

Analytisch-technische Untersuchungen.

Die analytische Chemie auf der Werkstoffschau.

Von Dr. HANS DERSIN, Berlin.

(Eingeg. 1. November 1927.)

Die Veranstalter der Werkstoffschau haben nicht nur in größtem Ausmaße Rohstoffe, Halb- und Fertigfabrikate zur Ausstellung gebracht, sondern es wurde auch besonders großer Wert darauf gelegt, die Prüfungsmethoden der verschiedensten Art darzustellen, die zur Feststellung der Eigenschaften der erzeugten Stoffe dienen; konnten Spezialerzeugnisse mit gleichbleibender Qualität doch erst hergestellt werden, als die Untersuchungsmethoden so weit verfeinert waren, daß eine schnelle und sichere Charakterisierung möglich war. Die neuesten Apparate und Methoden zur mechanischen, metallographischen, physikalischen und chemischen Prüfung sind in einer ganzen Reihe von besonderen Abteilungen ausgestellt worden, und von besonderem Wert ist es, daß in allen Abteilungen fachlich genau informierte Herren anwesend sind, die den Interessenten die einzelnen Verfahren bereitwilligst vorführen.

Einen breiten Raum nehmen die chemischen Untersuchungsmethoden ein; hier ist der gegenwärtige Stand chemischer Prüfungsverfahren für Metalle durch Apparate und Übersichten klar zum Ausdruck gebracht worden. Hängt doch die sichere Kontrolle der Betriebsleitung in bezug auf die Qualität des Erzeugnisses wesentlich davon ab, daß die Analyse von Proben so schnell und dabei genügend genau vorgenommen werden kann, daß noch ein Eingreifen in den Herstellungsprozeß durch Änderung des Verfahrens, Beifügung von Zuschlägen u. dergl. möglich ist.

Einige dieser neuen, zum Teil in der Fachpresse bisher noch nicht veröffentlichten und hier zum ersten Male gezeigten Methoden sollen im folgenden kurz geschildert werden:

Die Angreifbarkeit von Stahl- und Eisenproben durch Rosten wird durch einen Apparat nach Duffek¹⁾ geprüft, bei dem Stahlproben unter Sauerstoffdruck in Berührung mit Wasser oder Salzlösungen gebracht werden. Die Stahlprobe steht als Anode einer Quecksilberkathode gegenüber, und der von dem Element gebildete Strom gibt das Maß für die Korrosion. Durch automatische Aufzeichnung wird direkt eine Stromkurve erhalten.

Die Prüfung von Metallen auf Säurebeständigkeit erfolgt mit einem noch nicht publizierten Apparat, den Dr. Robert Stenkhoff im Forschungsinstitut der vereinigten Stahlwerke in Dortmund konstruiert hat. Die Metallprobe befindet sich mit der Säure in einer geschlossenen Kammer, der entwickelte Wasserstoff drückt auf einen Quecksilberbehälter und veranlaßt das Ansteigen einer Quecksilbersäule in einem kalibrierten Rohr. Mehrere dieser kleinen und handlichen Vorrichtungen sind an einem gemeinsamen Gestell angebracht, so daß man durch Einlegen einer Reihe von Proben sofort vergleichbare Resultate erhält.

Die Prüfung der Dichte und Beständigkeit metallischer Überzüge erfolgt nach der sogen. Ferroxyll-Probe durch Einbetten in Gelatine²⁾.

Die historische Entwicklung der analytischen Bestimmung der einzelnen Bestandteile in Stahl und Eisen wird in einer Reihe von Tabellen dargestellt, wobei am Ende der Tabellen jedesmal die Methode angegeben ist, die gegenwärtig als die schnellste und dabei zuverlässigste gilt. Diese gelangt auch zur praktischen Vorführung. Es werden bestimmt:

Silicium: als SiO_2 nach Lösen der Probe in Säure. Dauer: 45 Minuten³⁾.

Kobalt: Cyanometrische Titration in weinsäurehaltiger ammoniakalischer Lösung in 10–15 Minuten⁴⁾.

Nickel: In 10 Minuten ausführbar ist die cyanometrische Titration in citronensäurehaltiger ammoniakalischer Lösung⁵⁾.

Kupfer: Jodometrische Bestimmung nach Fällung als Sulfid. Dauer: 1 Stunde⁶⁾.

Phosphor: 2 Methoden. Dauer: je 30 Minuten.

1. Fällung als Molybdat und Volumenbestimmung des Niederschlages nach Schleudern⁷⁾.

2. Fällung als Molybdat und acidimetrische Bestimmung durch Lösen des Molybdats in Natronlauge und zurücktitrieren mit Säure⁸⁾.

Mangan: Durch Titration mit arseniger Säure nach Oxydation in Gegenwart von Silbernitrat mit Ammoniumpersulfat zu Permangansäure. Dauer: 10 Minuten⁹⁾.

Arsen: Titration mit Kaliumbromat und Methylorange nach Trennung durch Destillation mit Kaliumbromid und Hydrazinsulfat. Dauer: 3 Stunden¹⁰⁾.

Stickstoff: Lösen der Probe in verdünnter Säure, Abdestillieren des gebildeten Ammoniaks aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung und Bestimmung des Ammoniaks, entweder kolorimetrisch mit Neßlers Reagens, oder durch Titration. Dauer: 3 Stunden¹¹⁾.

Kohlenstoff und Schwefel:

Für die gemeinsame Bestimmung beider Elemente in einer Probe dient eine von Holthaus¹²⁾ angegebene Apparatur, die die Ausführung in 8 Minuten gestattet. Die Stahlspäne werden im Sauerstoffstrom bei 1050° im Schiffchen in einem Porzellanrohr (Silitstabofen) verbrannt, und die Gase durch eine zusammenverblasene Apparatur geleitet, in der sie zuerst 2%iges Wasserstoffsuperoxyd, darauf $\frac{1}{20}$ -normale

³⁾ Vgl. A. Kropf, Lab.-Buch für den Eisenhütten- und Stahlwerkschemiker, 2. Aufl. 1925, S. 65 ff. (W. Knapp, Halle).

⁴⁾ Samter, Analyt. Schnellmethoden, 2. Aufl. 1923, S. 94 (W. Knapp, Halle).

⁵⁾ Vgl. A. Kropf, Lab.-Buch für den Eisenhütten- und Stahlwerkschemiker, 2. Aufl. 1925, S. 80, vorletzter Absatz (W. Knapp, Halle).

⁶⁾ Vgl. Samter, Analyt. Schnellmethoden, 2. Aufl. 1923, S. 102.

⁷⁾ Vgl. Samter, ebenda, S. 126, Punkt 3.

⁸⁾ Vgl. Samter, ebenda, S. 125, Abs. B.

⁹⁾ Vgl. Samter, ebenda, S. 112, Punkt 3.

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. 41, 793 [1917]; Ztschr. analyt. Chem. 32, 415 [1893].

¹¹⁾ A. Kropf, Lab.-Buch für den Eisenhütten- u. Stahlwerkschemiker, 2. Aufl. 1925, S. 78. — Samter, Analyt. Schnellmethoden, 2. Aufl. 1923, S. 34.

¹²⁾ Stahl u. Eisen 44, 1514–19 [1924]. — Chem. Ztrbl. 1925 I, 1511.

¹⁾ Korrosion u. Metallschutz 2, 183/87 [1926].

²⁾ Cushman u. Gardner, The corrosion and preservation of iron and steel, McGraw-Hill Book Co., New York 1910, 51; ferner Liebreich, Rost u. Rostschutz 20, 8 ff. [1914] (Vieweg, Braunschweig).

Natronlauge durchstreichen. Durch sinnreiche Anordnung von in $\frac{1}{200}$ ccm eingeteilte Büretten kann in der Wasserstoffsuperoxydlösung nach Alkalischemachen mit $\frac{1}{20}$ -normaler Natronlauge in der Apparatur die gebildete Schwefelsäure und in der anderen Vorlage die von der Natronlauge absorbierte Kohlensäure titrimetrisch bestimmt werden. Sogar die Ausspülung der Vorlagen mit destilliertem Wasser wird vollzogen, ohne die Apparatur auseinanderzunehmen.

Zur Kohlenstoffbestimmung auf volumetrischem Wege dient eine gleichfalls sehr einfache, von D. Wennmann konstruierte und noch nicht publizierte Apparatur. Stahl wird im Sauerstoffstrom verbrannt, und das durchgeleitete und aufgefangene Gasvolumen vor und nach Absorption der Kohlensäure gemessen.

Sauerstoff und okkludierte Gase:

Bestimmung entweder nach dem Wasserstoffverfahren von Oberhoffer und v. Keil, wobei der Sauerstoff in Wasser übergeführt und als solches gewogen wird¹³⁾, oder gasvolumetrisch nach dem Heißextraktionsverfahren von Oberhoffer¹⁴⁾. Hier wird die Stahlprobe in einem gasdichten Porzellanrohr im Hochvakuum auf 1300° erhitzt, die Gase werden durch eine Diffusionspumpe herausgesaugt und durch eine Quecksilbertropfpumpe gesammelt. In einer kleinen Gasbürette können Kohlensäure — der Sauerstoff geht durch den im Stahl vorhandenen Kohlenstoff in CO₂ über — Wasserstoff und Stickstoff bestimmt werden¹⁵⁾.

Für Bestimmungen, bei denen schwer schmelzbare Proben auf 1800° erhitzt werden sollen, dient ein neuartiger Hochfrequenzofen (Lorenz, Tempelhof) mit 8000 Perioden bei 140 Volt. Ein wasserdurchflossenes, zu einer Spirale aufgewickelter Stromleitungsrohr umgibt eine Quarzröhre, in der ein Graphittiegel zur Aufnahme der Stahlprobe dient, die durch eine Zuführungsvorrichtung eingeworfen werden kann, ohne die Apparatur öffnen zu müssen¹⁶⁾.

In der Abteilung: Chemische Analyse der Nichteisenmetalle E 36 interessieren besonders folgende Verfahren:

Schnellanalyse von Messing nach

St. v. Bogdandy und M. Polanyi¹⁷⁾:

Die Trennung von Kupfer, Blei und Zink beruht auf der verschiedenen Flüchtigkeit dieser Elemente im Hochvakuum. Die Messingprobe von 0,5 g wird in ein kleines Quarzglasrohr, das von einem längeren umgeben ist, gefüllt und darauf auf $\frac{1}{10}$ mm Quecksilber evakuiert. Sobald ein auf 1190° vorgeheizter, kleiner elektrischer Ofen über das Rohrende geschoben wird, verdampfen Zink und Blei innerhalb weniger Minuten

¹³⁾ Oberhoffer, Stahl u. Eisen 38, 105 [1918]. — Oberhoffer u. v. Keil, ebenda 40, 812 [1920]; 41, 1449 [1921]; 45, 1341 [1925].

¹⁴⁾ Oberhoffer u. Beutell, Stahl u. Eisen 39, 1584 [1919]. — Oberhoffer u. Piwowsky ebenda 42, 801 [1922]. — Oberhoffer, Piwowsky, Pfeiffer-Schießl u. Stein, ebenda 44, 113 [1924]. — Oberhoffer, ebenda 45, 1341 [1925].

¹⁵⁾ Abbildungen der Apparaturen befinden sich in der Preisliste 14a (Neue Apparate für Eisenuntersuchung) der Firma Cornelius Heinz, Aachen, Vincenzstr. 15.

¹⁶⁾ Wever u. Fischer, Über Bau und Wirkung von Hochfrequenzinduktionsöfen, Mitt. d. Kaiser Wilhelm-Instituts f. Eisenforschung, Düsseldorf, 8, 149—70 [1926]. — Stahl u. Eisen 46, 533—36 [1926].

¹⁷⁾ Ztschr. Metallkunde 19, 164—165.

und setzten sich als Ring oberhalb des Ofens im Innern des äußeren Röhrchens an. Danach wird das Rohrende aus dem Ofen gezogen, und das innere Quarzröhrchen mit dem Kupfer kann zurückgewogen werden. Will man noch Blei und Zink trennen, so erhitzt man das Röhrchen mit dem Blei-Zink-Anflug im Hochvakuum auf 650°, bis alles Zink verflüchtigt ist. Dauer einer Analyse etwa 6 Minuten. Bei zwei Mann Bedienung lassen sich so täglich 100—120 Analysen ausführen.

Die Analyse von alkali- bes. auch lithiumhaltigen Leichtmetalllegierungen, wie Skleronmetall, wird nach den Angaben von Schürmann und Böhm ausgeführt, wobei die Ausfällung des Aluminiums als Aluminiumchlorid durch Einleiten von Salzsäuregas besonders hervorgehoben sei¹⁸⁾.

Von den zahlreich vorgeführten elektrolytischen Trennungsv erfahren sei die Nickelanalyse mit passivierter Eisenanode¹⁹⁾, die Elektrolyse mit elektromagnetischer Rührung nach Frary²⁰⁾ und die unveröffentlichte Blei-Kupfertrennung nach Böttger und Töpelmann erwähnt. Es gelingt, in salpetersaurer Lösung mit stehender Platinnetzanode und rotierender Perkinkathode in Gegenwart von freier Salpetersäure Blei und Kupfer zu trennen, wenn man gegen Ende der Elektrolyse durch Zusatz von Natriumacetat abstopft. Für die Umrechnung des 2 Stunden bei 260° getrockneten Bleisuperoxyds in Blei gilt ein empirischer Faktor, der 3—4 pro mille höher ist als der stöchiometrische.

Ein Verfahren der gleichen Autoren zur elektrolytischen Trennung von Eisen, Aluminium und Titan in schwefelsaurer Lösung gestattet, Eisen mit Hilfe einer Quecksilberkathode abzuscheiden. Das Eisen geht in das Quecksilber, während Aluminium und Titan in Lösung bleiben.

Eine Sonderabteilung zeigt die in den letzten Jahren erfolgte Weiterausbildung der quantitativen Spektralanalyse der Metalle. Die Funkenspektren der Metalllegierungen werden photographiert, und durch Vergleich mit den Photogrammen von Metallen mit bekanntem Gehalt lassen sich genaue Schlüsse ziehen, da bei abnehmendem Gehalt des betreffenden Metalls gewisse Spektrallinien schwächer werden, um schließlich ganz auszufallen. Besonders interessiert eine Vorrichtung von Boas, durch Veränderung der Induktion die sonst im Photogramm mit enthaltenen Spektrallinien der Luft auszuschalten.

Dem gleichen Zweck wie die optischen dienen die Röntgenspektrographen mit photographischer Auswertung der erhaltenen Linien. Der Vorteil letzterer Methode vor der ersteren ist der, daß die Röntgenspektren viel weniger Linien als die optischen enthalten, infolgedessen die Auswertung erleichtert ist, und daß hier auch die Spektren der seltenen Erden genau unterschieden werden können. Bei Verwendung von Vakuumspektrographen ist es auch möglich, die weichere Strahlung, die sonst durch die Luft und das dünne Metallfenster vernichtet wird, zu erfassen.

Zum Schluß sei noch auf die Apparate zur elektro-metrischen Titration und zahlreiche neue Waagen hingewiesen:

Wesentliche Vorteile scheint auch ein neuer, von der Reichsbahnversuchsanstalt Göttingen ausgebildeter

¹⁸⁾ Schürmann u. Böhm, Chem.-Ztg. 48, 97—98 [1924]; 50, 709—10 [1926]; 51, 677 u. 698 [1927].

¹⁹⁾ A. Thiel, Ztschr. Elektrochem. 14, 201 [1908].

²⁰⁾ Ztschr. Elektrochem. 13, 308 [1907]. — Ztschr. angew. Chem. 20, 1897 [1907]. — Fischer-Schleicher, Elektroanalytische Schnellmethoden, 2. Aufl. 1926, S. 88.

Zähigkeitsprüfer²¹⁾ für Schmieröle zu bieten, der die Ungenauigkeiten anderer Konstruktionen, die auf die Schwierigkeit der Konstanthaltung der Ausflußhöhe zurückzuführen sind, ausschaltet. Bei der neuen Kon-

²¹⁾ Dr. A. Albrecht u. Wolff, Göttingen, Ein neuer Zähigkeitsprüfer (Viskosimeter), Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71. 1299 [1927].

struktion schwingt ein Pendel mit seinem oberen Teil in der zu untersuchenden Flüssigkeit, und durch einen am Pendel befindlichen Spiegel wird ein Lichtstrahl auf ein Filmband übertragen. Es werden so Schwingungskurven erhalten, die direkt auswertbar sind, und die eine genaue Vergleichung verschiedener Stoffe gestatten. Die Ingangsetzung des Pendels erfolgt elektromagnetisch. [A. 124.]

Versamlungsberichte.

25-Jahr-Feier des Pharmazeutischen Instituts der Universität Berlin

am 27. Oktober 1927.

Die Schüler und Freunde des bisherigen Direktors des Pharmazeutischen Institutes, H. Thoms, haben eine „Thoms-Plakette“ gestiftet, die im Treppenhaus des Institutes angebracht ist. Privatdozent Dr. Dieterle gab die Plakette bei der Enthüllung in die Obhut des neuen Direktors, Prof. Mannich, der sie mit den Worten übernahm: „Wie das Erz der Plakette mit den Mauern dieses Hauses auf immer verschmolzen ist, so soll auch in unseren Herzen der Jubilar, der Gründer und Vater des Institutes mit seinem Werke untrennbar verbunden bleiben. Die junge Generation wird mit Ehrfurcht und Dankbarkeit zu ihm aufsehen. Der Geist des Gründers soll weiter in diesem Hause walten und Hohes und Gutes wirken.“ Geh. Rat Thoms sprach seinen Dank für die Ehrung aus, und man begab sich dann in das Institut, wo Beethovens „Die Himmel rühmen des Ewigen Ehre“ die weitere Feier einleitete.

Geh. Rat Thoms wies in seiner Begrüßungsansprache darauf hin, daß Freunde und frühere Angehörige des Institutes den Wunsch geäußert hatten, den Tag zu feiern, an dem vor 25 Jahren das Institut eröffnet wurde. Der Redner gab dann einen Überblick über die wissenschaftlichen Entdeckungen der letzten Jahrzehnte, welche die Pharmazie befruchtet haben. Der Anteil des Pharmazeutischen Institutes der Universität Berlin ist in den 13 Bänden der Institutsberichte niedergelegt. Außerdem ist es Aufgabe des Institutes, durch den Unterricht im Interesse des Apothekerstandes und damit der Allgemeinheit zu wirken, und ferner die Pharmazeuten in den Stand zu setzen, die Arzneimittel auf ihren Wert zu prüfen.

Welch bedeutsame Rolle das Institut seit seinem Bestehen gespielt hat, fand seinen Ausdruck darin, daß aus Deutschland sowohl wie aus dem Auslande bedeutende Männer in großer Zahl zur Feier erschienen waren. Als erster dieser Ehrengäste sprach Ministerialrat Dr. Breuer namens der Preußischen Unterrichtsverwaltung. Er gab einen Überblick über die didaktische Entwicklung der Pharmazie in Berlin. Vor Gründung der Universität Berlin unterrichtete Klaproth die Apotheker, nach ihm Rose und Sonnenschein in Privatlaboratorien. Seit 1872 plante man eine eigene pharmazeutische Lehrstätte. 1896 wurde eine solche durch Thoms eröffnet. 1900 begann der Bau des jetzigen Institutes, heute vor 25 Jahren fand die Eröffnung statt. Fast 10 000 Studierende haben hier ihre Ausbildung erhalten. Der Redner sprach dem Direktor des Institutes den besonderen Dank der Unterrichtsverwaltung aus.

Ministerialdirektor Dr. Krohne, der Leiter der Preußischen Medizinalverwaltung, würdigte im Namen des Preußischen Ministeriums für Volkswohlfahrt die Verdienste von Thoms um die Fortschritte in der Versorgung der Bevölkerung mit guten Medikamenten; der Redner dankte ferner dem Jubilar für das, was er in der Medizinalverwaltung, im Apothekerrat, in der Kommission für pharmazeutische Angelegenheiten, im preußischen Landesgesundheitsrat und in der Prüfungskommission geleistet habe. Die große Zahl tüchtiger Männer, die aus dem Institut hervorgegangen seien, sprechen für dessen Bedeutung.

Dr. Kerp, Direktor im Reichsgesundheitsamt, gedachte dankbar des langjährigen Zusammenarbeitens mit Thoms, dem Mitgliede des Reichsgesundheitsrates, bei der Neuabfassung des Deutschen Arzneibuches, der Arzneitaxe, der Bestimmungen über Geheimmittel, des Arzneipflanzen-Merkblattes und im Kriegsausschuß für Öle und Fette. Unausgesetzt sei Thoms bemüht gewesen, die Ausbildung der Pharmazeuten zu erweitern und zu vertiefen, so daß der Apotheker imstande sei, die neuen Probleme der Pharmazie zu verstehen und zu beherrschen.

Ministerialrat Dr. Devin überbrachte den Glückwunsch der Sanitätsinspektion des Reichswehrministeriums.

Se. Magnifizenz Prof. Dr. Norden, Rektor der Universität Berlin, führte aus, jede schöne neue Entdeckung sei ein Pharmakon pro salute rei publicae. Die Vollkommenheit des Institutes habe er daraus ersehen, daß der neue Direktor Prof. Mannich, ihm bei seinem Antrittsbesuche die Frage nach zu stellenden baulichen und sonstigen Anträgen zur Verbesserung des Institutes verneint habe, was ihm, dem Rektor, in seiner amtlichen Tätigkeit noch nicht vorgekommen sei.

Prof. Dr. Küster sprach für die Pharmazeutische Gesellschaft Stuttgart und die dortige Technische Hochschule, welche als Gratulantinnen auftreten dürfe, weil sie seit 85 Jahren Pharmazeuten ausbilde.

Prof. Dr. Tschirch aus Bern überreichte Herrn Thoms die goldene Medaille der Flückiger-Stiftung mit der Inschrift: Scientia non unius populi, sed orbis terrarum. Die Verleihung erfolge vor allem wegen Thoms großen Verdienstes, das darin bestehe, daß er als Gründer und Leiter der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft das wissenschaftliche Interesse der Apotheker neu belebt und die Pharmazie zu hohen Ehren gebracht habe. Er habe seine Arbeitsstätte nicht Institut für angewandte Chemie genannt, sondern sei auch dadurch für die Pharmazie eingetreten, daß er sich stets als Pharmazeuten bekannt habe.

Prof. van Itallie aus Leyden, Präsident des Internationalen Apothekerbundes, brachte im Namen des Holländischen Apothekervereins rühmend zum Ausdruck, daß Thoms als erster Deutscher nach dem Krieg die Fühlung mit den auswärtigen Kollegen wieder aufgenommen habe.

Dr. Firbas, Ehrenpräsident der Österreichischen Pharmazeutischen Gesellschaft, überreichte Herrn Thoms das Diplom der Ehrenmitgliedschaft.

Es sprachen weiter: Dr. Heger aus Wien als Präsident der Zentrale der Zeitungsunternehmer, der auch die pharmazeutische Fachpresse angehört; Herr Guldström, der als Vertreter der schwedischen Pharmazie eine Adresse überreichte. Der Däne Madsen, Prof. Fischer aus Odessa, Prof. Damborg aus Athen und der Bulgare Todoroff begrüßten den Jubilar im Auftrage der Pharmazeuten ihrer Länder.

Dr. Salzmann überreichte eine Adresse im Auftrage des Deutschen Apotheker-Vereins, der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft und der Gaue Groß-Berlin.

Der Verband Deutscher Apotheker und die Internationale Union angestellter Apotheker ernannten Herrn Thoms zum Ehrenmitglied und erklärten durch den Reichsfachgruppenleiter, Herrn Peiser, im Institut auf 12 Semester die Kosten für zwei Arbeitsplätze für bedürftige Studierende, die vom Direktor zu benennen seien, zu übernehmen.

Für die Deutsche Chemische Gesellschaft sprach Prof. Dr. Hahn.