

| Fett | <i>Hanus'</i> alt | <i>Hanus'</i> neu | <i>v. Häubl</i> alt | <i>v. Häubl</i> neu | Bemerkungen |
|--|----------------------|----------------------|------------------------|---------------------|---|
| I. Niedere Jodzahl: Kakaofett [†]) | 35,25 | a) 34,45 b) 36,7 | — | 34,54 | Bromatometrisch nach <i>Winkler</i> 36,28 |
| II. mittlere Jodzahlen ^{**) :} | | | | | [†]) Einzelwerte schwankten bei Erdnußöl (3) beträchtlich (Arachidonsäure, $4 >C=C<$!) |
| 1) Olivenöl 1 | 81,7 | 82,1 | 81,8 | 83,2 | |
| 2) Olivenöl 2 | 85,6 | 84,8 | 85,1 | 85,2 | |
| 3) Erdnußöl [†]) | 89,9 | 90,0 | 89,3 | 89,2 | |
| III. hohe Jodzahl: Lebertran | | | | | |
| | 153,0 | | | <i>v. Häubl</i> neu | <i>v. Häubl</i> neu |
| | 153,8 | | | (Alkohol) | (Eisessig) |
| 161,4 | 163,3 | 150,7 | | | |
| 160,8 | 164,9 | 2 h | 142,1 (5 min) | 1) 169,2 | |
| | | | 153,2 (6 min) | (8 min, 75 mg) | |
| 163,8 | 164,4 | 169,9 | 164,1 (7 min) | 2) 168,5 | |
| 164,9 | 162,2 | 24 h | 131,9 (3 min) | (8 min, 113 mg) | |
| 164,0 | 162,2 | | 163,7 (10 min) | 3) 169,8 | |
| 164,1 | 163,2 | | 168,3 (10 min) | (12 min, 100,5 mg) | |
| 162,65 | 166,2 | | 161,1 (15 min) | 4) 169,8 | |
| 157,7 | 166,9 | | | (12 min, 139 mg) | |
| Mittelwerte: | 162,4 | 162,1 | | 154,8 | |

Tabelle 1

Versuche bei den Fetten I und II (niedrige oder mittlere Jodzahlen); es sind jeweils Mittelwerte aus je 3 Ergebnissen angeführt.

- [†]) In dieser Reihe sind unsere Erfahrungen noch sehr gering. Wir wissen noch nicht, ob bei den hohen Werten Überwerte vorliegen oder die tatsächlichen Jod-Zahlen gefunden worden sind.
^{**) Titriert man bei der modifizierten *Hanus'*-Bestimmung nicht nach 1 min, sondern nach $\frac{1}{4}$ h, so lauten die Jod-Zahlen des Olivenöls 1 bei 2 Bestimmungen 81,6 und 82,1! Die längere Reaktionszeit hatte hier auf das Ergebnis keinen Einfluß, wohl aber war dies anscheinend beim Ansatz nach *v. Häubl* der Fall, wenn Alkohol als Lösungsmittel diente.}

Als Lösungsmittel für das Fett werden wenig (etwa 2–5 cm³, nicht mehr) Methylenechlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, als Lösungsmittel für Jod und Quecksilberacetat, Eisessig, nicht (wie *v. Häubl* vorschreibt) Alkohol verwendet.

Die Jod-Zahlbestimmung nach *Hanus'* wird mit Jodmonobromid-Eisessig ausgeführt. Hier kann bei Gegenwart von Hg(II)-acetat auf die mit 15 min bis 3 h angegebene Wartezeit verzichtet werden. Man kann sofort (nach 1 min) das nicht gebundene Jod titrieren.

Wenn sich im weiter gesteckten Rahmen eine genügende Sicherheit in der Ermittlung der Jod-Zahl ergeben sollte, werden genauere Mitteilungen folgen.

Die Verwendung von Brom allein bei Gegenwart von Hg(II)-acetat hat uns für das Ausgangsgebiet der Dehydrierungen bisher nicht interessiert. Wir haben daher auch noch keine Erfahrungen über die Schnelligkeit bzw. die Beeinflussung der Schnelligkeit, mit der Brom allein an Doppelbindungen angelagert wird, bzw. diese Anlagerung durch Hg(II)-acetat beeinflußt wird. Wir verweisen auf Arbeiten von *G. H. Benham* und *L. Klee*²⁾.

Uns interessierte, wie sehr das als „reaktionsträge“ geltende Jod durch Quecksilber(II)-acetat aktiviert werden kann. Es erscheint bemerkenswert, daß, gleichgültig ob man im modifizierten Verfahren nach *Hanus'* Jodmonobromid-Eisessig oder im modifizierten Verfahren nach *v. Häubl* nur Jod-Eisessig verwendet, bei Gegenwart von Quecksilber(II)-acetat in sehr kurzen Reaktionszeiten gleich gute Resultate erzielt werden.

Fräulein Dr. *J. Reinecke* und den Herren stud. *D. Hellberg* und *G. Smidt* danke ich für ihre Mitarbeit.

Eingeg. am 5. Mai 1952 [Z 29]

²⁾ *G. H. Benham* u. *L. Klee*, J. Amer. Oil Chem. Soc. 4, 27, 127, 130 [1950].

Versammlungsberichte

Tagung für Probenahme

23. bis 25. April 1952 in Clausthal-Zellerfeld

Zur Tagung hatten die *Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute*, der *Verein Deutscher Eisenhüttenleute* und die *Bergakademie Clausthal* eingeladen. Die von etwa 200 Fachleuten des In- und Auslandes besuchte Veranstaltung wurde mit einer kurzen Ansprache von Dr.-Ing. *O. Prosko* eingeleitet, der auf eine Denkschrift, die in Zusammenarbeit vom Chemiker-Fachausschuß der GDMB, dem Chemiker-Ausschuß des VDEh und Vereidigten Probenehmern erstellt worden ist, hinwies, in der u. a. eine Vertiefung der wissenschaftlichen Ausbildung und ein häufiger Erfahrungsaustausch der Probenehmer gefordert wird. Die Tagung in Clausthal mit Vorträgen und Exkursionen sollte der erste Schritt zur Verwirklichung dieser Bestrebungen sein, wie auch Prof. Dr. *Mettler*, der Rektor der Bergakademie Clausthal, in seiner Begrüßungsansprache betonte.

H. BORCHERT, Clausthal: Einfluß der Lagerstättenverhältnisse auf die Probenahme.

Der analytischen Untersuchung einer gezogenen Probe wird meist weit mehr Aufmerksamkeit geschenkt als der Probenahme selbst. Unzureichend für die Bewertung einer Lagerstätte, insbes. in Hinblick auf Organisation und Planung des Abbaues, ist grundsätzlich die Entnahme von einzelnen Erzstücken als Grundlage der Untersuchung auf den Metallgehalt. Es wird jedoch auch auf die großen Fehlermöglichkeiten hingewiesen, die die sog. Sackprobe, die Hack- oder Pickprobe, die Bohrkernprobe, die Bohrmehlprobe und auch die Schlitzprobe, die in einzelnen Fällen gute Ergebnisse zeitigen können, in sich bergen. Die Notwendigkeit der Anpassung des zu wählenden Probenahmeverfahrens an die Lagerstätte wird besonders hervorgehoben. Obwohl die Ausführung bei jeder Lagerstätte gesonderte Überlegungen erfordert, lassen sich doch für genetisch gleiche Lagerstättentypen gewisse Grundregeln erkennen. Eine vergleichende Betrachtung zeigt, daß genetisch unterschiedliche Typen ein sehr verschieden dichtes Netz von Probestellen erfordern. Dies wird an verschiedenen Kupfer- sowie Blei-Zink- und anderen Erzlagerstätten aufgezeigt. Für die Dichte der Probestellen lassen sich naturgemäß keine genauen Zahlenangaben machen, doch werden Größenordnungen für einzelne Lagerstättentypen ersichtlich. Der

wirtschaftliche Erfolg vieler amerikanischer Bergwerksgesellschaften ist nicht zuletzt auch auf richtige Probenahme zurückzuführen.

H. KLEIN, Schorndorf/Wtbg.: Anschauliche Darstellung moderner statistischer Auswertemethoden in Bezug auf die Probenahme.

Es ist für den Probenehmer wünschenswert, eine Möglichkeit der exakten Ermittlung des notwendigen Umfangs von Stichproben zu haben. Die moderne Statistik ist hierbei ein geeignetes Hilfsmittel.

An einem Beispiel wird gezeigt, welchen statistischen Schwankungen eine Komponente in der Stichprobe unterworfen ist. Aus einer graphischen Darstellung der Schwankungen wird die grundsätzliche Möglichkeit zur Herleitung von Vorschriften über den Umfang der Stichprobe und über die Annahme und Rückweisung an Hand des Probeergebnisses besprochen. Es ergeben sich so Prüfpläne und deren Arbeitskennlinien. Umgekehrt können die statistischen Arbeitsmethoden dazu dienen, nachträglich festzustellen, wie genau die Proben genommen wurden. Die Ausnutzung der Möglichkeiten, die die Statistik dem Probenehmer an die Hand gibt, birgt nicht zu unterschätzende wirtschaftliche Vorteile.

H. JAHNS, Essen: Beispiele für die Brauchbarkeit mathematischer Methoden in der Praxis der Probenahme bei Vermeidung einseitiger Fehler.

Meist handelt es sich bei der Probenahme um eine Stichprobe, da nicht das ganze Material als Rohprobe dienen kann. Das Ergebnis unterliegt also den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung, mit denen der Probenehmer vertraut sein muß. Notwendigkeit und Nutzen der Anwendung der Fehlerausgleichung und des Rechnens mit dem mittleren Fehler werden an einfachen Beispielen bewiesen.

Eine Bergwerksgesellschaft hat ihre Probenahme so eingerichtet, daß die Exaktheit, mit der an jeder Stelle des Probenahmebetriebes gearbeitet wird, zu jeder Zeit zahlenmäßig ermittelt werden kann. Die von den verschiedenen Probenahmestellen erhaltenen Ergebnisse kontrollieren sich gegenseitig. Selbst bei Beibehaltung von einfachen Probenahmemethoden kommt man dabei zu guten Ergebnissen.

W. OELSEN, Clausthal-Zellerfeld: *Zur Frage der Probenahme bei metallurgischen Untersuchungen.*

Probenahme und analytische Untersuchung metallurgischer Produkte sind für die metallurgische Forschung besonders wichtig. Der Probenehmer muß einige grundsätzliche Kenntnisse über den Ablauf metallurgischer Reaktionen besitzen, damit er seine Aufgabe richtig erfüllen kann. Die Schwierigkeiten der richtigen Probenahme für ein zutreffendes Analysenergebnis, das tatsächlich die Konzentrationen während eines Hüttenprozesses wiedergibt, werden an Beispielen erläutert. Die Veränderung der Zusammensetzung des Roheisens während eines Abstiches wird kritisch betrachtet. Das Schwanken im Oxyd-Gehalt von Gießereiheisen vom Abstich bis zum Formguß beweist ebenfalls, wie schwer es ist, über die Zusammensetzung eines Hüttenproduktes eine sichere Aussage zu machen. Am Beispiel der Mischreaktionen, der Ausscheidung von Mangansulfid aus Roheisenschmelzen wird gezeigt, wie schwer es ist, solche Löslichkeitsgrenzen zu bestimmen, weil sich einmal ausgeschiedene feste Sulfide nur sehr langsam wieder auflösen. Von den Stahlerzeugungsverfahren wird der Thomas-Konverter herausgegriffen. Der Prozeßablauf kann als Folge des Ungleichgewichtes zwischen Blaswind und Roheisen angesehen werden. Trotz ordnungsgemäßer Probenahme aus Metall und Schlacke können die wichtigen Umsetzungsreaktionen oberhalb der Düsen chemisch-analytisch immer noch nicht erfaßt werden.

O. KOHLMAYER, Hamburg: *Das moderne Werkzeug des Probenehmers.*

Unter bestimmten Voraussetzungen ist es erforderlich, daß der Probenehmer mit einfachsten Mitteln eine möglichst exakte Probe nimmt. Die Beherrschung der primitiven Hilfsmittel ist daher ebenso notwendig wie die Fähigkeit, auch mit veralteten Apparaturen zur Probenahme umzugehen. Grundsätzlich kann jedem Werk aber nur geraten werden, gute und moderne Hilfsmittel zur Probenahme bereitzustellen und zu benutzen.

Für die Pobenahme von Erzen und Schlacken werden verschiedene Formen Brecher, Kollergänge, Kugelmühlen und Mörsermühlen verwendet. Zur Entnahme einer geeigneten Probe von Messing und Rotguß dienen vor allem moderne schnell arbeitende Bohrmaschinen. Die Schwierigkeit bei der Bemusterung von Altmetallen auf Kupferbasis sind jetzt weit größer als zur Zeit der Verwendung weniger Legierungstypen. Das Altmaterial wird meist als Sammelmetall angeliefert, das aus den verschiedensten Posten zusammengesetzt ist. Als wesentliches Hilfsmittel wird ein gasbeheizter Kupolofen von etwa 500 kg Fassungsvermögen herausgestellt.

J. BLANDERER, München: *Metallprobenahme und Sortierung.*

Bei der Bemusterung von sehr unterschiedlichem Material, z. B. gemischem Schrott und Abfällen, ergeben sich für den Probenehmer besondere Schwierigkeiten. Ein unumgänglich notwendiges Mittel, um in solchen Fällen eine Probe ausreichender Genauigkeit entnehmen zu können, ist die Sortierung. Dem Probenehmer sind hierzu wenig Hilfsmittel verfügbar und er muß sich in erster Linie auf seine Materialkenntnis und Erfahrung verlassen. Die Aussortierung von magnetischen Eisenteilen ist ebenso gebräuchlich wie die Funkenprobe für die Unterscheidung von Eisen- und Stahlsorten. Die rasch mögliche Sortierung nach Sicht, also nach Farbe, Verarbeitungs- und Gebrauchsform wird vorwiegend angewendet, birgt jedoch Fehlerquellen in sich (wie auch in der Diskussion unterstrichen wurde).

F. MARR, Hamburg: *Probleme der Probenahme von Erzen und Konzentratoren.*

Vortr. berichtet, wie bei der Probenahme von Erzen und Konzentratoren aus Schiffen, offenen und gedeckten Waggons und aus Behältern vorgegangen werden muß. Der Größe des Probemusters im Verhältnis zum angelieferten Posten wird besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Die vom wirtschaftlichen Gesichtspunkt aus erforderliche Mindestmenge und ihre Berechnung auf theoretischer Grundlage steht im Mittelpunkt kritischer Rechtrachtungen. Das zweckmäßige Vorgehen bei der Verjüngung der Rohprobe bis zum Analysenmuster wird ausführlich erörtert und hierbei die Behandlung der Siebrückstände hervorgehoben. Die Feuchtigkeitsuntersuchung erfordert ein gesondertes Vorgehen bei der Probenahme und bei der Verarbeitung der Proben.

E. PIPER, Völklingen: *Mechanische Probenahme.*

An der automatischen Bemusterung von eisen-ärmeren Minette-Erzen in Völklingen/Saar und hochwertigen schwedischen Erzen werden die auf der mechanischen und chemischen Beschaffenheit der Erze beruhenden verschiedenen Anforderungen für die auto-

matische Probenahme eingehend erläutert. Die Häufigkeit der Erzentsnahme ist unterschiedlich, da sie, wie die Gewichtsmengen der Teilprobe und der Umfang der Gesamtprobe, vorwiegend durch die Größe der Erzstücke und der Metallverteilung beeinflußt wird. Das Minette-Erz wird auf max. 55 mm zerkleinert, und 1,7 % des Vorlaufens werden als Probe entnommen, während für das hochwertige Schwedenerz eine Zerkleinerung auf 100 mm und eine Entnahme von 0,5 % zur Probe genügen. Aus den Ausführungen geht hervor, daß die mechanische Probenahme gegenüber der Probenahme von Hand zweifellos Vorteile bietet. Sie ist jedoch mit Nutzen nur für die Bemusterung großer Mengen gleichmäßigen Materials geeignet.

E. FREI, Hamburg: *Probenahme von festen Brennstoffen.*

Nach einer Übersicht über die einschlägige Literatur wird an Hand von DIN-Blatt 51701 auf Einzelheiten der Probenahme von festen Brennstoffen eingegangen, wobei insbes. das Arbeiten mit der Handschaufel besprochen wird. Für die Aufbereitung der Rohprobe zur Grobprobe und Analysenprobe gelten ähnliche Grundsätze wie bei der Erzbemusterung. Einige Einzelheiten werden aufgezeigt. Es bedarf eines besonderen Hinweises, daß die Probenahme bei der Kohle für den Betrieb genau so wertvoll ist wie etwa die richtige Bemusterung des Erzes.

K. MÖHL, Witten (Ruhr): *Probenahme an Eisen und Stahl einschließlich Schrott.*

In der eisen-schaffenden Industrie handelt es sich einerseits um ungeheuer große Mengen von Stoffen, die bemustert werden müssen, und andererseits um Materialien recht unterschiedlicher Natur, die dem Probenehmer ein vielseitiges Tätigkeitsfeld bieten. Über den Sonderfall der Probenahme von Ferrolegierungen wird kurz referiert. Die Bemusterung von Schrott ist durch die große Unterschiedlichkeit des angelieferten Materials besonders schwierig, weshalb spezielle Hilfsmittel entwickelt worden sind. Letztlich schützen jedoch nur Erfahrung und Sachkenntnis des Probenehmers vor Fehlern.

A. BUCKELEY, Berlin: *Probenahme von Aluminium und Aluminium-Legierungen mit einigen Hinweisen auf die Probenahme von Kupfer-Legierungs-Abfällen.*

Bei der Probenahme von Aluminium-Legierungen und einigen Kupfer-Legierungen ist besonders auf die Möglichkeit der Ausseigerung Rücksicht zu nehmen. Für das Gießen von Schöpfproben aus Schmelzen müssen Probeformen gewählt werden, die bei der Zerspanung den Einfluß der Seigerung ausschalten. Es wird sehr genau dargelegt, wo und wie die Probebohrungen an den Masseln geschehen sollen.

Für Aluminium-Schrott gilt, wie für jeden Schrott, daß vor der Bemusterung sortiert wird, falls das Material ungleichmäßig anfällt und die Sortierung praktisch möglich ist. Späne werden zerkleinert, gegebenenfalls gesiebt und daraus die Probe gezogen. Beim Einschmelzen von Aluminium-Proben ist zu beachten, daß der Magnesium-Gehalt, wie beim Messing der Zink-Gehalt, infolge Verflüchtigung sinken kann.

F. ENSSLIN, Öhringen/Wtbg.: *Probenahme bei Blei und Zink.*

Vortr. gibt eine knappe Darstellung der Probenahme bei Werkblei, Feinblei, Akkubleiaschen und Akkublei, Blei-Schlacken, Feinzink- und Zink-Legierungen, Zink-Schrott, Zink-Aschen und Salmiak-Aschen. Die Menge der Rohprobe, die gezogen werden muß, ist abhängig vom Material; sie ist nach oben begrenzt durch die Kosten, die ja den Nutzen, den eine genaue Probenahme bietet, nicht überschreiten dürfen. Meist werden die Probemengen aber zu klein gewählt, so daß die Genauigkeit der Arbeit im Laboratorium in krassem Mißverhältnis zu den durch eine schlecht genommene Probe eingebrachten Fehlern steht.

R.-E. F. [VB 363]

Max-Planck-Institut für Metallforschung

Stuttgart, am 30. November 1951

W. J. KROLL, Corvallis, Oregon: *Die industrielle Gewinnung von kaltverformbarem Titan und Zirkon in den Vereinigten Staaten.*

Titan und Zirkon werden z. Zt. nach Vortr. durch Reduktion der wasserfreien Chloride mit geschmolzenem Magnesium gewonnen. Das Magnesiumchlorid wird durch Schmelzflußelektrolyse auf Magnesium und Chlor umgearbeitet, die beide in den Kreislauf zurückgeführt werden. Das Jodid-Dissoziationsverfahren von Van Arkel-de Boer zur Raffination von Rohmetall, ist ebenfalls industriell entwickelt worden, hauptsächlich um ein Sauerstoff- und Stickstoff-freies Metall zur Legierungsforschung zu gewinnen. Kristallstäbe von 30 mm Durchmesser sind so hergestellt worden.