

Quarzglaseinbettung in absolut gleichbleibender Ausführung zu liefern.

Der **Aluminium-Apparatebau** war die erste Abteilung der Firma, in der keine Edelmetalle verarbeitet wurden. Das der Firma patentierte Hammer-schweißverfahren verdankt sein Dasein Arbeiten auf anderen Gebieten, einer Zufallsbeobachtung beim Studium des Verhalte's verschiedener Metalle innerhalb kleiner, gemessener Temperaturintervalle. Diese Abteilung erfreute sich der besonderen Fürsorge von Wilhelm Heraeus, zumal ihre Entfaltung wirtschaftlich auf Schwierigkeiten stieß.

Die **Quarzglasschmelze** paßt sich, obwohl sie ebenfalls keine Edelmetalle verbraucht, dem Rahmen des Stammbetriebes wieder an, da auch sie mit Knallgas arbeitet und die Beherrschung hoher Temperaturen die Vorbedingung für wirtschaftliche Erfolge ist.

Den größten Verbrauch findet das Quarzglas bei dem Tochterunternehmen, der **Quarzlampen-Gesellschaft**, welche die bekannte „Künstliche Höhensonnen“, die über die ganze Welt Verbreitung gefunden hat, herstellt. Im eigenen Betrieb werden wissenschaftliche Quecksilber-Quarzlampen und Quarzglasgeräte mannigfachster Art und Form erzeugt, die wegen der hervorragenden Eigenschaften des Quarzglases sicher eine noch allgemeinere Anwendung finden müßten, wenn die jetzt noch hohen Gestehungskosten nicht ein Hindernis bildeten.

Die jüngste Abteilung, die **Heraeus-Vacuum-Schmelze A.-G.**, hat sich entwickelt auf Grund systematischer Forschungsarbeit. Ihre sprunghafte Vergrößerung verdankt sie der Tatsache, daß Metalle und Legierungen, welche im Vakuum erschmolzen und gegossen werden, ganz andere, wertvollere Eigenschaften haben als die gleichen unter Luftdruck geschmolzenen Materialien. Die Entwicklungsmöglichkeiten für diese Abteilung sind kaum vorauszusehen, da sich immer neue Verwendungen erschließen.

Bei allen diesen Neugründungen haben die verschiedenen wissenschaftlichen Versuchsabteilungen der Firma Pate gestanden, denen für ihre Forschungsaufgaben zwei richtunggebende Ziele gesteckt waren: Immer wieder neue Anwendungsbiete für Platin und seine Begleitmetalle zu finden und die erworbenen reichen Erfahrungen beim Arbeiten mit hohen Temperaturen für neue Zwecke zu nutzen.

Es war natürlich nicht einem einzelnen Manne möglich, alle die genannten technischen Aufgaben zu lösen. Eine glückliche Hand und tiefe Menschenkenntnis ermöglichen es Wilhelm Heraeus, stets geeignete Mitarbeiter für seine Pläne zu finden. Hier seien in erster Linie Richard Kück und Ernst Hagn genannt, auf deren Forschungen und Arbeiten ein großer Teil von Neuschöpfungen bei der Firma zurückzuführen ist und die ein viel zu früher Tod dem Werk entrissen hat.

Die Erzeugnisse der Firma Heraeus sind fast durchweg ausgesprochene Hilfsstoffe, die aber von der Industrie und den wissenschaftlichen Forschungsstätten mit ganz bestimmten Eigenschaften und Reinheitsgraden angefordert werden; es ergab sich dadurch von selbst ein inniges Zusammenarbeiten von Wissenschaftlern und Erfindern mit den Versuchslaboratorien der Firma. Wilhelm Heraeus hat es stets als nobile officium angesehen, Forschungsarbeiten mit den reichen Hilfsmitteln seines Werkes zu unterstützen und zu fördern. In Dutzenden von Fällen sind Erfindungen, die später große wirtschaftliche Bedeutung erlangten, in ihren Anfangsstadien mit in den Laboratorien der Firma bearbeitet worden.

Es hieße das Lebenswerk von Wilhelm Heraeus nur unvollkommen erschöpfen, wenn man sich auf die Schilderung seiner organisatorischen, kaufmännischen und neuschöpferischen Verdienste um den Aufstieg der Firma beschränken wollte, die hier nur andeutungsweise gegeben werden konnten. Uns Werkangehörigen steht er in seiner verehrungswürdigen Gestalt als Mensch, Vorgesetzter und warmherziger Sozialpolitiker besonders nahe. Trotz der Überfülle an Arbeit, die er sich selbst zumutete, verstand er es in seiner feinen Art, bei jedem Mitschaffenden, sei es Arbeiter, Werkmeister, Kaufmann oder Wissenschaftler, das Gefühl zu wecken, daß er die Arbeit des Betreffenden für wichtig hielt und daran persönlichen Anteil nahm. Dadurch wurde eine Atmosphäre der Arbeitsfreudigkeit geschaffen, die dem Werk von größtem Nutzen war, und in unserer hastenden Zeit mit ihrer unausbleiblichen Massenschematisierung ist es für einen Industrieführer wohl das höchste Lob, wenn man sagen kann, daß er es versteht, seine Beziehungen zu den Werkangehörigen so zu gestalten, daß die persönliche Note dabei nicht zu kurz kommt.

[A. 185.]

### Analytisch-technische Untersuchungen

#### Zur quantitativen Sulfatbestimmung in Gegenwart von Aluminiumfluoriden.

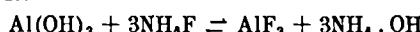
Von Dr. H. GINSBERG, Lautawerk.

(Eingeg. 23. Oktober 1929.)

Wir hatten in einer früheren Arbeit versucht, eine Schnellmethode zur quantitativen Sulfatbestimmung in Gegenwart von Aluminiumfluorid aufzufinden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 42, 314 [1929]. Den Anlaß zu diesen Untersuchungen gab die Schwierigkeit, Aluminium aus einer fluoridhaltigen Aufschlußlösung quantitativ zu fällen, um darauf das Sulfat als Bariumsalz einwandfrei bestimmen zu können. Es wurde von uns ein Weg gezeigt, diese Aufgabe glatt zu lösen (l. c. die unter V angegebene „Standard“-Methode). Eine nähere Begründung für das Verhalten des Aluminiums in Gegenwart von Fluorionen haben wir damals nicht gegeben. Herr V. Rodt macht uns jetzt freundlicherweise auf eine gemeinsam mit F. W. Hinrichsen im Jahre 1907 veröffentlichte Arbeit (F. W. Hinrichsen, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 1497 [1907]; Mitt. des königl. Materialprüf.-Amtes 1907, S. 136) aufmerksam, die diese

Hierzu erschien uns die Reduktion der Sulfate durch Zinkstaub zu Sulfid und Austreiben des Schwefels als Frage sehr ausführlich und sorgfältig behandelt. Es wurde schon damals von Hinrichsen und Mitarbeitern nachgewiesen, daß Fluorionen die Fällung des Aluminiumhydroxydes mit Ammoniak beeinflussen. Es besteht nämlich folgendes Gleichgewicht:



Das Fluorammon wirkt auf das Aluminiumhydroxyd wieder lösend ein. Hinrichsen zeigte ferner, daß eine Menge von etwa 0,6 g Ammoniumfluorid ausreicht, um in einer Lösung, die 0,14 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in 20 cm<sup>3</sup> enthält, die Aluminiumhydroxydfällung sogar völlig zu verhindern. Es bildet sich bei höherem Fluoridgehalt außerdem noch Ammonkryolith. Hinrichsen kommt in Übereinstimmung mit uns zu der praktischen Schlußfolgerung, daß die quantitative Fällung der Tonerde mit

Schwefelwasserstoff gut geeignet. R. Ehrenfeld<sup>2)</sup> hatte diesen Weg schon früher zur Bestimmung von Alkalisulfaten neben Alkalifluoriden eingeschlagen. Wir fanden aber nach dieser Methode bei der Anwendung auf Kryolith zu niedrige Werte, zumal wenn ihr Sulfatgehalt weniger als 1% betrug<sup>3)</sup>.

Ehrenfeld hat im Rahmen der oben zitierten Arbeit nur Natriumsulfat mittels Zinkstaub reduziert. Die von ihm erhaltenen Werte erscheinen vorzüglich. Im mineralsauren Zersetzungsfiltrat konnte er kein Sulfat mehr nachweisen. Er nahm daher an, daß die Reduktion quantitativ zu Sulfid verläuft.

Auch für unsere erste Kontrollreihe nahmen wir Natriumsulfat, dessen Zusammensetzung genauestens bestimmt war. Auf das Reduktionsgemisch wurde wieder eine starke Sodaschicht leicht aufgestampft und beim Zersetzen des Reduktionsgutes eine essigsaurer Cadmiumacetatlösung vorgelegt.

Tabelle I. ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Reduktionstemperatur <sup>*</sup> °C	Erhalten mg $\text{SO}_3$	Zu erwarten mg $\text{SO}_3$	Dannach erhalten %	Im sauren Filtrat des Reduktions- gutes $\text{SO}_4^{2-}$
530	44,95	56,06	80,18	nachweisbar
600	48,15	56,06	85,89	nachweisbar
650	50,55	56,06	90,17	Spur
650	50,60	56,06	90,26	Spur
810	51,40	56,06	91,70	frei
900	23,50	25,70	91,45	frei
900	47,60	52,00	91,54 $\pm$ 0,07	frei
1000	45,00	55,80	80,65	frei
1100	42,30	56,06	75,45	frei

\* ) Gemessen einen halben Zentimeter über dem Tiegelboden.

Bei einem Calciumsulfat, das bezogen auf seinen Sulfatgehalt, 82,15%ig war — Rest CaO —, wurden unter gleichen Versuchsbedingungen etwas bessere Ausbeuten erhalten (94,8—97,5%). Die höheren Werte wurden wieder mit scharfem Gebläse erreicht, bei sorgfältiger Begrenzung der Erhitzungszone (s. weiter unten)<sup>4)</sup>.

Ammoniak erst nach vollständigem Zerstören des gebildeten Aluminiumfluorids möglich ist. Er empfiehlt deshalb, die Lösung bis zur Trockene einzudampfen und den Rückstand schwach zu glühen. Für eine Aluminiumbestimmung in tonerdehaltigen Substanzen ist diese Arbeitsweise ausreichend. Denn die geringen Mengen Fluorid, die, wie wir feststellen konnten, hierbei immer noch zurückbleiben, können bei dem gewöhnlich hohen Tonerdegehalt keinen störenden Fehler verursachen. Bei der Sulfatbestimmung in Aluminiumfluoriden, wo es sich oft um Bruchteile eines Prozentes handelt, ist aber absolute Fluoridfreiheit erforderlich. Wir schlugen daher vor, in diesem Falle ein mehrmaliges Eindampfen unter Zusatz von staubförmiger Kieselsäure vorzunehmen. Unsere Methode haben wir nochmals an Aluminiumfluoriden geprüft und wieder sehr gute Resultate erhalten (siehe unten Tabelle V).

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 41, 375 [1907].

<sup>3)</sup> I. c. unsere frühere Arbeit Tabelle 9.

<sup>4)</sup> 100%iges Bariumsulfat, das wir nach F. L. Hahn und R. Otto, B. B. 55, 3436 [1922] und Ztschr. anorgan. allg. Chem. 126, 257 [1923], durch Fällung bei extrem Verdünnung herstellten, ließ bei der Reduktion ebenfalls zu wenig finden (90 bis 92%). Zu ganz schlechten Ausbeuten (50 bis 55%) führte die Reduktion von reinem neutralen Aluminiumsulfat, das auch entweder keine  $\text{SO}_4^{2-}$ -freien Zersetzungslösungen lieferte oder bei schärferer Erhitzung große Verluste finden ließ. (Zersetzungstemperatur schon bei 770°!) Hieran anschließend sei auf die alten Versuchsreihen von A. d'Heureuse (Pogg. 75, 266 [1848], Jahresberichte 1847 u. 1848, S. 372) hingewiesen. Als Verbindungsform des unreinigenden Sulfates kommt bei den künstlich dargestellten Aluminiumfluoriden hauptsächlich die des Natrium- und Calciumsulfates in Frage. Deshalb haben wir auch nur mit diesen beiden Salzen die Untersuchung weiter durchgeführt.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, daß unbedingt eine Reduktionstemperatur von etwa 800—900° einzuhalten ist. Die bei dieser Temperatur fast konstanten, aber zu niedrigen Endwerte weisen darauf hin, daß entweder beim Reduktionsprozeß Verdampfungsverluste entstehen oder die Reduktion nicht quantitativ zu Sulfid verläuft.

Um zu prüfen, ob während des Reduktionsprozesses Verluste auftreten, kitterten wir auf den Reduktionstiegel eine doppelt durchbohrte Haube aus Asbestzement und prüften die aufgefangenen Reduktionsgase auf Schwefelverbindungen, indem wir sie durch entsprechende Vorlagen leiteten. Es zeigte sich, daß die von uns aufgestampfte Sodaschicht wirksam gegen alle Verluste schützt, besonders auch die flüchtigen Zinkverbindungen zurückhält und selbst den Wasserdampfstrom überflüssig macht. Voraussetzung hierfür ist zwar, daß die Erhitzung sehr vorsichtig vorgenommen wird: Möglichst großes Temperaturgefälle vom Tiegelboden bis zur oberen Sodaschicht! Abschirmen der Heizflamme durch eine Asbestscheibe! Auf diese Weise gelingt es leicht, die Verluste praktisch so klein zu halten, daß sie vernachlässigbar sind<sup>5)</sup>. Sie lagen bei unseren Bestimmungen (Einwaage etwa 50 mg  $\text{SO}_3$ ), in  $\text{cm}^3 \text{n}/_{100}$ -Jodlösung ausgedrückt, zwischen 0,05 und 0,10  $\text{cm}^3 = 0,02$  bis 0,04 mg  $\text{SO}_2$ , entsprechend 0,04—0,08%.

Wir legten aus bekannten praktischen Gründen nicht wie Ehrenfeld Jodlösung, sondern 20%ige, essigsaurer Cadmiumacetatlösung vor. Blindproben mit gereinigtem Zinkstaub ergaben sowohl bei Cadmiumacetat- wie auch bei Jodvorlage genau übereinstimmende Werte. Legten wir nun bei der Zersetzung des Sulfatreduktionsproduktes auch Jodlösung vor, so verschwand die Differenz, die wir bei Cadmiumacetatvorlage erhalten hatten.

Tabelle II. ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

## Jodvorlage.

Zu erwarten mg $\text{SO}_3$	Erhalten mg $\text{SO}_3$	Ausbeute %	Reduktions- temperatur °C
55,40	55,20	99,64	900
55,00	54,80	99,64	950
55,05	55,00	99,91 $\pm$ 0,08	900
55,65	55,40	99,55	900

Es bildet sich also neben Sulfid mehr oder weniger Sulfit! Eine Umsetzung der entsprechenden Zersetzungsgase unter Ausscheidung von elementarem Schwefel kommt bei den vorliegenden Konzentrationsverhältnissen nicht in Frage (stark verdünnt durch  $\text{CO}_2$ !). Wir kontrollierten dies durch ein gut definiertes Alkali-Sulfid-Sulfat-Gemenge, entsprechend den hier interessierenden Verhältnissen. Unsere Beobachtungen an Sulfaten ließen sich auf diese Weise unter denselben Versuchsbedingungen bei schnellem Arbeiten und in absolut luftfreier Apparatur recht gut reproduzieren. Zu erwarten waren: 39,50 mg  $\text{SO}_3$  aus Sulfid, 5,00 mg  $\text{SO}_3$  aus Sulfit, also insgesamt 44,50 mg  $\text{SO}_3$ ; erhalten wurden: über Cadmiumsulfid 39,45 mg  $\text{SO}_3$ , bei Jodlösung 44,30 mg  $\text{SO}_3$ . Das entweichende Schwefeldioxyd wird teils in der essigsauren Cadmiumsalzlösung festgehalten und später an der Luft oxydiert, teils mit dem Kohlensäurestrom fortgenommen. Als wir also hinter die Cadmiumacetatvorlage noch eine

<sup>5)</sup> Wichtig ist auch, daß Reduktionsgemenge wie Ehrenfeld mit einer Zinkstaubschicht zu überdecken. Wir nahmen aber nie mehr als insgesamt 10 g Metallstaub, um nicht einen zu ungünstigen Korrektionswert zu erhalten.

Jodlösung mit Thiosulfatlösung als Abschluß schalteten und den Jodverbrauch zum Cadmiumsulfidresultat addierten, wurde die Ausbeute wesentlich besser, aber noch nicht quantitativ. Erst die Berücksichtigung der Sulfatfällung im Filtrat des Cadmiumsulfidniederschlages ließ befriedigende Endwerte finden.

Tabelle III. ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

Zu erwarten mg $\text{SO}_3$	Erhalten mg $\text{SO}_3$	
1.	56,65	47,40
	5,15	über Cds in der Jodvorlage
	4,05	im CdS-Filtrat (über $\text{BaSO}_4$ )
2.	56,30	56,60
	53,40	über Cds in der Jodvorlage
	1,40	im CdS-Filtrat (über $\text{BaSO}_4$ )
	1,30	
	56,10	

Bei der zweiten Versuchsreihe der Tabelle III war die Reduktion zu Sulfid besonders glatt verlaufen (94,85%). Wir beobachteten nämlich, daß, sobald die Erhitzungszone die untere Sodaschicht erreichte, diese zum Schmelzen gebracht und dadurch die Tiegelwandung ein wenig aufgeschlossen wurde, bei der Zersetzung gallertartige Kieselsäure entstand, die Schwefel adsorbierte. Wir vermuten, daß dies auf die bekannte Beobachtung zurückzuführen ist, daß man beim Einwirken eines Gasgemisches von  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  auf Natriumsilicatlösungen ein stark adsorptionsfähiges Kieselsäuregel erhält. War die Zersetzungslösung absolut klar, so bekamen wir auch jedesmal gute Werte.

Ehrenfeld<sup>a)</sup> gibt an, daß mit Aluminiumpulver die Reduktion des Alkalisulfates nicht gelingt. Wir haben dieses nachgeprüft und gefunden, daß die Reduktion doch möglich ist. Das Aluminiumpulver wurde vorher sorgfältig mit Benzin gereinigt und auf schädliche Verunreinigungen geprüft. Sein Sulfidgehalt entsprach bei der Blindprobe weniger als 0,02 cm<sup>3</sup>  $n_{10}$ -Jod. Im übrigen wurde der Reduktionsprozeß wie bei den früheren Versuchen durchgeführt. Es entstand dabei in der Hauptsache Aluminiumsulfid, das sich infolge von Oxydhüllen nur sehr langsam zersetzte. Oft dauerte die Zersetzung über drei Stunden. Man wird daher analytisch immer Zinkstaub vorziehen.

Tabelle IV. ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )  
(Reduktion mit Aluminiumpulver.)

Zu erwarten mg $\text{SO}_3$	Erhalten mg $\text{SO}_3$	Ausbeute %
84,00	83,50	99,40
56,10	55,75	99,37
55,60	55,50	99,82 $\pm 0,15$

Geheizt wurde mit einer Lötlampe. In der Reduktionszone wurde eine Temperatur von 1000—1100° ermittelt. Calciumsulfat ließ sich mit Aluminiumpulver ebenfalls glatt reduzieren. Eine Anwendung auf Aluminiumfluoride haben wir mit Aluminiumstaub wegen der Schwerzersetlichkeit des Reduktionsgutes nicht versucht.

Zum Schluß geben wir noch einige Sulfatbestimmungen in Kryolithen und Aluminiumfluorid.

Die Zinkreduktion ist jetzt allgemein zur Sulfatbestimmung in Aluminiumfluoriden brauchbar und gibt befriedigende Werte, die unter Anwendung ver-

Tabelle V.  
Anwendung auf Aluminiumfluoride.

	Standard-Methode $\text{BaSO}_4$ g	$\text{SO}_3$ %	Zn-Reduktion $\text{SO}_3$ %	Mittlere Abweichung vom Mittel	
1	0,1017 0,1019	1,74 1,75	1,70 1,65 1,80	1,72	0,06
2	0,0277 0,0282	0,48 0,49	0,48 0,50 0,49	0,49	0,007
3	0,0100 0,0090	0,17 0,15	0,15 0,13 0,20	0,16	0,03
4	0,0306 0,0309	0,52 0,53	0,38 0,40 0,45	0,41	0,03
5	0,0005	—	0,10 0,10	—	—

1 bis 3 künstliche Kryolith, 4 Aluminiumfluorid, 5 natürlicher Kryolith.

hältnismäßig einfacher Operationen innerhalb von 1 bis 1½ Stunden erhaltbar sind.

Es ergibt sich nun folgende Arbeitsvorschrift:

1 bis 2 g der zu untersuchenden Aluminiumfluorid enthaltenden Substanz wird mit 5 bis 7 g Zinkstaub innig gemischt, in einen Porzellantiegel gegeben und mit 5 bis 3 g Zinkstaub überschichtet. Darauf wird eine 1 bis 2 cm starke Sodaschicht leicht aufgestampft. (Die Hillsstoffe sind vorher genau geprüft!) Der so vorbereitete, noch mit einem Deckel versehene Tiegel wird durch das Loch einer zu diesem Zweck hergerichteten Asbestscheibe gesteckt, so daß nur die Zone des Reduktionsgemenges durchdringt. Mit kleiner scharfer Gebläseflamme wird der Boden des Tiegels 20 bis 30 Min. lang auf etwa 900° erhitzt. Inzwischen wird die Zersetzungskolben mit Kohlensäure sorgfältig ausgespült, indem man dazu entweder einen Kippschen Apparat benutzt oder die Kohlensäure im Zersetzungskolben selbst aus Carbonat entwickelt. Der abgekühlte, aber noch warme Tiegel wird unter Zugabe von 1 bis 2 g staubförmiger Kieselsäure-Tonerde<sup>b)</sup> (1 : 1) in den Zersetzungskolben gebracht. Das Reduktionsgut muß, um ein schnelles Zersetzen zu ermöglichen, beim Umstülpen des Tiegels leicht herausfallen, anderenfalls zerschlägt man den Tiegel im Kolben. Nachdem die Apparatur wieder luftdicht verschlossen ist, leitet man einige Minuten Kohlensäure hindurch und gibt dann tropfenweise verdünnte Säure hinzu. Die Lösung muß nach beendigter Zersetzung, abgesehen vom ausgeschiedenen Kohlenstoff, vollkommen klar sein. Gallertartige Kieselsäure-ausscheidung deutet darauf hin, daß die Tiegelwandung durch Sodaschmelze angegriffen wurde und Adsorptionsverluste zu erwarten sind. Zum Schluß leitet man noch eine Zeitlang Kohlensäure durch und kocht kurz auf. Die vorgelegte  $n_{10}$ -Jodlösung wird mit Natrium-Thiosulfat zurücktitriert. Praktischerweise schaltet man zwischen Kugelrohr und Zersetzungskolben einen Druckausgleichskolben. Bei Substanzen mit höherem Sulfatgehalt variiert man das eingangs gegebene Mischungsverhältnis zweckentsprechend.

#### Zusammenfassung.

Zur Bestimmung des Sulfatgehaltes in Aluminiumfluoriden war vorgeschlagen, mit Zinkstaub das Sulfat zu Sulfid zu reduzieren und den Schwefel als Schwefelwasserstoff auszutreiben und aufzufangen. Diese Methode führte zunächst zu unvollkommenen Ausbeuten. Da aber großes Interesse für eine exakte, schnelle Bestimmung des Sulfats in Fluoriden, insbesondere Aluminiumfluoriden, vorliegt, wurde der Verlauf der Zinkstaubreduktion der Sulfate etwas eingehender unter-

<sup>a)</sup> l. c.

<sup>b)</sup> Getrocknet, nicht hochgeglüht, zur Bindung des Fluors!

sucht. Es wurde entgegen der Angabe von R. Ehrenfeld gefunden, daß die Reduktion des Natriumsulfates nicht quantitativ zu Sulfid verläuft, sondern auch noch mehr oder weniger Sulfit entsteht. Auch lassen sich entgegen der Behauptung Ehrenfelds Sulfate mit Aluminiumstaub reduzieren. Auf weitere Fehlerquellen

der Methode wird hingewiesen. Unter Ausschaltung dieser gelingt es, nunmehr brauchbare Werte zu erhalten. Zum Schluß werden noch einige Sulfatbestimmungen in Aluminiumfluoriden mitgeteilt und eine auf Grund der Untersuchungsergebnisse modifizierte kurze Arbeitsvorschrift gegeben. [A. 165.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Jahresversammlung der Deutschen Sektion des Internationalen Vereins der Leder-Industrie- Chemiker (I. V. L. I. C.).

Stuttgart, 11. und 12. Oktober 1929.

Prof. Dr. E. Stiasny, Darmstadt: „Über das Basischmachen von Chromsulfatbrühen mit Soda.“

Beim Basischmachen von Chrombrühen mit Soda kommt nicht die ganze zugesetzte Soda menge zur Geltung. Der Unterschied zwischen dieser erwarteten und der tatsächlich vorhandenen Basizität ist recht erheblich. Daß man dies bisher nicht bemerkt hat, beruht auf der Eigenart der üblichen Basizitätsbestimmungsmethode, bei der die Carbonatokomplexe zerstört werden, so daß man nicht die wirkliche, sondern die vermeintliche Basizität findet. Vortr. hatte eine Methode der Basizitätsbestimmung mitgeteilt, welche die wahren Basizitätswerte liefert. Diese Methode bestand in einer Fällung der mit NaOH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxydierten Chrombrühe mittels Chlorbarium und Titration der überschüssigen Natronlauge im Filtrate der BaCrO<sub>4</sub>-BaCO<sub>3</sub>-Fällung. Es hat sich nun — nach den Versuchen von Dipl.-Ing. St. Weidmann — gezeigt, daß diese Methode wohl für Chromnitrat- und Chromchlorid, nicht aber für Chromsulfatbrühen geeignet ist; denn bei letzteren bildet sich bei der BaCl<sub>2</sub>-Fällung neben BaCrO<sub>4</sub> und BaCO<sub>3</sub> noch BaSO<sub>4</sub>, und dieses hält beträchtliche Alkalimengen fest. Es mußte also für Chromsulfatbrühen eine neue Methode der Basizitätsbestimmung ausgearbeitet werden. Diese beruht auf der Formoltitration der bei der Ammoniakfällung von Chrombrühen entstehenden Ammonosalze. Bei Anwesenheit von Carbonatochromkomplexen führt diese Methode aber nicht zu brauchbaren Werten, da das gebildete Ammoncarbonat sich nicht formoltitrieren läßt. Wenn man aber mit Chlorbarium fällt, so verwandelt man das gebildete Ammoncarbonat in Ammonchlorid, und dieses läßt sich formoltitrieren. Diese Methode hat sich bewährt. Bei der weiteren Untersuchung der mit Soda basisch gemachten Chrombrühen hat sich gezeigt, daß die Carbonatochromkomplexe beim Altern allmählich, beim Erhitzen rasch zerstört werden, so daß die Unterschiede zwischen der vorhandenen Basizität und derjenigen, die beim Zusatz äquivalenter Natronlauge (statt Soda) erzielt würden, immer kleiner werden. —

Dr. F. English, Frankfurt a. M.: „Interferometrische Bewertung von Gerbereiresbrühen.“

Bei Gerbereiresbrühen, die bei der Erzeugung solcher Ledersorten anfallen, die nach der Gerbung ausgewaschen werden, kommt es im wesentlichen auf die Bestimmung des von Wasser nicht auswaschbaren Gerbstoffes an, sowie auf die Bestimmung der Anteilzahlen an diesem Gerbstoff sowie an nichtgerbenden Stoffen. Statt das entgerbte Hautpulver zu analysieren, baute Vortr. zunächst die Schüttelmethode aus zu einer „Schüttelmethode mit Auswaschen“, wobei aus dem Gehalt des Waschwassers reversibel adsorbierende Stoffe ermittelt und so der Gehalt an irreversibel gebundenen Gerbstoffen errechnet werden kann. — Ebenso wurde eine „Filtermethode mit Auswaschen“ ausgearbeitet. Die Bewertung der entgerbten Lösungen, sowie der Waschwässer kann sowohl durch Eindampfen, als auch durch interferometrische Ausmessungen erfolgen. —

Dr. F. Stather, Dresden: „Über das Rotwerden gesalzener Rohhäute.“

Zu den häufigsten Veränderungen gesalzener Rohhäute, besonders der Kalbskaut, während des Konservierungsprozesses gehört eine rosa bis ziegelrote Verfärbung. Über die Ursache und die Entstehung der Verfärbung ist man noch verschiedener Ansicht. Dies gab Anlaß, im Kaiser Wilhelm-

Institut für Lederforschung die Frage näher zu untersuchen. Histologische Untersuchungen ergaben, daß mäßig ziegelrot verfärbte Häute keine nennenswerte Veränderung der Hautstruktur aufweisen, bei stark rot gewordenen, haarlässigen Häuten finden sich dagegen viele Stellen der Narbenschicht, auch Haarbälge und Haarwurzeln wurden angegriffen und mit reichlichen Mengen Bakterien durchsetzt; ebenso ist das Unterhautzellgewebe von Bakterien zerstört. An der Lederhaut konnte kein Schaden bemerkt werden. Der Farbstoff der ziegelroten Verfärbung ist den Lipochromen zuzuzählen und durch die Wirkung von Bakterien entstanden. Die einzelnen Bakterienarten verhalten sich gegenüber dem zur Konserverung der Häute benutzten Kochsalz und gegen Änderungen der Wasserstoffionenkonzentration des Nährbodens recht verschieden. Die farbstofferzeugenden Arten wachsen auf alkalischem Medium besser als auf neutralem. Die histologische Veränderung der Hautstruktur durch die ziegelrote Verfärbung der Fleischseite beruht auf einer proteolytischen Wirkung der isolierten Bakterien auf die Hautsubstanz. Doch spielt der durch die ziegelrote Verfärbung bedingte Hautsubstanzverlust als solcher bei Häuten für Oberleder kaum eine Rolle. Wichtiger sind die Veränderungen des Hautoptewes stark rotgewordener Häute, die zu einer Qualitäteinbuße des fertigen Leders führen. „Matte“ Stellen auf Ledern aus rotgewordenen Häuten erzeugen nach dem Färben ein unruhiges Farbenbild auf den Narben und nehmen bei der Zurichtung Fett und Glanz anders auf als gesunde Stellen. Das Rotwerden der Salzhäute während der Konservierung muß darum bei stärkerer Ausprägung als ausgesprochener Häuteschaden bezeichnet werden. —

Dir. Dr. W. Vogel, Freiberg: „Über den Wassergehalt von festen pflanzlichen Gerbstoffextrakten.“

Die beträchtlichen Gewichtsverluste, welche der Quebracholextrakt bei längerem Lagern erleidet, veranlassen Vortr. sich mit einer argentinischen Extraktfabrik in Verbindung zu setzen und den Wasserverlust vom Abziehen aus dem Vakuum bis nach mehrjähriger Lagerung zu studieren. Die Untersuchung wurde auf die wichtigsten festen Gerbstoffextrakte ausgedehnt und ergab, daß ihr Wassergehalt in feingepulvertem Zustande bei Zimmertemperatur und mittlerer Luftfeuchtigkeit bis auf 6,7 bis 14,3%, bei den meisten auf 10 bis 12% zurückgeht. Zur Kontrolle wurden die feingepulverten, absolut trockenen Extrakte der Luft ausgesetzt, und die Wasseraufnahme bestimmt. Die hierbei erhaltenen Endzahlen liegen etwas niedriger als die Zahlen, welche man für Lufttrockenheit bekommt, wenn der wasserhaltige Extrakt der Luft ausgesetzt wird. Wenn auch dem Wassergehalte im lufttrockenen Zustand für die Gerbstoffextrakte keine so große Wichtigkeit zukommt wie für die pflanzlichen Gerbmittel, so glaubt Vortr. doch, daß eine etwas genauere Kenntnis der Gewichtsabnahme der Gerbstoffextrakte bei der Lagerung und beim Transport sowohl für die Erzeuger wie für die Verbraucher von Gerbstoffextrakten von Nutzen sein dürfte. —

Prof. Dr. M. Bergmann, Dresden: „Über ein neues Bestimmungsverfahren für proteolytische Enzymbeizen.“

In neuerer Zeit sind wir gewohnt, bei den Enzymen der Bauchspeicheldrüse zu unterscheiden zwischen Trypsin einerseits und Erypsin andererseits, ersteres kennen wir in der aktiven und inaktiven Form. Die Arbeiten der Willstätter-Schule und von Waldschmidt führten zu einer weiteren Unterteilung in einen Fermentkomplex, der genuine hochmolekulare Eiweißstoffe spaltet, und einen Teil, der die Abbauprodukte, die Peptide, zu Aminosäuren aufspaltet. Wie man das Trypsin und Erypsin in Fermentteile aufteilen konnte, ist es nicht ausgeschlossen, daß auch diese Teile noch weiter unterteilt werden können. Vortr. beschreibt ein Schnellverfahren, bei dem die enzymatische Wirksamkeit auf die Gelatineschicht