

## Werk

**Titel:** Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalischen ...

Ort: Berlin
Jahr: 1917

**PURL:** https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?34557155X\_0005 | log234

## **Kontakt/Contact**

<u>Digizeitschriften e.V.</u> SUB Göttingen Platz der Göttinger Sieben 1 37073 Göttingen Trichlorisobutylalkohol wirkt Chlor als durchdringend stechender Reiz für die Enden des Trigeminusnerven der Nasenwurzel, beim Bornylacetat wird dazu noch eine besondere Gruppenanordnung nötig.

Im allgemeinen erhalten wir nun noch mehr Atomgruppen, als sie der Chemismus des Geruches erfordert. Diese dienen aber bekanntlich als Korrelat des Geschmackes, der Stichempfindung, der Farbe, der Lumineszenz, der Fluoreszenz, der toxischen Giftigkeit usf. und sind gesondert von der Geruchswirkung zu betrachten. Darauf ließen sich für jede der gefundenen Geruchsklassen bestimmte Bindungsanordnungen¹) der osmophoren Gruppen ermitteln.

## Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie vom 20. bis 22. Dezember in Berlin.

Die Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft hat unter Beteiligung von mehr als Hundert Mitgliedern stattgefunden. Aus der Zahl der Vorträge, die zum Teil zu lebhafter Diskussion Anlaß gaben, sei hier über einige berichtet, die Gegenstände von allgemeinerem Interesse betrafen.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Theodor Paul (München) sprach über die Entsäuerung des Weines mit Dikaliumtartrat. Zur Verbesserung der Weine, die in schlechten Weinjahren zu viel Säure enthalten, wandte man bisher in Deutschland im wesentlichen zwei Methoden an: die Zuckerung mit nachfolgender Vergärung und die Entsäuerung mit kohlensaurem Kalk. Die Zuckerung bietet für die Praxis den Vorteil, daß eine Volumenvermehrung des Weines damit verbunden ist, die ietzt das Gesetz bis zu 33 % zu steigern erlaubt. Im Herbst 1916 gelangten im ganzen 170 000 dz Zucker für die Zwecke der Entsäuerung zur Verteilung. Es ist also jetzt eine Aufgabe von nicht geringer Bedeutung, die Brauchbarkeit von Ersatzverfahren zu prüfen. Über die wissenschaftlichen Grundlagen der Entsäuerung mit kohlensaurem Kalk hatte der Vortragende auf der vorjährigen Hauptversammlung berichtet. Methode eignet sich vorzüglich zur Verbesserung von zu sauren Weinen, sie stellt jedoch keinen einfachen Neutralisationsvorgang dar, sondern hat eine weitgehende Veränderung der Konstitution des Weines und eine erhebliche Verschiebung der chemischen Gleichgewichte zur Folge. Es dauert auch längere Zeit, ehe der verbesserte Wein flaschenreif ist. Die Anwendung der physikalisch-chemischen Lehren auf die Weinchemie führte zu dem Versuch, den Säuregrad durch Hinzufügen von weinsauren Salzen herabzusetzen, was auf der Rückdrängung der Dissoziation der

Weinsäure durch die gleichionigen Salze beruht. Den Vorschlag, das Dikaliumtartrat zur Entsäuerung der Weine zu verwenden, hat bereits *Liebig* gemacht und über erfolgreiche Versuche damit ausführlich berichtet; der Vorschlag war trotzdem unbeachtet geblieben. Um die theoretischen Grundlagen des Verfahrens festzustellen, sind sehr eingehende Versuche angestellt worden. Einen ausführlichen Bericht darüber bringt die Zeitschrift für Elektrochemie. Als Hauptergebnisse sieht der Vortragende die folgenden an:

Die Entsäuerung des Weines mit Dikaliumtartrat beruht in erster Linie auf dem chemischen Gleichgewicht zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat. Obwohl sich die Einwirkung dieses Salzes auf die Weinsäure im allgemeinen nach der Reaktionsgleichung abspielt:

 $K_2 C_4 H_4 O_6 + H_2 C_4 H_4 O_6 = 2 HKC_4 H_4 O_6$ wobei sich das Monokaliumtartrat nach Überschreitung seines Löslichkeitsproduktes aus der Lösung ausscheidet, gestaltet sich doch die Verminderung der Wasserstoffionen in der Lösung, auf die es hier ankommt, bei Zusatz steigender Mengen von Dikaliumtartrat wesentlich komplizierter. Da der Weinstein im Wasser ziemlich löslich ist (1 Liter reines CO2-freies Wasser löst bei + 18 ° 4,903 g = 0.026 07 g-Mol HKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>), so findet zunächst beim Hinzufügen des Dikaliumtartrats eine Anreicherung der Lösung an Monokaliumtartrat statt, die eine starke Rückdrängung der Wasserstoffdissoziation der Weinsäure zur Folge hat. Nachdem die Ausscheidung des Weinsteins begonnen hat, geht bei weiterem Zusatz von Dikaliumtartrat die Verminderung der Wasserstoffionen regelmäßiger vor sich. Die hierbei auftretenden Gleichgewichte wurden theoretisch und experimentell untersucht, wobei sich eine befriedigende Übereinstimmung ergab.

Die deutschen Weißweine enthalten im Durchschnitt 80 g Alkohol im Liter. Dieser Alkoholgehalt vermindert die Löslichkeit des Weinsteins sehr erheblich (1 Liter wässeriger Alkohol, der 80 g Alkohol im Liter enthält, löst bei + 18 ° 2,935 g = 0,015 °60 g-Mol HKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>), und infolgedessen verschieben sich die chemischen Gleichgewichte bei der Entsäuerung einer solchen alkoholhaltigen Weinsäurelösung mit Dikaliumtartrat gegenüber der wässerigen Lösung wesentlich. Dies hat u. a. zur Folge, daß die in der letzteren am Anfang beobachtete unverhältnismäßig starke Verminderung der Wasserstoffionen sich anders gestaltet. Auch diese Gleichgewichte wurden eingehend untersucht.

Obwohl der Wein bei seinem Werdegang infolge der Abscheidung von Weinstein zeitweise eine gesättigte Lösung von Monokaliumtartrat darstellt, vermag der fertige Wein im allgemeinen noch erhebliche Mengen davon aufzunehmen. So lösten sich in einem Moselwein (Thörnicher 1913er, vom Säuregrad 1,12 = 1,12 mg-Ion H in 1 Liter) 0,6950 g HKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, und in einem Pfalz-

<sup>1)</sup> Vgl. Der Geruch, Leipzig, J. A. Barth, 1916, S. 281—305, wo ich alle fremden und eigenen Versuche und Tatsachen sammelte.

wein (Deidesheimer Kieselberg 1913er, vom Säuregrad 0,611 = 0,611 mg·Ion H· in 1 Liter) 0,8390 g HKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Da der Wein bereits Weinstein gelöst enthält, so läßt sich erwarten, daß die in jenen Lösungsmitteln beobachtete anfängliche große Säuregradsverminderung erheblich geringer ist. Wie die an einigen naturreinen Weinen aus verschiedenen deutschen Weinbaugebieten mit Dikaliumtartrat angestellten Versuche lehrten, ist dies tatsächlich der Fall. Beim Wein gestalten sich die Verhältnisse insofern komplizierter, als er außer der Weinsäure noch andere Säuren, wie Milchsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure und Essigsäure in geringen Mengen enthält.

Bei der Entsäuerung des Weines mit Dikaliumtartrat gelangen keine Fremdkörper in den Wein. da Weinsäure und Kalium in jedem Wein vorhanden sind. Außerdem werden diese Stoffe Vor der Entgrößtenteils wieder ausgeschieden. säuerung mit kohlensaurem Kalk hat diese Methode den Vorteil, daß sie keinen so tiefen Eingriff in das Wesen des Weines bedeutet und keine längere Lagerung nach der Entsäuerung bedingt. Die Abscheidung des gebildeten Weinsteins geht wegen seiner Eigenschaft, gut zu kristallisieren, glatt und im wesentlichen ohne Auftreten von Trübungen vor sich, so daß der Wein alsbald trinkfertig ist. Von besonderem Interesse ist die Entsäuerung des Weines mit Dikaliumtartrat im Hinblick auf den während des gegenwärtigen Krieges bestehenden und in den nächsten Jahren zu erwartenden Zuckermangel. Da nach den derzeitigen gesetzlichen Bestimmungen diese Entsäuerung nicht zulässig ist, dürfte es zweckmäßig sein, das Dikaliumtartrat in die Zahl der Stoffe aufzunehmen, die bei der Kellerbehandlung (§ 4 des Weingesetzes vom 7. April 1909) dem Wein zugesetzt werden dürfen.

Das Verfahren der Weinentsäuerung mit Dikaliumtartrat ist auch physiologisch von Interesse zur Prüfung der Frage, ob der saure Geschmack einer Flüssigkeit nur von ihrem Gehalt an freien Wasserstoffionen abhängt. Wohl ist es möglich, bei ein und derselben Säure, z. B. Salzsäure, den Grad der Verdünnung durch den Geschmack zu unterscheiden, beim Vergleich verschiedener Säuren schmecken aber nicht die mit gleichen Konzentrationen an Wasserstoffionen gleich sauer, sondern die Lösungen der schwächeren Säuren schmecken verhältnismäßig zu sauer. Der Grund ist, daß auch die Anionen und die nicht dissoziierten Anteile der Säuren eine spezifische Geschmacksempfindung auslösen. Durch abgestuften Zusatz von Dikaliumtartrat zu ein und demselben Wein gelingt es nun, die Konzentration der Wasserstoffionen zu verändern, ohne daß die anderen am Geschmack beteiligten Faktoren wesentlich mitverändert werden. Der auf der vor-jährigen Versammlung von E. Beckmann gegebenen Anregung, dies durch eine Kostprobe zu demonstrieren, kam der Vortragende jetzt nach. Ein ziemlich saurer Wein war in vier Stufen mit

Dikaliumtartrat entsäuert worden, so daß in je einem Liter der - mit Hilfe der Zucker-Inversionsgeschwindigkeit festgestellte freien Wasserstoffionen betrug: 1,8; 0,95; 0,55; 0,25 mg H. Es war eine große Anzahl Gläserreihen aufgestellt, deren jede aus vier Gläsern bestand, die mit Kennziffern versehen waren. Jeder der Teilnehmer hatte nach der von ihm vorgenommenen Kostprobe die Kennziffern der Weine nach der Stärke ihres sauren Geschmacks zu ordnen. 60 % der Teilnehmer führten die Probe ohne Fehler und 29 % mit nur einem Fehler aus, womit erwiesen ist, daß die Stärke des sauren Geschmacks eines stufenweise entsäuerten Weines seinem Säuregrad, d. h. der Konzentration der darin enthaltenen Wasserstoffionen parallel geht und daß geringe Unterschiede von 0,3 mg-Ion Wasserstoff im Liter auch von Ungeübten durch den Geschmack festzustellen sind.

Prof. Dr. W. Böttger (Leipzig) behandelte die Herstellung fadenförmiger Kristalle (Kristalldraht für Glühlampen) nach dem Verfahren der Firma Julius Pintsch A.-G. Wenn man Wolfram mit einer geringen Menge, etwa 2 %, von Thoriumoxyd versetzt, daraus unter Zusatz eines Bindemittels eine Paste knetet und diese zu Fäden verspritzt, so zeigt sich beim Brennen derartiger Fäden, daß die Ausbildung kristallinischen Gefüges durch den Thoriumoxydzusatz erheblich begünstigt wird. Die Fäden bestehen dann aus zahlreichen Stücken mit glänzenden Flächen und Kanten. Die einzelnen Stücke besitzen hohe Knickbarkeit, während die Stellen, wo solche Stücke aneinander grenzen, beim Biegungsversuch leicht durchbrechen. Es entstand so die Aufgabe, die einzelnen Kristalle nach einmal eingeleiteter Kristallbildung möglichst ohne Unterbrechung weiter wachsen zu lassen. Es gelang das dadurch, daß man die Fäden nach Passieren einer Vorwärmzone, in der die Auflösung des Thoriumoxyds stattfindet, mit schroffem Anstieg der Temperatur durch eine Temperaturzone von 2400 bis 2600 leitete, in der die Fertigformierung und die Kristallisation vor sich geht. Das Tempo war dabei so zu bemessen, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit die Geschwindigkeit der Durchführung des Fadens übertrifft. Daß der so gewonnene Draht tatsächlich kristallinisches Gefüge mit Individuen von zum Teil vielen Metern Länge bei nur einigen hundertstel Millimetern Durchmesser besitzt, läßt sich bei der Untersuchung angeätzter Fäden erkennen. Dabei bilden sich auch die äußeren Merkmale von Kristallen - die Begrenzung durch ebene Flächen — aus, was übrigens auch nach längerem Brennen in der Birne und bei manchen Kristallen schon nach dem Formieren eintritt. Der ursprünglich nahezu kreisförmige Querschnitt weist danach achteckige Begrenzung auf. Ein Vorzug des Kristalldrahtes gegenüber gezogenen Drähten besteht darin, daß er auch bei längerer Brenndauer nicht die auf der Rekristallisation beruhenden, leichte Zerbrechbarkeit bewirkenden Veränderungen aufweist. Mit großem Interesse wurden am Tage nach der Versammlung auf Einladung der Firma Pintsch die Einrichtungen besichtigt, mit denen die technische Herstellung des Kristalldrahtes erfolgt.

Im Zeichen des Krieges standen die Vorträge von Dr. R. Becker (Bergedorf): Zur Theorie der Detonation, und von Dr. J. Eggert und Dr. H. Schimank (Berlin): Einige Vorlesungsversuche zur Theorie der Explosivstoffe. Auch der Vortrag von Prof. Dr. K. Arndt (Charlottenburg) ist hierher zu rechnen. Er behandelte die Elektrochemie der Taschenlampenbatterien und zeigte, wie erstaunlich wenig durchgearbeitet dieser so wichtig gewordene kleine Apparat ist. Bei der Prüfung der Arbeitsleistung der üblichen Batterien zeigte sich, daß 25 % Mangansuperoxyd und 50 bis 80 % Zink über den vom Faradayschen Gesetz geforderten Betrag hinaus durch chemische Nebenvorgänge verbraucht werden. Die unbrauchbar gewordenen Batterien enthalten noch rund zwei Drittel des ursprünglich vorhandenen Zinks und Mangansuperoxyds, von jedem noch etwa 10 g, dazu ebensoviel Graphit. Schätzen wir unseren jährlichen Gesamtverbrauch auf 30 Millionen Batterien, so liegen in den entladenen Batterien insgesamt 300 000 kg Zink, ebensoviel Mangansuperoxyd und Graphit. Diese großen Mengen wertvoller Stoffe, ganz abgesehen von den Kohlestäbchen, Metallstreifen usw., werden bis jetzt zumeist weggeworfen, während man sonst in der Technik auf sorgfältigste Verwertung aller Abfälle bedacht ist.

Prof. Dr. R. Zsigmondy (Göttingen) sprach über Koagulation. Wie bei Gasen Abweichungen vom Boyleschen Gesetz bei höheren Konzentrationen besonders auffällig sind, so konnte man Ähnliches auch bei kolloiden Lösungen und Suspensionen erwarten. In der Tat wurde derartiges bei Rauchteilchen von R. Lorenz und Eitel und bei Gummiguttemulsionen von Costatin beobachtet, und die Art der Abweichung läßt auf Abstoßung der einander stark genäherten Teilchen schließen. Ebenso läßt sich aus zahlreichen Tatsachen folgern, daß auch bei normal elektrisch geladenen Kolloidteilchen der verdünnten Hydrosole Abstoßung eintritt, sobald die Teilchen durch die Brownsche Bewegung einander sehr stark genähert werden. Reine kolloide Goldlösungen würden nicht jahrelang haltbar sein, wenn deren Ultramikronen bei ihren Zusammenstößen bis zur Berührung kom-

Umgekehrt macht es die nach Entladung der Teilchen sehr schnell eintretende weitgehende inreversible Koagulation derselben Goldhydrosole wahrscheinlich, daß zwischen den unelektrischen Teilchen Anziehungskräfte bestehen, welche die Koagulation beschleunigen.

Nimmt man an, daß die Teilchen (im isoelektrischen Gebiet) von Anziehungssphären umgeben sind, derart, daß jedes Teilchen, dessen Mittelpunkt in die Anziehungssphäre eines zweiten gelangt, sich momentan mit ihm vereinigt, so muß

die Größe des Radius dieser Sphäre (R) von wesentlichem Einfluß auf die Koagulations-Die Koagulationszeit T geschwindigkeit sein. (Zeit, die zur Verminderung der Teilchenzahl auf die Hälfte gebracht wird) wird dann bei vollständiger Entladung der Teilchen bestimmt sein von der ursprünglichen Teilchenzahl no, vom Diffusionskoeffizienten D. der Brownschen Bewegung und von der Größe des Radius R. Eine neue, auf derartigen Grundlagen ruhende Theorie der Koagulation hat v. Smoluchowski gegeben und darüber in Göttingen vorgetragen1). Voraussetzung für die Prüfung seiner Formel, die aus der Änderung der Teilchenzahlen mit der Zeit den Radius der Attraktionssphäre berechnen läßt, ist allerdings, daß es gelingt, die Ultramikronen möglichst momentan zu entladen, und daß alle störenden Momente, die bei der langsamen Koagulation zuweilen beobachtet worden sind, durch geeignete Versuchsbedingungen ausgeschaltet werden.

Die Vorarbeit zu der eigentlichen ultramikroskopischen Untersuchung des Koagulationsvorgangs hat schon zu recht interessanten Resultaten geführt und überraschend einfache Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen. Als Indikator für die bis zu einem bestimmten Grade vorgeschrittene Koagulation diente dabei der Farbenübergang der Flüssigkeit von Rot in eine leicht erkennbare Nuance von Violettrot. Die zugehörige Zeit wird als Koagulationszeit  $t_{(VR)}$  bezeichnet.

Es zeigte sich, daß jede reine kolloide Goldlösung, die in bestimmter Konzentration zur Anwendung kommt, ein Gebiet kleinster Koagulationszeit besitzt; das bei mäßiger Elektrolytkonzentration schon erreicht wird und sich über weite Gebiete derselben erstreckt.

Die kleinste Koagulationszeit ist unabhängig von der Art des Elektrolyten, vorausgesetzt. daß man gewisse Vorsichtsmaßregeln anwendet und Umladung sowie Schutzwirkung durch Hydrolysenprodukte vermeidet.

Bei einem bestimmten Goldhydrosol wächst die Koagulationszeit annähernd umgekehrt proportional der Goldkonzentration.

Die ultramikroskopische Untersuchung des Koagulationsvorgangs hat zu einer Bestätigung der v. Smoluchowskischen Koagulationstheorie und zur Erkenntnis geführt, daß die entladenen Ultramikronen der Goldhydrosole sich auf kleine Entfernungen bereits anziehen, daß die berechneten Radien der Attraktionssphären aber von der Größenordnung der Teilchenradien sind und diese nur um das Zwei- bis Dreifache übertreffen.

Eine eigenartige Methode zur Gasanalyse durch Leitfähigkeitsmessung beschreibt Prof. Dr. F. Krüger (Danzig-Langfuhr). Man mißt dazu den Sättigungsstrom in einem Gemisch zweier Gase, das durch die α-Strahlen z. B. von Polonium leitend gemacht wird. Man macht die Länge des Ionisationsgefäßes so groß, daß sie gleich der

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Physikal. ZS. 17, 357 u. 585 (1916).