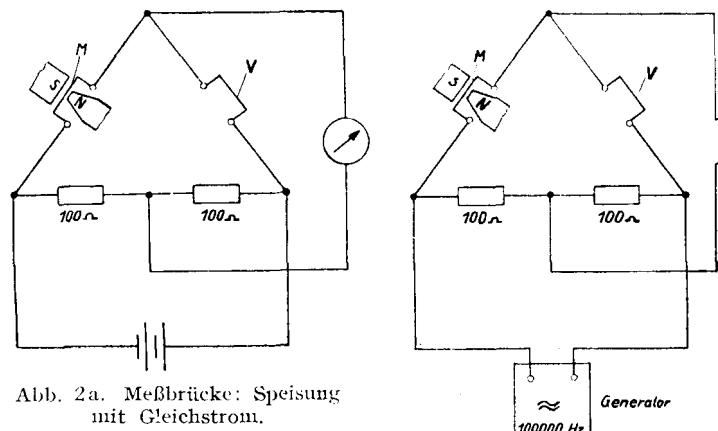


Abb. 2a. Meßbrücke: Speisung mit Gleichstrom.
M = Meßdraht, V = Vergleichsdraht.

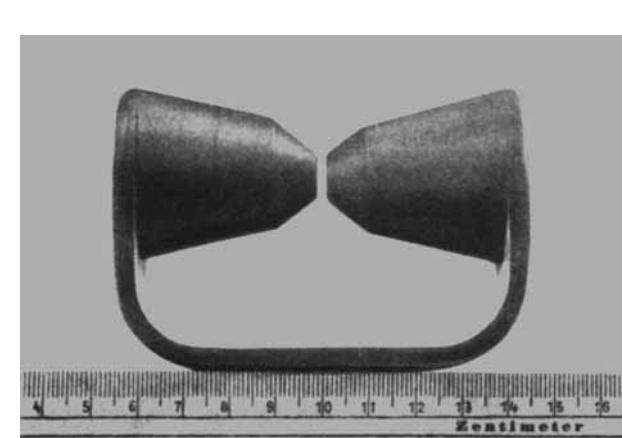


Abb. 3. Oerstet-Magnet.

horizontal verlaufenden Magnetfeldes befindet. Auf dem linken Bild (ohne Magnetfeld) erkennt man die infolge der Erwärmung des Gases auftretende Schliere. Bei dem Einschalten des Magnetfeldes (rechtes Bild) hat sich diese Schliere zusammengezogen; die durch den Wärmeauftrieb vorhandene Strömung wird durch die Wirkung des Magnetfeldes in derselben Richtung verstärkt. Abb. 1b, bei der sich der Heizdraht im homogenen Feld unterhalb des Magneten befindet, zeigt die Wirkung auf das erhielte paramagnetische Gas (Sauerstoff) noch deutlicher, weil hier der Wärmeauftrieb und die durch das Magnetfeld erzeugte Strömung entgegengesetzt gerichtet sind. Im Bild links (ohne Magnetfeld) erkennt man wieder die normal ausgebildete Schliere; nach dem Einschalten des Magneten wird sie nach unten aus dem Feld herausgedrängt.

Man wird sich das Zustandekommen der beobachteten Wirkung in folgender Weise vorstellen können.

Die Volumensuszeptibilität K_V des durch den Heizdraht auf die Temperatur T gebrachten Gasvolumens unterliegt dem Curieschen Gesetz, das gerade bei Sauerstoff mit großer Genauigkeit erfüllt ist: $K_V = C \cdot d/T$ (d = Dichte, T = Temperatur, C = Curiesche Konstante). Die Dichte d andererseits ist ebenfalls $1/T$ proportional, so daß man für die Volumensuszeptibilität eine Abhängigkeit vom reziproken Quadrat der absoluten Temperatur erhält.

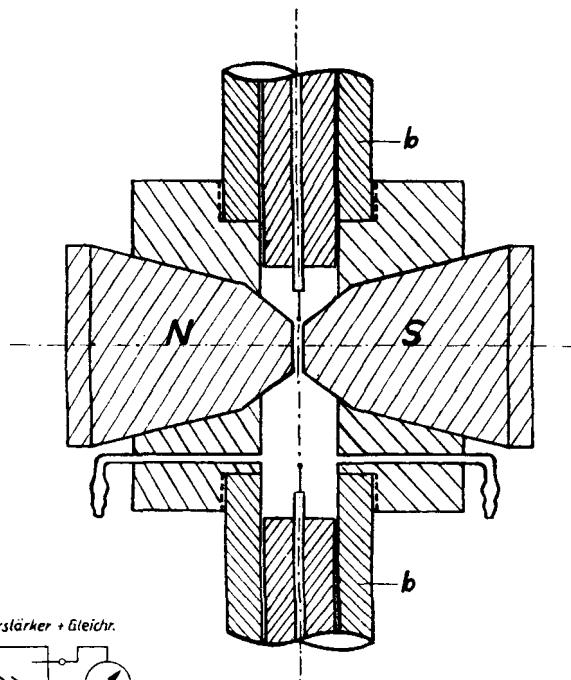


Abb. 4. Meßkammer.

← Abb. 2b. Meßbrücke: Speisung mit Wechselstrom.
M = Meßdraht, V = Vergleichsdraht.

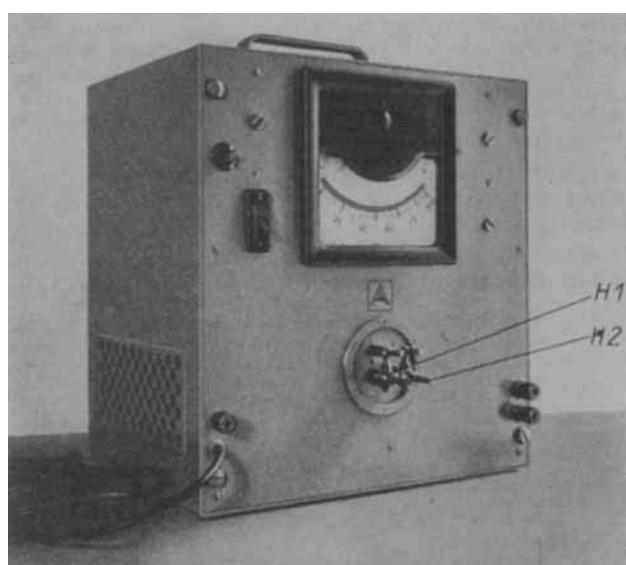


Abb. 5. Außenansicht des Versuchsgerätes.

Befindet sich in einem inhomogenen Magnetfeld ein Körper mit einer Suszeptibilität, die sich von derjenigen seiner Umgebung unterscheidet, so werden auf ihn *Maxwellsche* Druckkräfte ausgeübt, die ihn zu Stellen größerer oder kleinerer Kraftflußdichte zu bewegen suchen, je nachdem, ob seine Suszeptibilität größer oder kleiner als die seiner Umgebung ist. Diesen Kräften ist das durch den Heizdraht auf höhere Temperatur gebrachte Gasvolumen ausgesetzt, und es wird, da es diamagnetisch gegenüber der kälteren Umgebung ist, aus dem Felde herausgedrängt. Damit bildet sich ein kontinuierlicher Strömungsvorgang aus, der ständig kühleres Gas an den Heizdraht heranführt und ihn abkühlt.

Die Größe der Abkühlung ist von der Stärke der Strömung und damit von dem Gehalt des Gases an der paramagnetischen Komponente O_2 abhängig.

Zur Messung des Effektes legt man den Heizdraht in den einen Zweig einer *Wheatstoneschen* Brücke, in dessen anderem Zweig sich ein Vergleichsdraht befindet, der die gleichen Abmessungen hat wie der Meßdraht, sich im übrigen aber im feldfreien Raum befindet (Abb. 2).

Bei dieser Anordnung gibt das Meßinstrument die Temperaturänderung des Meßdrahtes an; die Ausschläge können direkt in Prozent Sauerstoff geeicht werden. Die beobachtete Temperaturänderung ist in der Richtung entgegengesetzt und dem Betrage nach wesentlich größer als beim *Senftleben-Effekt*. Es erschien daher aussichtsreich, ein Meßverfahren für O_2 in dieser Richtung zu entwickeln.

Bezüglich der Ausgestaltung der Meßbrücke sei noch erwähnt, daß bei der Speisung mit Gleichstrom eine starke Unsymmetrie durch die Überlagerung der Felder des Heizstromes und des Magneten und der dadurch bedingten Kraftwirkung auf den Meßdraht entsteht. Infolgedessen ist der Nullpunkt der Brücke nicht konstant. Um dies zu beseitigen, haben wir für die Heizung der Meßdrähte Wechselstrom so hoher Frequenz verwendet, daß jede mechanische Beanspruchung mit Sicherheit ausgeschlossen war. Als Magneten verwendeten wir einen *Oerstil*-Magneten der Deutschen Edelstahlwerke, welcher für den vorliegenden Zweck gesondert hergestellt wurde (Abb. 3). Die Feldstärke in seinem 2 mm breiten Luftspalt betrug etwa 7500 Oe. Die Pole des Magneten wurden

mit der Meßkammer gasdicht verbunden (Abb. 4). Die beiden Heizdrähte sind an Haltern befestigt, die in den Buchsen b, b justierbar angeordnet sind.

Eine erste Ausführung eines nach dem angegebenen Prinzip gebauten Gerätes gibt Abb. 5 wieder. Das Gerät ist mit Netzanschluß 220 V, 50 Perioden versehen. Die beiden Hähne H_1 und H_2 dienen der Gaszu- und -abfuhr. Der eine dieser Hähne ist derart mit einem Schalter gekoppelt, daß das Anzeigegerät erst angeschlossen wird, wenn der Hahn geschlossen ist. Diese Maßnahme soll verhindern, daß bei starker Strömungsgeschwindigkeit während des Durchströmens Schwankungen des Zeigerausschlages infolge ungleichmäßiger Abkühlung der Drähte auftreten. Es ist jedoch auch möglich, mit strömendem Gas, das durch eine Pumpe gefördert wird, zu arbeiten, wenn die Strömungsgeschwindigkeit auf einen bestimmten unteren Wert begrenzt wird.

Tabelle.

Gas	Temperatur $^{\circ}\text{C}$	$K \cdot 10^{-5}$
O_2	16	+0,145
N_2	16	+0,001
NO	16	+0,05
Luft	16	+0,03
H_2	16	-0,0001
A	0	-0,001
Cl_2	15	-0,007
He	0	-0,0008
CO_2	16	+0,017
C_2H_6	16	+0,008
CH_4	16	+0,001
Ne	15	-0,0003

Die Analysengenauigkeit kann — nach den ersten Versuchen — fast allen praktischen Anforderungen angepaßt werden. So ist es z. B. möglich, den Bereich von 0—100% O_2 auf der gesamten Instrumentsskala unterzubringen mit einer Genauigkeit von $\sim 1\%$ O_2 oder ferner einen bestimmten kleineren Bereich mit größerer Genauigkeit zu erfassen, z. B. das Intervall 0—20% O_2 mit einer Genauigkeit von $\sim 0,2\%$.

Herrn Dr. habil. N. Riehl, Direktor der Wissenschaftlichen Hauptstelle der Auergesellschaft, danken wir für das fördernde Interesse, das er der Durchführung der Arbeit entgegengebracht hat.

Eingeg. 28. Juli 1941. [A. 62.]

Die Entkieselung von Wasser mit Verbindungen der Erdalkalien¹⁾

Von Dr. WILLI UFER, Leverkusen

Als man in den letzten Jahren im Dampfturbinenbetrieb auf Drucke von über 60 atü ging, störten bald Ablagerungen von Silicaten auf den Turbinenschaufeln. Man beschreitet, um diese Übelstände zu vermeiden, vornehmlich zwei Wege: 1. Man arbeitet mit Kondensat, das man in Umläufen gewinnt, oder 2. man entfernt mit den anderen Salzen auch die Kieselsäure.

Dafür erwiesen sich Magnesiumoxyd, auch andere Metalloxyde bzw. -hydroxyde, a's geeignet. Nach *Berl* u. *Staudinger*²⁾ schien Calciumhydroxyd eine Ausnahme zu bilden. Bei einem Molverhältnis 2:1 (Kalk:Kieselsäure) gelang es ihnen, die Kieselsäure bis auf 17,5 mg/l zu vermindern. Gleichzeitige Anwesenheit von Chloriden und Sulfaten sollte stören. Nach einer unveröffentlichten Arbeit von *Seyb* kommt man bis auf 2 mg/l SiO_2 herunter, wenn man das Molverhältnis $CaO:SiO_2$ erhöht. Jedoch reicht auch dieser Wert nicht für einen störungsfreien Betrieb aus.

Es wurde nun erneut geprüft, ob nicht doch die Entkieselung mit Kalk zu besseren Ergebnissen führen kann. Gleichzeitig wurden andere Erdalkaliverbindungen untersucht.

Unsere Untersuchungen erstreckten sich mit wenigen Ausnahmen auf ein der Praxis entsprechendes Wasser (Tab. 1).

Tabelle 1. Zusammensetzung des Versuchswassers.

$CaSO_4$	70—95 mg/l
$CaCO_3$	110—120 mg/l
$MgCO_3$	25—40 mg/l
$MgCl_2$	10—25 mg/l
$NaCl$	120—150 mg/l
$NaNO_3$	5—12 mg/l
SiO_3	7—8 mg/l
Deutsche Härtegrade:	
Carbonathärte	8—9°
Sulfathärte	2,8—4°
Chloridhärte	0,5—1,5°
Gesamthärte	12—13,6°

¹⁾ Die Arbeit wurde in erweiterter Form als Dissertation der T. H. Charlottenburg vorgelegt und am 10. März 1941 genehmigt.

²⁾ „Über die Entkieselung von kieselsäurehaltigen Wässern“, diese Ztschr. **40**, 1813 [1927].

Gelegentlich wurden auch andere Wässer (permutiertes und besonders verunreinigtes Wasser) untersucht.

Da bekanntlich durch den Angriff des Wassers auf Glas Kieselsäure in die Lösung gelangen kann³⁾, wurden Glasgefäße nach Möglichkeit durch solche aus Eisen, V₂A-Stahl oder Kunststoffe ersetzt und mit SiO_2 -freiem Wasser gespült, mit dem auch die Analysenproben verdünnt wurden.

Die Kieselsäure wurde absolutcolorimetrisch nach *Zimmermann*⁴⁾ bestimmt. Gelegentlich vorhandene kolloide Kieselsäure wurde durch Kochen mit Bicarbonat „aufgeschlossen“.

Entkieselungsversuche mit Verbindungen der Erdalkalien.

Hydroxyde: Der Entkieselungsvorgang läßt sich in 3 Stufen einteilen:

1. Stufe: Zusatz des löslichen Entkieselungsmittels.
2. Stufe: Entfernung der gebildeten Silicate und des festen Entkieselungsmittels.
3. Stufe: Ausfällen des überschüssigen, gelösten Entkieselungsmittels (meistens mit CO_2) und Beseitigung der Niederschläge.

Barium- und Strontiumhydroxyd sind leichter löslich als Calciumhydroxyd. Die zugesetzten Mengen blieben innerhalb der Löslichkeitsgrenze. Mit beiden Hydroxyden kann entkiesel werden, und zwar mit $Ba(OH)_2$ bis auf 1,5 mg/l und mit $Sr(OH)_2$ bis auf 0,96 mg/l, wenn man $1/4$ der Sättigungs menge an Hydroxyd anwendet.

Wir entkieselten in erster Linie mit Kalk, der allein — außer MgO — für die praktische Verwendung billig genug ist. Auch bestand Aussicht, die Kalkentkieselung mit der üblichen Kalk-Soda-Aufbereitung des Kesselspeisewassers zu

³⁾ F. Foerster, Nachruf auf Franz Mylius, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 167 [1931].

⁴⁾ Zimmermann, erscheint demnächst in dieser Ztschr.