

Kupfers und das gesamte Ammoniak). Die Endkoagulation wird durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure erreicht. Hierbei gelangt der Rest des Kupfers in die Spinnäsre.

Zur Wiedergewinnung des Kupfers wird dem Blauwasser der Kupfer-Ammoniak-Komplex durch Levatit DN (Austauscher auf Basis Phenol/Formaldehyd/Natriumsulfit mit seitenkettenständigen Sulfo- und phenolischen Hydroxyl-Gruppen) entzogen. Der Austauscher wirkt für diesen Komplex spezifisch. Anschließend wird der Austauscher mit der anfallenden Kupfer-haltigen Spinnäsre regeneriert. Im Regenerat sind Blauwasser-Kupfer und Säure-Kupfer vereinigt. Sie werden mit Ammoniak als basisches Kupfersulfat gefällt und dem Betrieb wieder zugeführt. Nach dem Kupfer-Austausch kann auch der größte Teil des Ammoniaks zurückgewonnen werden (Ausgasen unter vermindertem Druck). Das entgaste Wasser geht ohne wesentlichen Temperaturverlust als Spinnwasser wieder in den Betrieb.

Mit wachsender Anzahl der Beladungen treten am Austauscher irreversible Änderungen auf:

- 1) Die Quellung nimmt zu. Zurückdrängung der Quellung durch Elektrolytzusatz (Ammonsulfat) erhöht die Haltbarkeit.
- 2) Die Austauschgeschwindigkeit nimmt ab.
- 3) Stickstoff wird irreversibel gebunden.
- 4) Peptisation tritt ein (Gelbfärbung im Ablauf, Substanzverlust).

5) Die Kapazität der stark sauren Gruppen nimmt ab (obwohl der Gehalt an S nach analytischen Bestimmungen erhalten bleibt), die der phenolischen zu. Das Aufnahmevermögen für Kupfer aus Blauwasser ändert sich hierdurch nicht.

Verantwortlich für die Peptisation sind die phenolischen Gruppen, auf die jedoch nicht verzichtet werden kann: Austauscher, ohne diese lassen sich mit Kupfer-haltiger Spinnäsre nicht hinreichend ausregenerieren.

Levatit DN kann etwa 90 Mal beladen werden. Bei Zusatz von Ammonsulfat zum Blauwasser (3–4 g/l) sinkt die Kupfer-Kapazität des Harzes auf etwa die Hälfte, die Anzahl der möglichen Beladungen steigt jedoch auf über 1200.

Aussprache:

*M. Werth*, Wuppertal, gibt Zahlenangaben über die Verwendung von Amberlite IR 120 (enthält nur Sulfo-Gruppen): Kupferkapazität aus Blauwasser 87 kg/m<sup>3</sup> (gegenüber 42 bei Levatit DN), jedoch Anwachsen der Quellung um 40% nach 20 Beladungen und Peptisation schon nach 5 Beladungen (gegenüber 90 bei Levatit DN). *F. Runge*, Halle, deutet die irreversiblen Veränderungen im Austauscher mit Bildung eines Triazin-Produkts aus bei Säureregenerierung auftretendem Formaldehyd und Ammoniak, das verstopfend wirkt. *W. Lautsch*, Berlin, deutet die Veränderungen mit Bildung amminierter Sulfo-Gruppen, die dann auf dem Wege der Komplexadsorption langsamer tauschen. *W. Haggé*, Leverkusen: Wiederherstellung der Kapazität der Sulfo-Gruppen ist chemisch möglich, doch halten die so behandelten Austauscher dann weniger Beladungen aus. Die Theorie der Komplexadsorption ist daher verlassen worden.

*F. Helfferich* [VB 437]

## Zentralausschuß für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie

am 2. Oktober 1952 in Bad Neuenahr

Anlässlich der diesjährigen Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde e.V. in Bad Neuenahr fand eine Sitzung des Zentralausschusses für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie statt.

*W. Seith* (Münster/W.) begrüßte die zahlreich erschienenen Teilnehmer und berichtete über den Verlauf der diesjährigen internationalen Spektraltagung in London. Auf erneute Anfrage erklärte sich Deutschland bereit, die internationale Spektraltagung 1953 abzuhalten, u. zw. wurde Münster/W. als Tagungsort vorgeschlagen.

*K. H. HELLWEGE*, Göttingen: Spektroskopische Strukturforschungen an Kristallen und Lösungen.

Sie wird gewöhnlich mit Hilfe der Beugung von Röntgen-, Elektronen- oder Neutronenwellen betrieben. Die Beugungsversuche liefern direkt die Translationssymmetrie des periodischen Kristallgitters, jedoch erst sekundär durch Intensitätsmessungen den Feinbau der einzelnen Zelle. In gewissen Fällen ist es möglich, den Feinbau einer Zelle spektroskopisch registrieren zu lassen. Ergebnisse liegen vor über die Spektren von Ionen der Seltenen Erden in Einkristallen. Für die Auswertung der Spektren muß die Aufspaltung der Elektronenterme der Ionen und die Polarisation der Spektrallinien in inhomogenen elektrischen Kristallfeldern vorgegebener Symmetrie theoretisch bekannt sein. Beim Spektrum von Eu<sup>3+</sup> in einem monoklinen Europiumchlorid-Einkristall und pseudohexagonalen Europiumbromat-Einkristall werden Punktsymmetrien im Europiumchlorid und eine stetige Deformation des Bromat-Gitters von pseudohexagonal über pseudomonoklin zu triklin mit sinkender Temperatur festgestellt. Bei der Verteilung der Schwingungen eines PrZn-Nitrat-Einkristalls auf die möglichen Symmetrietypen wird die Aufspaltung der Nitrat-Schwingungen durch Resonanzkopplung beobachtet, woraus sich eine Struktur mit einer Molekel in einer Gitterzelle der Symmetrie  $D_{3d}$  und mit 2 Pr-Ionen auf der dreizähligen Achse mit der Symmetrie  $C_{3v}$  ergibt. Eine störempfindliche Kristall-Hyperfeinstruktur einzelner Absorptionslinien kann durch die Eigenschaften einer Zelle nicht erklärt werden, sondern erfordert Resonanzwechselwirkung verschiedener Zellen. In elektrolytischen Salzlösungen existiert in der nächsten Umgebung von Ionen der Seltenen Erden eine feste Struktur, die über die Hydrathülle auch bis in den Bereich der Anionen hinausgreift.

*M. F. HASLER*, Glendale (USA): Die Analyse von niedrig- und hochlegierten Stählen sowie Schlacken mit Hilfe des Quantometers.

In den Applied Research Laboratories, USA, wird seit 11 Jahren an der Entwicklung und Vervollständigung der direkt ablesbaren Quantometer gearbeitet. In den letzten 6 Jahren wurden mehr als 100 Quantometer fertiggestellt, von denen 26 in Europa in Betrieb sind. Um weitere europäische Kreise für die Anschaffung von Quantometern zu interessieren, wurde von den ARL ein Kundendienst in Lausanne, Schweiz, eingerichtet. Vortr. zeigte Bilder einer vollständigen Quantometereinrichtung, bestehend aus Anregungsaggregat, Gitterspektrograph mit einem Bereich

von 2000 Å bis 8000 Å und einer Meß- und Registriereinrichtung mit Hauptkontrolltafel zur Eichung von verschiedenen Analysarten. Am Registriergerät können die Gehalte unmittelbar ohne Rechnung abgelesen werden, oder sie werden auf vorgedruckte Registrierblätter mit gleichzeitig drei Kopien geschrieben, wobei die Skalen die Gehalte der gesuchten Elemente in der Reihenfolge wiedergeben, in welcher die Photozellen vom Schrittzähler abgeschritten werden.

Die Ergebnisse und mittleren Fehlerbestimmungen zeigten eine sehr große Genauigkeit: z. B. in niedriglegierten Stählen wurde u. a. Cr mit  $1,35 \pm 0,1\%$  und Ni mit  $3,22 \pm 0,2\%$ , in hochlegierten Stählen Cr mit  $18,52 \pm 0,11\%$  und Ni mit  $8,21 \pm 0,05\%$ , in Werkzeugstählen W mit  $18,05 \pm 0,13\%$  bestimmt; oder z. B. P im Bereich von 0,042 bis 0,5% oder Ta in Bor, welches in USA als Zusatz zu Stählen verwendet wird, in einem Konzentrationsbereich von 0,005 bis 0,5%.

Für die Analyse von Schlacken wird die Substanz mit Lithiumchlorid und Borsäure in kleinen Graphit-Tiegeln vorgesmolzen und mit Kohle zu kleinen Briketts gepreßt. Um mehrfach Analysen machen zu können, wird die Tablette nach dem Abfunken einfach etwas „abrasiert“. Es wurden u. a. bestimmt: SiO<sub>2</sub> mit  $19,40 \pm 0,45\%$ , Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit  $4,93 \pm 0,10\%$ , CaO mit  $34,5 \pm 0,41\%$ , MgO mit  $7,13 \pm 0,11\%$ , Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit  $14,64 \pm 0,34\%$ , TiO<sub>2</sub> mit  $0,54 \pm 0,017\%$ , P mit  $1,74 \pm 0,17\%$ .

*J. van CALKER* und *R. WIENECKE*, Münster/W.: Spektroskopische und elektrische Messungen an gesteuerten Funkenentladungen (vorgetr. von *R. Wienecke*).

Die Auswertung der mit FF aufgenommenen Spektren von Leiergierungszeichen zeigen bei bestimmten Metallzusammensetzungen scheinbar unsystematische Abweichungen von dem normalen Verlauf der Intensitäts-Konzentrationskurven. Daß hier ein enger Zusammenhang mit dem Zustandsdiagramm vorliegt, wurde an Beispielen von Sn–Cd und Sn–Bi gezeigt. Ausgezeichnete Stellen im Zustandsdiagramm verursachen fast regelmäßig Änderungen im Spektralcharakter der Funkenentladung gegenüber solchen benachbarter Konzentrationen. Diese spektroskopischen Untersuchungen wurden ergänzt durch oszillographische Messungen der Funkenspannung und des linear und quadratisch gleichgerichteten Funkenstromes.

*G. MAASSEN*, Hamburg: Die Spektralanalyse von Kupfer und Kupfer-Legierungen.

Die quantitative spektralanalytische Bestimmung der geringen Verunreinigungen des Reinkupfers ist mit den üblichen Anregungsbedingungen des Funken- oder Abreißbogens nicht möglich. An Hand der Literatur der letzten 12 Jahre wird gezeigt, daß bei Verwendung leistungsfähiger Spektrographen die Anwendung des Kugelbogenverfahrens für diese Bestimmung Erfolg verspricht.

Bei verunreinigtem Cu, beispielsweise Anodenkupfer, und Cu-Legierungen reicht sowohl für metallische Elektroden wie auch für Lösungen der Funken oder der Abreißbogen zur Anregung aus. Im Messing werden nicht nur die Verunreinigungen, sondern auch

Zn mit beachtenswerter Genauigkeit ermittelt. Es werden die mannigfaltigsten Elektrodenkombinationen vorgeschlagen; vielfach angewandt werden ebene Stücke mit einer Graphit- oder Cu-Gegenelektrode. Wenig Arbeiten befassen sich mit der Lösungsanalyse von Cu-Legierungen, obwohl die Lösungen gerade bei Bronzen und Rotguß einige Vorteile gegenüber den metallischen Elektroden aufweisen.

Vortr. berichtete abschließend über eigene Erfahrungen bei der Spektralanalyse von Cu-Legierungen mit dem FF und Qu 12, sowohl mit metallischen Elektroden wie mit Lösungen.

**H. KAISER**, Dortmund: *Beitrag zur Theorie der spektrochemischen Eichkurve.*

Der Fluß der Strahlungsenergie durch den Spektrographen bis zum Empfänger wird zahlenmäßig verfolgt, und es werden Formeln entwickelt, welche zur zahlenmäßigen Beantwortung folgender Fragen notwendig sind:

a) Umrechnung der Eichung für ein spektrochemisches Meßverfahren mit einem bestimmten Spektrographen auf einen anderen Spektrographentyp. Entscheidend ist eine Eichgleichung für das Intensitätsverhältnis der Analysenlinie zum Untergrund, in welcher außer einem Ausdruck für eine Korrektur der endlichen Spaltbreite von den optischen Eigenschaften des Spektrographen nur das Auflösungsvermögen auftritt. An einem Beispiel von *Harvey* wird gezeigt, daß die Theorie die richtigen Umrechnungsfaktoren für verschiedene Spektrographentypen gibt.

b) Charakterisierung einer spektrochemischen Lichtquelle unabhängig von jeder Meßapparatur durch physikalische Daten. Die Nachweisgrenze liegt umso tiefer, je größer das Auflösungsvermögen eines Spektrographen ist. Bei lichtelektrischen Empfängern kommt es allein auf das Auflösungsvermögen an, bei der photographischen Aufnahme dagegen auch noch auf die Dispersion, da man beim Ausmessen der Spektrallinien möglichst viel Körner der photographischen Schicht erfassen muß.

c) An einem Beispiel wird gezeigt, daß man feststellen kann, welcher Spektrograph die höchste Nachweisempfindlichkeit für eine gegebene analytische Aufgabe unter Verwendung einer bestimmten Lichtquelle gibt.

**W. ROLLWAGEN**, München: *Aus der Tätigkeit der Spektrochemischen Forschungsstelle der Fraunhofer-Gesellschaft.*

Nach einem Bericht über die Entstehungsgeschichte dieser Forschungsstelle nach dem letzten Krieg, dadurch daß Prof. *Gerlach* seine eigenen geretteten Geräte zur Verfügung stellte und zur Finanzierung ERP-Mittel erhalten wurden, gab Vortr. einen Überblick über die Arbeiten, welche bei der Forschungsstelle z.T. als Diplom- und Doktorarbeiten ausgeführt werden; so z. B. ein Verfahren zur Anwendung der Minimumstrahlkennzeichnung in der Spektroskopie, oder die Entwicklung eines Hochfrequenzgenerators für 7 m Wellenlänge mit 1,7 kW Hochfrequenzleistung zum Nachweis von Halogenen und Schwefel, oder die erfolgreiche Anwendung der Chromatographie im ultravioletten Gebiet. Vortr. zeigt, daß der Streulichtfaktor am Spektrallinienphotometer von *Zeiß* wesentlich vermindert werden kann, wenn der Vorspalt aus Polarisationsfolien besteht und hinter dem Photometerspalt eine zweite Polarisationsfolie mit der Polarisationsrichtung senkrecht zu der der Vorspalte angeordnet wird.

Die Forschungsstelle verfügt über eine Literaturkartei von über 5000 Arbeiten aus der Emissions-Spektrochemie.

**H. KAISER**, Dortmund: *Bericht über das neue Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie in Dortmund.*

Zweck und Aufgabengebiet des neuen Institutes sollen sein: Ausarbeitung neuzeitlicher Analysenverfahren, auch in der Ultrarot-, Raman- und Röntgenspektroskopie, Bearbeitung grundlegender Fragen der Probentechnik, instrumentelle Weiterentwicklung. Es soll ein Störtrupp ausgebildet werden, welcher auf Anfrage apparative Störungen in Industriallaboratorien behebt. Routine-Analysen sollen nicht ausgeführt werden. Ferner wird angestrebt, eine Sammlung der gegenwärtig vorhandenen in- und ausländischen Literatur anzulegen, welche der Industrie nach Bezahlung eines Beitrages zur Verfügung stehen soll.

Eine Förderergesellschaft, bestehend aus DKBL, Industrieverbänden und Behörden, wurde gegründet und als Rechtsperson eingetragen. Die Stadt Dortmund hat den Bau des Institutes übernommen. Es ist ein Gebäude mit 27 Räumen; vorerst ist an eine Beschäftigung von 10–15 Personen gedacht.

**W. RUDOLPH**, Stuttgart: *Erfahrungen bei der Anwendung des Steeloskops.*

Die großen Vorteile, welche die subjektive spektroskopische Werkstoffanalyse durch ihre Zeit-, Arbeits- und Materialersparnis bietet, lassen ihre Anwendung auch als Serienprüfung in der Betriebsüberwachung und vor allem in der Eingangskontrolle als angebracht erscheinen. Es wird gezeigt, wie bei den in der Auto-

mobilindustrie vorzugsweise verwendeten Stählen Materialsortierungen oder Prüfungen auf Werkstoffverwechslungen vorgenommen werden. Alle Eingänge an Stangenmaterial werden in unmittelbarem Anschluß an die Rißprüfung spektralanalytisch mit dem Steeloskop untersucht. Zu diesem Zweck werden die Stangen als Ganzes an einem Ende gegen eine Cu- oder Al-Elektrode abgefunkt. Gleichzeitig wird visuell mit Hilfe von Spektratafeln ausgewertet. Die Verwendung des Steeloskops hat sich gelohnt.

*I. Efinger* [VB 428]

### Internationale Kautschuktagung in Bogor/Java

vom 15.–17. Juli 1952

Die physiologischen Vorträge der Landbausektion waren für den biochemisch interessierten Chemiker von hohem Interesse. Die Bildung des Kautschukkohlenwasserstoffes in der Zelle soll nach einer Theorie von *Bonner*<sup>1)</sup> ausgehend von Essigsäure über Acetaldehyd und  $\beta$ -Methylcrotonaldehyd verlaufen. Die Ausbeuten dieses chemischen Prozesses müssen je nach den der Pflanze zur Verfügung stehenden Klimabedingungen und Biokatalysatoren schwanken. *Compagnon* und *Tixier* (IRCI, Saigon) haben nun eine ausgesprochen stimulierende Wirkung geringer zärtlicher Kupfer-Mengen auf die Latexbildung feststellen können. Parallel damit läuft eine auffallende heilende Wirkung auf die als brauner Innenbast bezeichnete Erschöpfungskrankheit des Heveabaumes. Die Tatsache, daß Kupfer als ein sehr aktiver Redoxkatalysator bekannt ist, legt nahe, dieses Metall als aktiven Bestandteil der Biokatalysatoren anzusehen. Eine ähnliche Rolle mag übrigens Kalium spielen.

Wenn zunächst auch die genauen Zusammenhänge noch dunkel bleiben, kann man von der Fortführung dieser Versuche und ihrer vollständigen theoretischen Durcharbeit interessante Aufklärungen erwarten. In diesen Zusammenhang mag auch die nähere Untersuchung der von *Chapman*<sup>2)</sup> 1937 gemachten Entdeckung gehören, daß durch Bestreichen der Zapfschnitte mit Pflanzenhormonen enthaltenden Ölen erhebliche Steigerungen der Latexausbeute erhalten werden können.

Alle Forschungsinstitute Südostasiens haben diese Tatsache weiterverfolgt und können die Ergebnisse quantitativ bestätigen. Trotz des hohen, überall anerkannten praktischen Wertes derartiger Untersuchungen ist es leider weder *Compagnon* und *Tixier* (IRCI) noch *De Jong* (RRIM, Rubber Research Inst. of Malaya) noch *van Wiersum* (CPV, Centrale Proefstationsvereniging) bis jetzt möglich gewesen, eine theoretische Erklärung zu finden, die im Zusammenhang mit dem Einfluß der Spurenelemente und anderer Reizwirkungen auf die Latexbildung im Baum einen Anhalt für die Aufklärung des Kautschuksyntheseprozesses in der Pflanze geben könnte.

Es ist kaum möglich, in diesem Rahmen mehrals eine Skizze der 28 in der chemisch-technischen Sektion gehaltenen Vorträge zu geben.

Von grundlegender wissenschaftlicher Bedeutung erscheinen zunächst die Untersuchungen über die Molekulargewichte frischer Kautschukproben aus Latex durch *van Essen* (INIRO) und die Molekulargewichte handelsüblicher Rohkautschuksorten durch *Drake* (RRIM). Frischer Latex enthält Polymerisate, die abhängig von Sorte und Alter des produzierenden Baumes ein Molekulargewicht zwischen 200000 und 400000 aufweisen. Dagegen findet *Drake* im trockenen Rohkautschuk Molekulargewichte bis 600000. Demnach scheint der Kautschukkohlenwasserstoff wenigstens teilweise durch Oxydation weiterzopolymerisieren, auch noch nach dem Koagulations- und Trockenprozeß.

Referate von *Resing* (INIRO, Indonesisches Inst. für Kautschukforschung), *Smith* (RRIM) und *Paton* (Dunlop) beschäftigen sich mit den Nichtkautschukbestandteilen des Latex, besonders in der durch Zentrifugieren leicht abtrennbar gelben Fraktion. Der meist vorkommende Farbstoff ist  $\beta$ -Carotin, nur in einer Baumsorte (Klon) P. B. 1867 wird *Xanthophyll* gefunden. Phospholipide und Lipoproteine sind der Hauptbestandteil der in der gelben Fraktion gefundenen Nichtkautschukbestandteile, die leicht durch Enzyme abgebrochen werden können und deren Bruchstücke verantwortlich sind für die sogenannte spontane Koagulation des Latex. *Beaufils* (IRCI) hat den Gehalt an Kupfer, Kalium und Calcium im Latex statistisch untersucht. Er findet den Gehalt an Spurenelementen umgekehrt proportional dem Kautschukgehalt des Latex.

Zum Thema: Kolloidchemie von Kautschuksohlen und -gelen berichtet *Resing* (INIRO) über Versuche zur Stabilisierung von Latex für kurze Zeit. *Van Gils* (INIRO) berichtet über Möglichkeiten zur beschleunigten Koagulation durch Zusatz von Seifen und anionenaktiven Emulgatoren. *Resing* hat die Koagulation von Latex mit einem aus *Ficus Calosa* gewonnenen Enzym unter

<sup>1)</sup> Arch. Biochem. 21, 109 [1949].

<sup>2)</sup> G. W. Chapman, Journal R. R. I. M. 12, 167–176 [1951].