

FACHSITZUNGEN

I. Fachgebiet Analytische Chemie und Mikrochemie.

(Fachgruppe des VDCh.)

Sitzung am 9. Juni 1938.

Vorsitzender: Dr. R. Fresenius, Wiesbaden.

Dr. G. Bandel, Hofheim am Taunus: „Über die chemische Analyse von organischen Kunst- und Lackrohstoffen.“

Mit der steigenden Bedeutung der Kunststoffe und Lackrohstoffe wächst das Interesse an zuverlässigen chemischen Nachweis- und Bestimmungsmethoden. Diese sind bisher nicht so weit durchgebildet wie die physikalischen Prüfverfahren. Bei der Analyse treten die besonderen Eigenschaften der neuen Werkstoffe in Erscheinung: hochpolymere, kettenförmige Moleküle mit oder ohne der Bestimmung zugängliche Gruppen, mangelnde Löslichkeit oder Bildung kolloidaler Lösungen. Für die Vielzahl von Typen und Stoffen wird ein Schema entwickelt, mit dessen Hilfe die Identifizierung einer unbekannten Probe wesentlich erleichtert wird. Schon die Vorprüfung durch Beobachtung des Verhaltens bei der trockenen Destillation und im filtrierten ultravioletten Licht gibt oft Hinweise auf die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Stoffklasse. Die qualitative Untersuchung auf die außer Kohlenstoff und Wasserstoff — in vielen Fällen auch Sauerstoff — vorhandenen Elemente Stickstoff, Schwefel, Chlor und Phosphor sowie die Bestimmung der Verseifbarkeit ermöglichen eine Unterteilung der bekanntesten Kunststofftypen in 6 Gruppen. Die 1. Gruppe ist frei von Stickstoff, Schwefel, Chlor und Phosphor. Zu dieser Gruppe gehören die polymeren Kohlenwasserstoffe, die hydroxylhaltigen Polymerisations- und Kondensationsprodukte, die Äther, Acetale und Ketonharze. Ebenfalls in dieser Gruppe, aber unterschieden durch ihre Verseifungszahlen, befinden sich zahlreiche als Kunst- und Lackrohstoffe verwendete Ester. In der 2. Gruppe wurden die Typen zusammengefaßt, die neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nur Stickstoff enthalten. Dazu gehören die Salpetersäureester, die Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, Nitrile und Anilinkondensationsprodukte. Weitere Gruppen umfassen die Schwefel allein oder zusammen mit Stickstoff und Phosphor enthaltenden Stoffe dieser Art. Die Gegenwart von Chlor charakterisiert eine sehr wichtige Gruppe, der die Igelite und Chlorkautschukarten zugehören. Zur Identifizierung der einzelnen Individuen werden spezifische Reaktionen angegeben, die teils auf Isolierung von Abbauprodukten, teils auf Farbreaktionen oder Bestimmungen reaktionsfähiger Gruppen beruhen. Wege zur quantitativen Ermittlung werden aufgezeigt. Die Untersuchung von Gemischen dieser Stoffe mit Lösungsmitteln, Weichmachern, Füllstoffen und Verunreinigungen erfordert vom Analytiker gute Beobachtung und Erfahrung; aber auch in solchen Fällen wird die besprochene Gruppeneinteilung eine wesentliche Hilfe sein.

Aussprache:

Paul, Hamburg-Flottbek: Entgegen der Angabe, daß die Analyse besonders von Hartpapieren sehr großen Schwierigkeiten begegnet, ist es uns gelungen, eine Methode ausfindig zu machen, die Schichtlagen aus dem gehärteten Harz zu isolieren. Die Methode arbeitet so schonend, daß man mit den in der Papierindustrie üblichen Verfahren durchaus sichere Angaben über die Herkunft des verpreßt gewesenen Papiers machen kann. Unser Verfahren ist selbstverständlich ebenfalls anwendbar auf regellose Preßteile. — Wolter, Berlin: Gibt es eine einwandfreie Methode zur Bestimmung von sog. freien Phenolen in Preßzell und Phenolpreßharzen? — Vortr.: Die Reichspostverwaltung ermittelt freies Phenol durch Kochen der Preßmassen mit Wasser und Kupplung mit Diazoverbindungen. Diese Methode ist in entsprechender Modifikation für alle möglichen Verhältnisse brauchbar. — Lepsius, Berlin, schlägt gemeinsame Bearbeitung der Analysemethoden von Kunststoffen seitens der Fachgruppe Analytische Chemie mit dem Unterausschuß der Fachgruppe Chemie der Kunststoffe vor. — Auf Anfrage von Baader, Köln-Klettenberg, antwortet Vortr.: Die Polarographie wurde schon vielfach verwendet zur Bestimmung metallischer Verunreinigungen in der Asche von Kunststoffen. Phenole in Hartpapieren wurden bisher nicht auf polarographischem Wege bestimmt.

Dr. H. Ginsberg, Lautawerk: „Anwendung colorimetrischer Methoden bei der Analyse von Rohstoffen und Zwischenprodukten für die Aluminiumgewinnung“).

Auf Grund systematischer spektralphotometrischer Messungen wird gezeigt, daß bei der Analyse von Tonerden, wie sie als Rohstoffe zur technischen Aluminiumgewinnung dienen, die verunreinigenden Oxyde des Titans und Vanadins in ein und derselben Lösung auf einfache Weise nebeneinander bestimmt werden können. Der schwächende Einfluß eines gewissen Phosphorsäurezusatzes auf die Peroxotitan-Färbung wird derart ausgenutzt, daß durch eine Doppelmessung in zwei verschiedenen Spektralgebieten und mit Hilfe einfacher Eichkurven die zu bestimmenden Stoffe direkt ermittelt werden können.

Der von L. W. Winkler 1902 vorgeschlagene colorimetrische Nachweis von Eisen in Wässern als kolloidales Eisensulfid findet auf Anregung von G. Holder eine neue Anwendung bei der Bestimmung von Eisen in Aluminiumsalzen und insbes. in Aluminatlösungen. Im Gegensatz zu Winkler findet als Reagens nicht Schwefelwasserstoffwasser, sondern Natriumsulfidlösung Verwendung. Statt der durch das Sulfid braun gefärbten Lösungen, wie sie Winkler anwendet, wird mit intensiv blaugrün gefärbten Lösungen gearbeitet. Die Beständigkeit dieser Lösungen ist genau untersucht und für technische Zwecke als ausreichend gefunden worden. Ein besonderer Vorteil dieser neuen Arbeitsweise beruht darin, daß das in Lösung befindliche Eisen vor der Colorimetrie nicht in eine einheitliche Oxydationsstufe überführt zu werden braucht. Man kann also die Analysenlösung ohne Rücksicht auf die vorliegenden Gehalte an Ferro- oder Ferrieisen direkt anfärben. Wenn diese Methode auch nicht ganz so empfindlich ist wie die bekannte Rhodan-colorimetrie, so ist sie ihr überlegen bezüglich Einfachheit bei der Ausführung und Anwendung.

Zum Nachweis von geringen Mengen Aluminium in wässrigen Lösungen, wie sie z. B. bei Korrosionsversuchen erhalten werden, wurde die Anwendbarkeit der Hämatoxylinsmethode überprüft und als ungeeignet gefunden.

Die vor kurzem neu überarbeitete Eisenbestimmungsmethode mittels Rhodans hat sich für den Spurennachweis von Eisen in Rohstoffen zur Aluminiumerzeugung bestens bewährt. Die photometrischen Untersuchungen haben gezeigt, daß die für die Colorimetrie erforderliche Beständigkeit des Farbkörpers am einfachsten dadurch erreicht wird, daß man beim Ausschütteln mit Äther Äthylalkohol hinzusetzt.

Sämtliche Untersuchungen werden durch Farb- und Eichkurven und durch tabellarische Zusammenstellungen einzelner Meßergebnisse belegt und die Anwendungsbereiche der Methoden aufgezeigt.

Aussprache:

Roth, Braunschweig, fragt, ob Vortr. auch auf Gallium geprüft hat, das als nächster Nachbar des Al stets im technischen Al vorhanden ist. — Vortr.: Zur Bestimmung von Ga ist keine colorimetrische Bestimmungsmethode ausgearbeitet worden, weil Ga in sehr wechselnden und teils auch nur geringen Mengen im Al vorkommt. — Auf die Frage von Fischer, Hanau, antwortet Vortr.: Die mitgeteilte Genauigkeitsangabe von $\pm 3\%$ bezieht sich auf die photometrische Messung, also auf den gemessenen Extinktionswert; hinzu kommen noch die Fehler, die in der analytischen Methode selbst begründet liegen. Die bei der Eisensulfidmethode störenden Metalle, wie Cu, Pb usw., können vorher abgetrennt werden; hierdurch wird aber natürlich der Arbeitsgang unbequem verlängert. — Koch, Essen: Bei unseren Untersuchungen in der Eisenhüttenindustrie ist besonders wichtig, daß die Reaktionen nicht durch geringe Mengen anderer Metalle wie Kupfer, Blei usw. gestört werden. Finden solche Störungen statt? Zur Frage der Aluminiumbestimmung möchte ich auf die Färbung mit Eriochromcyanin hinweisen, die sehr konstant ist und von uns mit gutem Erfolg angewandt wurde. — Vortr.: Geringe Mengen an Pb, Pt stören bei der Eisensulfidcolorimetrie. So dürfen z. B. Laugen, die zur Analyse kommen, nicht in verbleibten Behältern aufbewahrt

¹⁾ Vgl. a. Ginsberg, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 16, 1107 [1937].

werden. Den Bisulfataufschluß der Tonerde darf man nicht in einer Platinschale vornehmen, besser ist, eine Silinterkorundschale zu verwenden. — Die Frage von Carlsohn, Leipzig, ob die analytischen Verfahren zur Bestimmung des Eisens durch organische Substanzen gestört werden, wird verneint. Dadurch hervorgerufene Eigenfärbungen können bei den großen Verdünnungen, in denen gemessen wird, vernachlässigt werden oder werden bei Verwendung entsprechend zusammengesetzter Blindlösungen kompensiert.

Dipl.-Ing. G. Bauer u. Dr. K. Ruthardt, Hanau: „**Phosphorkorrosion an Platingeräten und Wege zu ihrer Verhütung**“.

Die häufigste Zerstörung von Platingeräten ist der sog. Phosphorbruch. Die Ursache besteht darin, daß Platin mit Phosphor warmbrüchig, z. T. sogar leichtschmelzende Legierungen bildet (Schmp. des Platin-Platinsubphosphid-Eutektikums 588°). Dieser Phosphorbruch tritt nun auch auf, wenn phosphorhaltige organische Substanzen, besonders Mehl, in Platingeräten verascht werden. Das Aussehen der beginnenden Korrosion ist sehr charakteristisch und kann leicht erkannt werden; außerdem kann der Nachweis des Phosphors mühelos spektralanalytisch und auch chemisch durchgeführt werden.

In der Praxis treten auch schon beim Glühen von Magnesiumammoniumphosphat zu Magnesiumpyrophosphat mitunter Phosphorbrüche auf. Aus diesem Grunde wurden

¹⁾ Vgl. a. Bauer, Chemiker-Ztg. 62, 257 [1938].

Glühungen von Phosphaten in Platintiegeln systematisch untersucht; dabei wurde zunächst gefunden, daß bei richtiger Glühung eines nach den üblichen Analysenvorschriften gefällten Magnesiumammonium-phosphatniederschlags kein Phosphorbruch auftritt. Die Fehlerquellen wurden klargestellt; weiterhin wurde verfolgt, wann überhaupt bei Glühungen von Phosphaten Zerstörungen auftreten. Dabei ergab sich, daß am gefährlichsten neben der Metaphosphorsäure die Metaphosphate sind; besonders beim Glühen mit Gasbrennern führen sie zu Korrosionen. Man muß also die Bildung von Metaphosphaten verhindern, z. B. durch Hinzufügen von Calciumoxyd, wirkungsvoller sind Aluminiumoxyd und Kieselsäure. Besonders letztere ist geeignet, um auch quantitative Phosphor- und Aschebestimmungen von organischem Material durchzuführen; dabei zeigt sich eine bestimmte Körnung des Silicumdioxyds als besonders günstig.

Aussprache:

Schleicher, Aachen, fragt nach der Ursache der schützenden Wirkung von Sand bei der Mehleraschung. — Vortr.: Die Ursache wurde nicht voll aufgeklärt, da die praktischen Gesichtspunkte im Vordergrund standen. Wahrscheinlich spielt dabei die Bildung des Silicylphosphats und dessen Löslichkeit in Kieselsäure eine Rolle. — Fischer, Hanau: Die Schutzwirkung der Kieselsäure dürfte wohl im wesentlichen rein mechanisch bedingt, d. h. auf die räumliche Trennung der phosphorabgebenden Substanz von dem Platin zurückzuführen sein.

II. Fachgebiet Anorganische Chemie.

(Fachgruppe des VDCh.)

Sitzung am 10. Juni 1938.

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Klemm, Danzig.

Vorträge zum Hauptthema:

Gasreaktionen in der anorganisch-chemischen Technik.

Dr. A. Jenkner, Wanne-Eickel: „**Verkokung und Verschwelung**“.

Nach kurzer Beschreibung der Entwicklung der Verkokungstechnik werden als Beispiele moderner Koksöfen der zweigeteilte, mit Einzelregeneratoren versehene Koksöfen und der Koppers-Verbund-Kreisstromofen an Hand von Lichtbildern kurz beschrieben. Die derzeitigen Ofensysteme der deutschen Koksöfenbaufirmen erfüllen die an einen modernen Ofen gestellten Forderungen, d. s. gleichmäßige Abgarung und geringer Wärmebedarf, in fast gleichem Ausmaße. Der Weg der Destillationsgase durch die Kondensations- und Absorptionsanlagen wird an Hand einer schematischen Darstellung kurz erläutert. Die Absorption des Benzols erfolgt im Kokereibetrieb noch ausschließlich mit Waschöl. Durch sorgfältige Betriebsüberwachung und Entwicklung der Untersuchungsmethoden konnte eine wesentliche Erhöhung der Benzolausbeute erreicht werden. Besonderes Interesse wurde in den letzten Jahren den Verfahren zugewandt, die eine Erhöhung der Benzolausbeute durch Beeinflussung des Weges der Destillationsgase im Koksöfen anstreben. Statistisches Zahlenmaterial über die Koks-, Teer- und Benzolherzeugung sowie über die Gasabgabe zeigt die Entwicklung in den letzten Jahrzehnten. Besondere Aufgaben in der Kokereiwirtschaft für den Chemiker liegen in der Entwicklung wirtschaftlicher Verfahren zur Auswaschung des Ammoniaks und Schwefelwasserstoffs, worauf im Vortrage von Dr. Lorenzen noch näher eingegangen wird.

Im Rahmen des Vierjahresplanes gewann die in den Nachkriegsjahren als unwirtschaftlich abgetane Steinkohlenschwelung erhöhte Bedeutung. Die in den letzten Jahren entwickelten Verfahren der Brennstofftechnik (Essen), Krupp-Lurgi (Essen), das Spülgasverfahren der Kollergas (Berlin) und der Lurgi (Frankfurt) berechtigen zu der Annahme, daß diese Verfahren die Schwelung der Steinkohle in wirtschaftlicher Weise ermöglichen, und daß damit ein weiterer Weg zur Deckung unseres heimischen Treibstoffbedarfes gefunden wird. Neben der Verwertung des Schwelkokes als rauchloser Brennstoff für Hausfeuerung ergaben Vergasungsversuche, daß der Schwelkoks einen ausgezeichneten Ausgangsstoff für die Herstellung von Synthesegas für die Benzinsynthese nach Fischer-Tropsch darstellt.

Die Erzeugnisse der Hochtemperaturverkokung weisen infolge der weitgehenden Vercrackung sowohl in der Zusammensetzung des Gases, Teers und Benzols, trotz der Verarbeitung der verschiedenartigsten Kohlen, nur geringe Unterschiede in der Zusammensetzung auf. Im Gegensatz hierzu können bei der Schwelung die Unterschiede in den Eigenschaften der verarbeiteten Kohle noch in sämtlichen anfallenden Erzeugnissen erkannt werden. Eine Reihe von Fragen der nutzbringenden Anwendung der Schwelzerzeugnisse, insbes. der Weiterverarbeitung des Schwelteers, erfordert den erhöhten Einsatz des Chemikers.

Aussprache:

Vortr.: Die Stufenwascher zur Benzol- und Ammoniakauswaschung, nach deren Innenkonstruktion sich Pohl, Frankfurt a. M., erkundigt, sind in 8 Kammern eingeteilt, die in bekannter Weise mit Holzserien ausgelegt sind. Die geringere Waschfläche gegenüber dem bisherigen hohlen Wascher wird durch beschleunigte Umwälzung des Waschöls ausgeglichen. Jede Kammer besitzt eine eigene Pumpe für die Waschöl-Umwälzung. — Panzner, Breslau, weist auf die Studienanlage auf dem Großgaswerk in Breslau nach Hinselmann (20–30 t Tagesleistung) hin. Es handelt sich bei diesem System bekanntlich um eine Art Wärmemaschine, also um ein System, das gegenüber den anderen Fabrikaten weitestgehend mechanisch arbeitet. Nach Erforschung der kohlechemischen Voraussetzungen in bezug auf Einsatz billiger Gasflammkohlen ist die Entwicklung und Verbesserung des mechanischen Teiles in vollem Gange. Man kann schon heute sagen, daß die Anlage günstige Ergebnisse erzielen wird.

Dipl.-Ing. G. Wilke, Oberhausen-Holten: „**Die Erzeugung und Reinigung von Synthesegas für die Benzinsynthese**“.

Die Synthese von Kohlenwasserstoffen nach Fischer-Ruhrchemie als Basis der Treibstoff-, Paraffin- und Fettsäureherzeugung geht ausschließlich von Gasen aus. Die Vergasungstechnik macht diese Synthese weitgehend frei in der Wahl der Rohstoffe. Als solche sind die meisten festen Brennstoffe und eine Reihe von Gasen verwendbar.

Es werden die Verfahren mit diskontinuierlicher Gasherzeugung besprochen, die stets stückigen Brennstoff erfordern. Hierbei ist zur Einstellung des erforderlichen CO:H₂-Verhältnisses 1:2 meist die Konvertierung eines Teiles des Gases erforderlich.

Die kontinuierlich arbeitenden Verfahren erzeugen in einem Arbeitsgang Synthesegas mit einem CO:H₂-Verhältnis 1:2. Sie führen dem Brennstoff die erforderliche Vergasungswärme durch Spülgas- oder Außenbeheizung zu. Eine dritte Verfahrensgruppe arbeitet mit Sauerstoff und Wasserdampf als Vergasungsmittel. Das Gas kann dabei unter dem für die