

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 Gießereirohisen 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. KOHLMEIER, 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 Probenahme von Erzen und Schlacken werden verschiedene Formen Brecher, Kollergänge, Kugelmöhlen und Mörsermöhlen verwendet. Zur Entnahme einer geeigneten Probe von Messing und Rotguß dienen vor allem moderne schnell arbeitende Bohrmaschinen. Die Schwierigkeit bei der Bemusterung von Almetallen 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. gemischtem 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 Konzentraten.*

Vortr. berichtet, wie bei der Probenahme von Erzen und Konzentraten 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 Betrachtungen. 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 Erzentnahme 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 Fehlergebnissen.

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 Zerspannung 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/Wttbg.: *Probenahme bei Blei und Zink.*

Vortr. gibt eine knappe Darstellung der Probenahme bei Werkblei, Feinblei, Akkubleiassen 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.

Das Titan-tetrachlorid wird mit geschmolzenem Magnesium in eisernen Gefäßen unter Helium von atmosphärischem Druck bei etwa 850° C reduziert. Man läßt das Chlorid einfließen oder bringt es gasförmig in den Reaktionsraum. Der erhaltene Titan-Schwamm wird durch Erhitzen auf 850–925° C im Hochvakuum aufgetrennt, wobei sich das Chlorid verflüchtigt und der Metallschwamm stark sintert.

Der Metallschwamm wird fast ausschließlich im Lichtbogenofen eingeschmolzen, wobei das Metallbad die Anode bildet, während die Kathode meist aus einer Wolfram-Spitze besteht. Es ist möglich, in reinen Graphit-Tiegeln einzuschmelzen, wenn die Anwesenheit von Kohlenstoff im Metall nicht stört. In allen Fällen wird dem Schmelzen unter Edelgas der Vorzug gegeben. Blöcke von 500 Kilo Gewicht sind im Lichtbogenofen im wassergekühlten Kupfer-Rohr geschmolzen worden.

Titan übertrifft rostfreien Stahl an Korrosionsbeständigkeit (Seewasser, Mineralsäuren, Eisen- und Kupferchlorid-Lösungen, nasses Chlor). Legierungen annähernd derselben Festigkeit und Dehnung des austenitischen, rostfreien Stahles sind bekannt. Sie sind etwa 40% leichter als der Stahl und bewähren sich besonders zwischen 200 und 400° C. Die Tageserzeugung von Titan beträgt 4 t, doch wird gegen Ende 1952 die 3500 t Jahreskapazität wohl überschritten werden.

Zirkon wird hergestellt wie Titan, doch erfordert die Sublimation des Chlorides bei 331° C besondere Maßnahmen. Im Chlorid enthaltene Oxyd sowie das enthaltene Eisen-trichlorid wird durch Sublimation unter Wasserstoff und Kondensation des Zirkonchlorids an wassergekühlten Eisenspiralrohren getrennt.

Das Metall ist auf einigen Gebieten korrosionsbeständiger als Titan. Es widersteht dem Angriff von Salz- und Salpetersäure jeder Konzentration, warm und kalt, doch wird es von 60proz. Schwefelsäure bei 100° C angegriffen. Es eignet sich besonders für Tiegel zum alkalischen Aufschluß im Laboratorium. Tantal ist dem Zirkon in mancher Hinsicht überlegen, doch ist es teurer.

K. [VB 359]

Chemisches Kolloquium der Humboldt-Universität Berlin

am 14. März 1952

H. FUNK, Halle: *Umsetzung wasserfreier Metallhalogenide mit organischen Verbindungen.*

Bei der Umsetzung wasserfreier Metallhalogenide mit sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen können neben Addukten in bestimmten Fällen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff auch Substitutionsverbindungen erhalten werden.

Als organische Komponenten kommen besonders wasserfreie Essigsäure, Ameisensäure, Alkohole, Phenole u. a. in Betracht.

VCl₃, CrCl₃, FeCl₃ und AlCl₃ liefern mit den Säuren dreikernige Komplexe verschiedener Zusammensetzung, die teilweise Nicht-elektrolyte sind. AlCl₃ liefert derartige Komplexe auch mit Methyl- und Äthylalkohol, die in diesem Fall aber durch Wasser zersetzt werden.

Die Umsetzung zwischen Phenol und Metallhalogeniden verläuft in manchen Fällen bereits bei Zimmertemperatur ganz glatt unter lebhafter Halogenwasserstoffentwicklung. Bei den gut kristallisierten Reaktionsprodukten kann man verschiedene Typen erkennen, die sich durch ihre größere oder geringere Hydrolysierbarkeit unterscheiden. In dieser Hinsicht ist die außerordentliche Beständigkeit der Wolframphenolate gegenüber Säuren und Laugen und ihre leichte Löslichkeit in indifferenten organischen Lösungsmitteln besonders erwähnenswert.

F. [VB 361]

Chemisches Kolloquium der Universität Mainz

am 21. Februar 1952

O. WESTPHAL, Säckingen (Baden) und Freiburg i. Br.: *Bakterienreizstoffe und ihre Wirkungsweise.*

Aus gramnegativen Bakterien konnte der Vortr. mit O. Lüderitz mit Hilfe des Phenol/Wasser-Verfahrens¹⁾ die Polysaccharide lösen und durch fraktionierte Fällungsverfahren oder Elektrophorese hochreinigen. Die so erhaltenen protein- und nucleinsäure-freien Polysaccharide sind die wirksamsten Pyrogene: sie erzeugen beim Menschen schon nach intravenösen Dosen von 0.1–0.5 γ innerhalb weniger Stunden regelmäßige Fieber, typische Verschiebungen im weißen Blutbild und eine Stimulierung des Hypophysen-Nebennieren-Systems. Am Beispiel des Polysaccharids aus einem *Coli*-Keim zeigte der Vortr. den Gang der Analyse. Gemeinsam mit G. Schramm (Tübingen) wurde das Verhalten der Substanz in der Ultrazentrifuge untersucht. Hieraus

¹⁾ O. Westphal, O. Lüderitz u. F. Bister, Z. Naturforsch. 7b, 148 [1952].

wie aus Aufnahmen im Elektronenmikroskop ergab sich ein sehr hohes Teilchengewicht. Die kugelförmige Grundeinheit vom Molekulargewicht ~ 3–4 Millionen lagert sich vielfach zu perlenkettenartigen Gebilden zusammen. Auch die Polysaccharide anderer gramnegativer Keime ergaben ähnlich hohe Teilchengewichte.

Die Bausteinanalyse wurde hauptsächlich papierchromatographisch vorgenommen. Bei den orientierenden qualitativen Analysen der sauren Hydrolysate bewährte sich u. a. die Rundfilteranalyse in Sektoren²⁾. Die quantitative Bestimmung der Zuckerbausteine wurde in Anlehnung an die Methode von K. Wallenfels³⁾ mit Triphenyl-tetrazoliumchlorid ausgeführt. Die Abhängigkeit der Extinktion des gebildeten Formazans (Pyridin-Extrakte) von der Menge aufgetragener Vergleichszucker ist über weite Bereiche linear. Bei dem *Coli*-Polysaccharid wurden folgende Zucker qualitativ ermittelt und quantitativ bestimmt: Rhamnose, Xylose, Glucose, Galaktose (wenig) und N-Acetylglucosamin, zusammen 84–89%, davon allein Rhamnose 48–51%. Der Rhamnose-Wert konnte unabhängig durch Bestimmung des C-Methyl nach Kuhn-Roth gesichert werden (50.8%). Außer diesen Bausteinen enthält die Substanz 7–8% Esterphosphat. Der bislang unaufgeklärte Rest (5–10%) scheint lipid-artiger Natur zu sein. — Bei anderen Polysacchariden (aus *Abortus equi*, *Enteritis Breslau*, *B. thyphosum* u. a.) wurden im Hydrolysat papierchromatographisch schnell wandernde Zucker mit höheren R_f-Werten als jenen der Methylpentosen, z. T. in erheblicher Menge, aufgefunden; sie scheinen keine Kunstprodukte (etwa durch Epimerisierung) zu sein. Ihre Isolierung in Substanz ist im Gange.

Verschiedene Abbauprozesse, vor allem der oxydative Abbau einiger Bakterienpolysaccharide mit H₂O₂, gestattet die Herausarbeitung hochwirksamer, dialysabler Bruchstücke, deren biologische Eigenschaften geschildert werden. Weitere chemische Abwandlungen, z. B. Acylierungen, führen zu Produkten mit selektiven Reizstoffeigenschaften, welche therapeutisch von Interesse sind.

Versuche mit W. Keiderling (Freiburg) und E. Eichenberger (Bern) zeigen, daß die Reizwirkung der Bakterienpolysaccharide auf den Organismus offenbar durch primäre Bindung an gewisse Körperzellen, vermutlich über eine Veränderung der Zellgrenzflächen-spannung, zustande kommt. Durch diese Bindung werden Zellreizungen verursacht, deren Folgen man z. B. bei lokaler Reizstoff-Applikation am Tier oder Menschen beobachten kann: es kommt zu „entzündlichen Prozessen“, bei denen u. a. durch proteolytische Vorgänge körpereigene, sekundäre Reizstoffe entstehen. Diese dirigieren das weitere humorale Geschehen. Bei den sekundären Reizstoffen handelt es sich teilweise um dialysable Polypeptide, welche Vortr. aus verschiedenem Material isolierte, und die ihrerseits nach parenteraler Applikation am Tier und Menschen Fieber bzw. typische Blutbildveränderungen usw. auslösen, ähnlich den von V. Menkin⁴⁾ seit Jahren bearbeiteten Entzündungsstoffen. So konnten polypeptidische Stoffe aus Exudaten und auch aus Urin dargestellt werden, welche beim Kaninchen bereits mit < 10 γ/kg intravenös optimal aktiv sind. Ihre Reindarstellung erfordert die Ausarbeitung von Trennverfahren für Polypeptide, die noch wenig bearbeitet sind. Elektrophoretische Methoden (mit B. Kickhöfen) scheinen besonders brauchbar.

Die weitere Bearbeitung primärer (bakterieller) und sekundärer (endogener) Reizstoffe hat nicht nur chemisches Interesse, sondern vor allem auch medizinisches. Für eine gezieltere Therapie mit Reizstoffen scheinen sich sowohl Bakterienpolysaccharide und ihre chemischen Abwandlungsprodukte wie auch relativ niedermolekulare, reine (körpereigene) Polypeptide und Polypeptid-derivate zu eignen.

W. [VB 364]

GDCh-Ortsverband Bielefeld

am 26. März 1952

H. THALER, München: *Die Färbung von Lebensmitteln und ihr Nachweis.*

Zum Färben von Lebensmitteln wurden früher Farbdrogen (Safran usw.) verwendet, dagegen sind heute überwiegend künstliche Farbstoffe im Gebrauch. Das Färben soll dem Lebensmittel ein angenehmes, die Eblust anregendes Äußere geben, deshalb erscheint die Forderung, die künstliche Färbung ganz zu unterlassen, zu weit zu gehen.

Die Fachkommission zur Bearbeitung des Lebensmittelfarbstoff-Problems des Deutschen Forschungsrates hat in der Resolution vom April 1950 sowie der 1. Mitteilung vom 12. Febr. 1951 eine Liste von Farbstoffen aufgestellt, die nach eingehender Prü-

²⁾ O. Lüderitz u. O. Westphal, ebenda 7b, 136 [1952].

³⁾ Naturwiss. 37, 491 [1950].

⁴⁾ V. Menkin: Newer Concepts of Inflammation; Charles C. Thomas Publ., Springfield, Ill. 1950.