

Die angewandte Elektrochemie in Deutschland

G. Pistor zum 70. Geburtstag

Der Aufbau der wissenschaftlichen Elektrochemie konnte erst erfolgen, als mit Hilfe der Voltaschen Säule im Jahre 1800 die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Elektrolyte studiert werden konnte, ihr Aufschwung und vor allem ihre technische Anwendung wurden erst möglich, als *Werner v. Siemens*, der vor 100 Jahren das erste Patent über galvanische Versilberung und Vergoldung anmeldete, 1866 durch die Entdeckung des dynamoelektrischen Prinzips eine technische und wirtschaftliche Stromquelle zur Durchführung von Elektrolysen im Großbetrieb schuf und damit die Entwicklung der deutschen und gesamten übrigen technischen Elektrochemie in ungeahntem Maße befruchtete. Bezeichnenderweise fanden die ersten großen Dynamomaschinen Anwendung zur elektrolytischen Metallabscheidung, so z. B. in der Norddeutschen Affinerie 1875 zur Gewinnung von Kupfer und Gold.

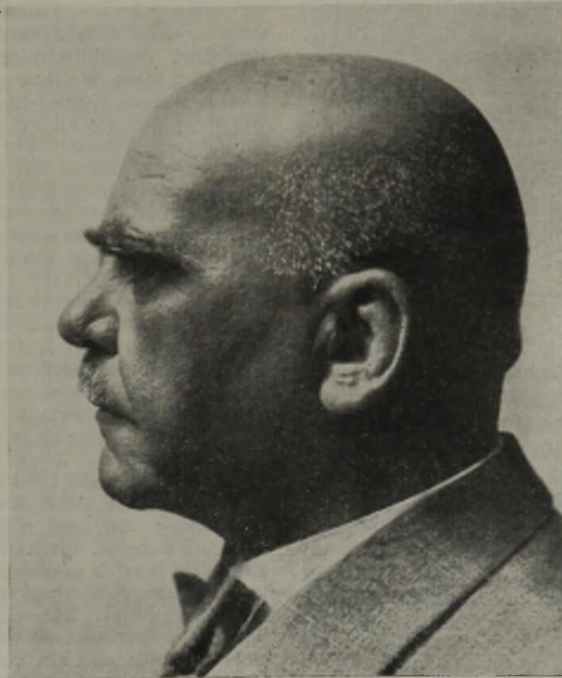
Seitdem hat die technische Elektrochemie in Deutschland einen außerordentlichen Aufschwung genommen¹⁾, dessen industrielle Entwicklung der auf diesem Gebiet so glücklichen Synthese zwischen Forschung und Technik, dem zielbewußten Anpacken und der tatkräftigen organisatorischen Ausführung durch leitende Persönlichkeiten zu danken ist.

Zu den hervorragendsten Gestaltern dieser Entwicklung zählt Dr. *Gustav Pistor*, der am 13. Juli 1942 seinen 70. Geburtstag feierte. Wenn man sich heute vergegenwärtigt, welchen Verlauf die Kriegführung ohne die qualitativ hochwertigen und in größten Mengen verfügbaren Leichtmetalle nehmen würde, so genügt zur Kennzeichnung dieses Pioniers der deutschen angewandten Elektrochemie allein der Hinweis auf die vielleicht weiten Kreisen unbekanntes Tatsache, daß *Gustav Pistor* im Weltkriege der Schöpfer der deutschen Aluminium-Industrie war, daß unter seiner maßgeblichen Leitung damals neben anderen Fabriken das Lautawerk entstand, und daß nach dem Weltkrieg die Entwicklung des deutschen Werkstoffs Magnesium und seiner Legierungen zu einem großen Teil sein Verdienst war.

Gustav Pistor wurde in Elberfeld geboren und studierte in Freiburg, Straßburg und Berlin. Nach seiner Promotion 1894 betätigte er sich als Assistent bei *Landolt* und trat 1895 als Chemiker in die damalige Fabrik Griesheim-Elektron ein, als die technische Elektrochemie noch in ihrer ersten Entwicklung stand. Diese Tatsache und die Anleitung durch seinen Lehrmeister *Ignaz Stroof*, der kurz vorher die inzwischen in den Großbetrieb eingeführte „Griesheim-Zelle“ zur elektrolytischen Zerlegung von Alkalichlorid-Lösungen durchgebildet hatte, waren bestimmend für die Richtung der weiteren beruflichen Laufbahn *Pistors*. Man erkannte bald seine besondere Begabung und Tatkraft und gab ihm durch frühzeitige Berufung an leitende Stellen die Möglichkeit, seine Fähig-

keiten für den Ausbau der technischen Elektrochemie voll einzusetzen. Er hat die Erwartungen in vollstem Maße erfüllt und sich auf seinen Hauptarbeitsgebieten der Chloralkali- und Chlorat-Elektrolyse, der schmelzflußelektrolytischen Aluminium- und Magnesium-Gewinnung bzw. der Schaffung hochwertiger Leichtmetallegerierungen sowie der elektrothermischen Phosphor-Darstellung unvergängliche Verdienste um die angewandte Elektrochemie Deutschlands erworben. Dr. *Pistor*, der 1912 in den Vorstand der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron

eintrat und dann in den Vorstand der I. G. Farbenindustrie A.-G. übernommen wurde, deren Aufsichtsrat er heute noch angehört, leitete seit 1931 die gesamte Betriebsgemeinschaft Mitteldeutschland, die er durch seine schöpferische Organisationskraft zu hoher Blüte brachte. Nach 43jähriger Tätigkeit trat er 1938 in den Ruhestand. Im jetzigen Kriege hat er sich erneut seiner alten Arbeitsstätte zur Verfügung gestellt, um in ungebrochener Tatkraft mit der ihm eigenen Frische Sonderprobleme zu bearbeiten.



Die Elektrometallurgie hat sich durch die Zwangslage der Weltkriegsjahre in Deutschland außerordentlich entwickelt. In besonderem Maße gilt das von den Verfahren der Schmelzflußelektrolyse. Bei Ausbruch des Weltkrieges betrug die Produktion an Aluminium in der einzigen in Rheinfelden bestehenden Anlage, die der Aluminium-Industrie A.-G. Neuhäusen gehörte, ganze 800 Jahrestonnen. Der dann sprunghaft anwachsende Aluminium-Bedarf zwang, große Neuanlagen beschleunigt zu errichten. Bereits 1915 wurde in Berlin-Rummelsburg auf der Energiegrundlage der Berliner Straßenbahnkraftwerke die erste Aluminium-Fabrik mit einer Monaterzeugung von 300—400 t in Betrieb genommen; ihr schneller Aufbau unter der Führung *Pistors* wurde erst dadurch ermöglicht, daß er schon seit 1905 mit einem Stab bewährter Mitarbeiter umfangreiche Untersuchungen in großtechnischem Maßstab sowohl über die Aluminium-Elektrolyse als solche als auch über die zweckmäßigste Rohstoffherstellung durchgeführt hatte. Unter seiner Leitung entstanden dann weitere Werke in Bitterfeld und Horrem (1916) und schließlich als ganz besondere Kriegsleistung nach der Gründung der Vereinigten Aluminiumwerke A.-G. das Lautawerk mit einer eigenen Tonerdefabrik. Daß man unermüdet Schwierigkeiten und Fehlschläge beseitigte und die Verfahren weiter durchbildete und konstruktiv verbesserte, befruchtete auch die Ergebnisse der anschließend und in späteren Jahren von anderer Seite erbauten Großanlagen. Der deutsche Gelehrte *Bunsen* stellte 1854 zum ersten Male gleichzeitig mit *St. Claire Deville* Aluminium im Schmelzfluß her. Der deutsche Wissenschaftler und technische Pionier *Pistor* schuf ein halbes Jahrhundert später die größten Herstellungsstätten dieses wichtigsten Leichtmetalls, und wenn wiederum wenig mehr als zwanzig Jahre später Deutschland die Aluminium-Produktion vervielfachen und sich an die erste Stelle in der Weltproduktion heraufarbeiten konnte, so ist an diesem stolzen Erfolg vor allem *Pistor* beteiligt.

Ganz das gleiche gilt für die Gewinnung von Magnesium im Schmelzfluß und die Schaffung hochwertiger Magnesium-Legierungen. In Deutschland ist nach 1880 in Hemelingen

¹⁾ Im folgenden seien einige zusammenfassende Abhandlungen der letzten Jahre angeführt: *G. Eger*, Metall u. Erz 28, 413 [1931]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38, 942 [1932]; *H. Wohlwill*, Metall u. Erz 29, 1 [1932]; *A. Dederer*, Aluminium 17, 127 [1935]; *G. Grube*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 403 [1935]; Angew. Chem. 48, 387 [1935]; *Grothe*, Metall u. Erz 32, 33 [1935]; *G. Eger*, ebenda 32, 52 [1935]; 34, 421 [1937]; *G. Masing*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 320 [1936]; *K. Illig*, Siemens Veröff. Gebiet Elektrochemie 1937, 1; *J. Baisoh*, ebenda 1937, 40; *R. Weiner*, Chemiker-Ztg. 61, 313 [1937]; *H. Fischer*, diese Ztschr. 10, 284 [1937]; *F. Müller*, Angew. Chem. 51, 221 [1938]; s. ferner: *V. Engelhardt*: Handbuch der techn. Elektrochemie, Leipzig 1931—1934; *R. Müller*: Allg. u. techn. Elektrometallurgie, Wien 1932; Allg. u. techn. Elektrochemie nichtmetall. Stoffe, Wien 1937.

und ab 1896 in Bitterfeld Magnesium in unbedeutenden Mengen durch Schmelzflußelektrolyse hergestellt worden. Die Magnesium-Industrie konnte ihren großen Aufschwung jedoch erst erleben, als die hochmagnesiumhaltigen Legierungen geschaffen und zu hochwertigen Gebrauchs- und Konstruktionsmaterialien durchgebildet worden waren. In jahrelanger mühsamer und unermüdlicher Arbeit hat hier *Pistor* außerordentliche Erfolge errungen. Er konnte erstmalig 1909 auf der Luftfahrtausstellung in Frankfurt a. M. sein „Elektronmetall“ vorführen, das zum Sammelbegriff für eine Reihe von Magnesium-Legierungen mit 90% und darüber Mg mit Al, Zn, Mn und einigen anderen Metallen geworden und heute als Konstruktionsmaterial aus der Luftfahrt, Automobil- und sonstigen Fahrzeugindustrie nicht mehr wegzudenken ist. *Pistor* selbst hat die ersten und später einsetzenden Schwierigkeiten bei der Herstellung, Bearbeitung und Verwendung der Magnesium-Legierungen fesselnd geschildert²⁾. Die dabei gewonnenen Erfahrungen wirkten sich fruchtbar auch bei der Durchbildung anderer Leichtmetallegerierungen, wie z. B. der Magnalium- und Hydronalium-Legierungen, aus.

Die vielen neuen Verwendungsgebiete ließen den Bedarf sprunghaft ansteigen, so daß die Magnesium-Gewinnungsanlagen unter ständigen Verbesserungen stark erweitert wurden. So ging man bald dazu über, die großen anfallenden Chlor-Mengen zusammen mit Kohlenoxyd auf Magnesiumoxyd — unter Verwendung von Magnesit oder Dolomit als Rohmaterial — einwirken zu lassen, wobei man unmittelbar wasserfreies geschmolzenes Magnesiumchlorid für neue Elektrolysen erhält. Über die Produktionszahlen der deutschen Magnesium-Industrie sind natürlich keine Angaben möglich, jedenfalls beträgt die Erzeugung ein Vielfaches der bereits 1935 in der Gegend von mehreren tausend Jahrestonnen liegenden, und auch hier besitzt Deutschland eine unbedingt führende Stellung, die zum größten Teil *Pistor*s Tatkraft zu verdanken ist. Die weitere Erforschung neuer Mg-Legierungen, insbes. aus höchstrefinierten Bestandteilen, wird zweifellos noch viele Erfolge zeitigen.

Gegenüber diesen beiden Großverfahren der Aluminium- und Magnesium-Schmelzflußelektrolyse spielen ihrem Umfang nach von den übrigen auf diesem Wege gewonnenen Metallen nur noch das Natrium eine größere, daneben Cer-Mischmetall, Lithium, Calcium und Beryllium nur eine verhältnismäßig unbedeutende Rolle. Von den erwähnten Metallen hat Beryllium als Legierungszusatz, z. B. zu Kupfer, für Sonderzwecke eine gewisse Bedeutung erlangt, ebenso wie man Calcium und Lithium für Legierungszwecke erzeugt. Bei der Herstellung von Natrium sind die konstruktiven Schwierigkeiten der Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz (mit entsprechenden Zusätzen) überwunden, andererseits liegen gerade in Deutschland gute Betriebsverfahren mit den älteren Ätznatron-Zellen vor.

Im Zusammenhang mit den Verfahren der Schmelzflußelektrolyse pflegt man die elektrothermischen Verfahren zu betrachten, obwohl diese ja nicht elektrochemisch im eigentlichen Sinn arbeiten, weil sie sich nicht der zerlegenden, sondern nur der thermischen Wirkung des Stromes zur Erzielung der benötigten Reaktionstemperaturen bedienen. Hier kann man sich mit dem Hinweis begnügen, daß in Deutschland einige elektrothermische Prozesse zu den allergrößten Energieverbrauchern gehören, wie vor allem die Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid (und Kalkstickstoff). Wiederum ist es *Pistor*, der die elektrothermische Phosphor-Gewinnung auf den heutigen Stand ihrer technischen Großentwicklung gebracht hat. Sie nahm schon 1936 etwa 200 Mio. kWh auf und ist für unsere Düngemittelwirtschaft gleichzeitig auch deshalb von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung geworden, weil große Mengen Schwefelsäure frei geworden sind, die seinerzeit aus dem devisa-belasteten Pyrit gewonnen und zum normalen Calciumphosphat-Aufschluß gebraucht wurden. Von anderen elektrothermischen Großverfahren ist die Herstellung von Ferrosilicium und anderen Legierungen, Carborundum (Siliciumcarbid), Korund und künstlichem Graphit in Deutschland ständig weiter verbessert und in ihrer Durchführung wirtschaftlicher gestaltet worden. Zu den neuesten technisch recht interessanten Anwendungen der Elektrothermie gehört auch die thermische Reduktion des Magnesiums aus MgO bei Temperaturen von 2200°³⁾. Der Wettstreit mit diesem Verfahren gibt der elektrolytischen Magnesium-Herstellung neuen Antrieb zu Verbesserungsmöglichkeiten.

In der wäßrigen Elektrolyse sind die Hauptgebiete der angewandten Elektrochemie die Galvanotechnik, die Elektrometallurgie und die Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe.

In der Galvanotechnik sind in scharfem Wettbewerb mit dem Ausland in Deutschland wesentliche Fortschritte erzielt worden⁴⁾. Hier ist vor allem die Durchführung der Hartverchromung, die Abscheidung von glänzenden Metallüberzügen, die Verbesserung der Zink-Abscheidung und anderer Gebrauchsmetalle zu erwähnen. Für die Oberflächenveredlung und Metalleinsparung haben sich hier in den letzten Jahren äußerst wertvolle Ergebnisse erzielen lassen. Eine ganze Reihe von Problemen befindet sich noch im Anfangsstadium der Bearbeitung, wie z. B. die kontrollierte Abscheidung von Legierungen und seltenen Metallen, die Metallabscheidung aus nichtwäßrigen Lösungen, die Galvanisierung von neuen Austauschwerkstoffen und nichtmetallischen Werkstoffen usw. Ein Gebiet von großer Bedeutung ist der anodische Schutz von Aluminium und seinen Legierungen („Eloxal“ u. ä. Verfahren⁵⁾), auf dem Deutschland eine führende Stellung erlangt hat. Auch für andere Metalle werden in letzter Zeit die Möglichkeiten der oxydischen Schutzüberzüge stark bearbeitet.

Auch die Elektrometallurgie wäßriger Lösungen hat sich in Deutschland stark entwickelt. Im vorigen Jahr feierte die Norddeutsche Affinerie in Hamburg, die seit 1876 Kupfer — im ersten Jahr 200 Jahrestonnen — raffinierte und in dieser Zeit auch bereits die erste Gold-Raffination durchführte, ihr 75jähriges Bestehen. Die Entwicklung dieses Betriebes und sein Ausbau im und nach dem Weltkrieg, in welchem diese Anlage die einzige leistungsfähige Kupfer-Elektrolyse war, sind kürzlich anschaulich von *Schopper*⁶⁾ geschildert worden. Inzwischen wurde vor 12 Jahren in Harburg-Wilhelmsburg eine moderne Kupfer-Elektrolyse mit einer ursprünglichen inzwischen erweiterten Tagesproduktion von 50 t Cu von Siemens & Halske errichtet⁷⁾, die mit ihren 220 Bädern von je 10000 A in ihren Betriebsergebnissen jeden Vergleich mit den modernen amerikanischen Raffinerien aushält. Im rohstoffarmen Deutschland spielen natürlich sowohl die Raffination als auch die unmittelbare elektrolytische Gewinnung des Kupfers aus den Erzen quantitativ bei weitem nicht die Rolle wie im kupferreichen Amerika, andererseits hat gerade unserer Lage halber auch bei der Aufarbeitung von Altkupfer, armen Kupfererzen, Legierungsabfällen, Haldenrückständen und bei der Entkupferung von Beiz- und anderen Laugen die Intensivierung solcher Verfahren große Fortschritte gemacht.

Für Deutschland von größter Bedeutung geworden ist die elektrolytische Zink-Gewinnung unmittelbar aus den Erzen. Seit Ende 1934 ist eine mit einer Jahreskapazität von damals 60000 t Zink anlaufende Elektrolyse in der Zinkhütte Magdeburg, die von oberschlesischer flotierter Zinkblende als Rohstoff ausgeht, durch die Bergwerksgesellschaft G. von Giesches Erben in Betrieb genommen worden⁸⁾. Die Zinkblende mit 61% Zn wird abgeröstet und das entstehende Zinkoxyd mit Schwefelsäure ausgelaugt. Die erhaltene und gereinigte Zinksulfat-Lösung wird unter Verwendung unlöslicher Anoden der Elektrolyse unterworfen, wobei man ein Zink von 99,99—99,994% Reinheit erhält. Nebenbei werden große Mengen Cadmium, Kupfer, Blei, Arsen, Silber und auch Kobalt gewonnen und außerdem aus den Röstgasen in sehr großen Kontakteinheiten 80000 t 60grädiger Schwefelsäure. So ist diese Anlage — deren wissenschaftliche Grundlagen besonders sorgfältig erforscht sind und deren konstruktive Gestaltung vorbildlich durchgeführt ist — eine gerade im Hinblick auf die heutige Bedeutung des Zinks für unsere Rohstoffbilanz besonders wichtige Erzeugungstätte der angewandten Elektrochemie geworden, sie verbraucht allein etwa 150 Mio. kWh/Jahr. Übrigens ist auch hier ähnlich wie beim Magnesium ein gegenseitig befruchtender Wettstreit mit der neuerdings wesentlich verbesserten thermischen Zink-Gewinnung entstanden, wie sie z. B. in Duisburg und Oker betrieben wird.

Gegenüber den großen Erzeugungsmöglichkeiten der Kupfer- und Zink-Elektrolyse treten in Deutschland die übrigen elektrometallurgischen Verfahren (wie Blei, Zink, Nickel, Kobalt usw.) ganz in den Hintergrund, obwohl auch hier wertvolle Entwicklungsarbeit geleistet worden ist. Mit der Erweiterung unserer Rohstoffbasis erschließen sich hier noch nicht zu überschende Möglichkeiten, so z. B. auch für die elektrolytische Mangan-Abscheidung aus geringprozentigen Mangan-Erzen, Haldenrückständen usw.

Von der technischen Elektrochemie nichtmetallischer Stoffe werden in verhältnismäßig kleinem Umfang Ferricyanid, Permanganat und Chromsäure (bei der Regeneration von Chromsulfat, das bei organischen Oxydationen mit Chromsäure als deren Reduktionsprodukt anfällt) elektrolytisch erzeugt, in größerem Maßstab Wasserstoff und Persulfate (für die Gewinnung von Wasserstoffperoxyd). Bei der Wasserstoff-Darstellung geht die Entwicklung in erster Linie dahin, an Zellenspannung zu sparen, besonders durch Herabsetzung der Überspannung und

¹⁾ *G. Pistor*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 434 [1936].

²⁾ *F. Hansgirg*, Berg- u. Hüttenmänn. Mh. montan. Hochschule Leoben **82**, 109 [1934]; *W. Machu*, Metall u. Erz **32**, 565 [1935].

³⁾ Überblick s. *W. Pfanhauser*, Galvanotechnik, 8. Aufl., Leipzig 1941; s. a. *F. Müller*, Angew. Chem. **54**, 97 [1941].

⁴⁾ S. etwa *H. Fischer*, Z. Metallkunde **27**, 25 [1935]; Angew. Chem. **49**, 493 [1936].

⁵⁾ Metall u. Erz **33**, 421 [1941].

⁶⁾ *G. Eyer*, ebenda **28**, 413 [1931]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **38**, 947 [1932].

⁷⁾ *W. Häufig*, Metall u. Erz **43**, 274 [1936].

des Ohmschen Widerstands, der maßgeblich durch die Gasblasen (und durch das Diaphragma) erhöht wird. Während das Ausland in großem Umfang Elektrolyt-Wasserstoff für die Ammoniak-Synthese benutzt und dafür die Erzeugungsfähigkeit der Anlagen in den letzten 20 Jahren außerordentlich erhöht hat, verwendet die deutsche Industrie das für sie wirtschaftlichere Produkt aus dem Wassergas. Bei einer weiteren Senkung des Energieaufwandes und einer späteren Besserung des jetzigen kriegsmäßig bedingten Engpasses in der Energieversorgung werden vielleicht manche in der Entwicklung befindliche weitere Anwendungsmöglichkeiten des Elektrolyt-Wasserstoffs eine größere Bedeutung erlangen.

Die größten Herstellungskapazitäten bei der Elektrolyse nichtmetallischer Stoffe haben nach wie vor die Chloralkali- und Chlorat-Elektrolyse (1935 nach *Grube* zusammen etwa 800 Mio. kWh/Jahr). Der große Bedarf an reinem Ätznatron für Kunstseide und Zellwolle einerseits, von Chlor für organische Lösungsmittel und die zu großer Vollendung entwickelten Polyvinylchlorid-Kunststoffe andererseits, hat einen starken Ausbau der Alkali-Elektrolyse notwendig gemacht, der durch *Pistor*s Weitblick tatkräftigste Förderung erfuhr.

Neben großen und vorzüglich durchgebildeten Quecksilber-Zellen, die bekanntlich sehr reine, hochprozentige und chloridfreie Natronlauge liefern, sind noch größere *Siemens-Billiter*-Anlagen in Betrieb. Neuerdings besteht im Hinblick auf die enormen Mengen ablaufender schwefelsäurehaltiger Natriumsulfat-Lösung aus der Zellwolle- und Kunstseideindustrie ein großes Interesse für die Natriumsulfat-Elektrolyse mit dem Ziel, das Salz in Natronlauge und Schwefelsäure zu zerlegen, doch sind verschiedene Schwierigkeiten noch nicht überwunden.

Im Zusammenhang mit der Chlor-Verwendung ist es übrigens *Pistor* gelungen, einen tropfenbeständigen Chlorkalk und ein sehr hochprozentiges Calciumhypochlorit zu entwickeln.

Nach dieser unvollständigen Schilderung einiger wesentlicher Gebiete soll der kurze Streifzug durch die angewandte Elektrochemie mit dem Hinweis abgeschlossen werden, daß schließlich auch die Nutzenanwendung der Elektrochemie zur Konstruktion elektrochemischer Stromerzeuger in der Akkumulatoren- und Elementindustrie in Deutschland von jeher führend vertreten und auch auf diesem Gebiet die wissenschaftliche und technische Durchbildung in vollem Gange ist⁹⁾.

So sehen wir überall die deutsche technische Elektrochemie qualitativ und quantitativ in erfolgreicher Weiter-

entwicklung. Der auf ihre Verfahren einschließlich der elektrothermischen entfallende Energieverbrauch betrug schon vor dem Krieg wohl mehr als 5 Mia. kWh, wovon bei den rein elektrolytischen Prozessen ein sehr großer Prozentsatz durch die Aluminium-Erzeugung beansprucht wird. Auch die anderen Großverfahren, an deren Einführung und Durchbildung *Pistor* maßgebend und führend beteiligt ist, wie die Gewinnung von Magnesium und Phosphor und die Chloralkali- bzw. Chlorat-Elektrolyse, sind außerordentliche Energieverbraucher mit großen Erzeugungskapazitäten. Zu den von *Pistor* geschaffenen Großanlagen, die bei jedem Besucher einen nachhaltigen Eindruck hinterlassen, ist als letztes Werk noch das moderne und überaus zweckmäßig eingerichtete große Metalllaboratorium in Bitterfeld gekommen.

Die Technische Hochschule Dresden verlieh *Pistor* die Würde eines Dr.-Ing. E. h. und die Deutsche Bunsengesellschaft zeichnete ihn in Anerkennung seiner Verdienste um die Herstellung und Verwendung der Leichtmetalle 1936 mit der Bunsen-Denk Münze aus. Er hat den Dank für diese Ehrung in einem Vortrag abgeboten²⁾, in dem er bezeichnenderweise unter Nennung jedes einzelnen seiner Mitarbeiter einen anschaulichen Überblick über seine Lebensarbeit gibt. Besonders betont er am Schluß dieses Rückblicks die für alle technischen Fortschritte grundlegende Notwendigkeit einer gediegenen Ausbildung unserer jungen Chemiker und einer systematischen Grundlagenforschung. Wie gerade die technische Elektrochemie ein besonderes Schulbeispiel für den Wert einer engen Zusammenarbeit von Forschung und industrieller Auswertung ist, so ist der Pionier dieses Gebietes Dr. *Pistor* ein hervorragender Exponent für die Bedeutung und den Erfolg einer solchen Zusammenarbeit.

So kann die deutsche angewandte Elektrochemie zum 70. Geburtstag ihres Jubilars, der sich auch als Mensch im Betrieb vom einfachsten Arbeiter bis zum leitenden wissenschaftlichen, technischen und kaufmännischen Mitarbeiter wegen seiner jugendlichen Frische, seines kameradschaftlichen Wesens, seiner unermüdlichen Fürsorge für die Gefolgschaft und seiner mitreißenden Schaffenskraft der größten Beliebtheit erfreut, nur den Wunsch aussprechen, daß ihm diese gesunde Schaffenskraft noch recht lange erhalten bleiben und er in seinem neuen Jahrzehnt noch recht viel Freude an den Ergebnissen seiner so erfolgreichen Lebensarbeit empfinden möge.

[40.]

Friedrich Müller, Dresden.

Ein lichtelektrisches Spektralphotometer für Konzentrationsbestimmungen hoher Präzision

Von Prof. Dr. G. KORTÜM, Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen

Die Konstruktion lichtelektrischer Geräte zur Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der Lichtabsorption bzw. der Fluoreszenz gelöster Stoffe kann einem doppelten Zweck dienen:

1. Man beabsichtigt, die Messung von subjektiven Einflüssen zu befreien, die bei visuellen Methoden vor allem dann eine Rolle spielen, wenn die Messungen in einem physiologisch ungünstigen Spektralbereich ausgeführt werden müssen oder wenn es sich um längere Meßreihen handelt, bei denen die Ermüdung des Auges die Reproduzierbarkeit der Messung stark zu beeinträchtigen vermag. Mittels objektiver Methoden können solche Serienmessungen wesentlich vereinfacht und beschleunigt werden, wenn man keine höheren Ansprüche an die Meßgenauigkeit stellt, als sie mit visuellen Apparaten erreicht werden kann, wo sie unter optimalen Verhältnissen etwa 0,5% der zu bestimmenden Konzentration beträgt, i. allg. allerdings beträchtlich geringer ist.

2. Man ist an einer wesentlich höheren Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung interessiert, als sie sich mit visuellen Methoden erreichen läßt.

Für den erstgenannten Zweck eignen sich wohl die meisten der bisher beschriebenen oder im Handel befindlichen Konstruktionen, wenn man geeignete Meßbedingungen einhält. Was jedoch die Erreichung höherer Meßgenauigkeiten betrifft, so sind die lichtelektrischen Geräte meistens stark überschätzt worden, wie in einer Reihe früherer Arbeiten im einzelnen nachgewiesen wurde^{1, 2, 3)}, besonders wenn es sich um sog.

Ausschlags- oder Kompensationsmethoden handelt. Dies liegt teils an den spezifischen Eigenschaften der in der Praxis ausschließlich verwendeten Sperrschicht-Photoelemente, die auf das Meßergebnis einen wesentlich größeren Einfluß gewinnen können, als die für die theoretische Meßgenauigkeit maßgebende Empfindlichkeit der Zelle oder die Ablesegenauigkeit der Meßvorrichtung, teils an dem Einfluß polychromatischen Lichtes, auf dessen Verwendung man i. allg. zur Erreichung genügender Empfindlichkeit angewiesen ist. Die hierdurch bedingten Fehler können in manchen Fällen wesentlich größer sein, als bei visuellen Methoden, und unter ungünstigen Bedingungen Beträge von 100% und mehr der zu bestimmenden Konzentration erreichen^{2, 3)}. Die Verwendung lichtelektrischer Geräte erfordert daher bei hohen Ansprüchen an die zu erreichende Meßgenauigkeit eine sorgfältige Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen, die vielfach zu wenig Beachtung gefunden haben.

Das ideale, von äußeren Meßbedingungen weitgehend unabhängige Gerät für Präzisionsmessungen wäre ein nach dem Substitutionsverfahren arbeitendes lichtelektrisches Zweizellen-Colorimeter¹⁾. Konstruktive Schwierigkeiten sowie die als unbequem empfundene und gelegentlich schwer zu erfüllende Bedingung, Vergleichslösungen des zu untersuchenden Stoffes verwenden zu müssen, haben bisher die Einführung derartiger Colorimeter verhindert. Dagegen ist eine Reihe von lichtelektrischen Spektralphotometern entwickelt worden, bei denen man allerdings die Abhängigkeit der als Grundlage für die Konzentrationsbestimmung dienenden „Eichkurven“ von der spektralen Zusammensetzung des Meßlichtes in Kauf nehmen muß. Das früher angegebene³⁾,

¹⁾ G. Kortüm u. M. Seiler, *Angew. Chem.* 52, 687 [1939].

²⁾ G. Kortüm u. J. Grambow, ebenda 53, 183 [1940].

³⁾ G. Kortüm, ebenda 54, 442 [1941].

aus Laboratoriumshilfsmitteln und käuflichen Einzelteilen zusammensetzbare Gerät ist inzwischen so weit konstruktiv durchentwickelt worden, daß es jetzt auch gebrauchsfertig vom Handel bezogen werden kann. Für die Konstruktion waren folgende Gesichtspunkte maßgebend:

Da Lichtintensität und Photostrom bei Photozellen einander niemals streng proportional sind, muß die Messung nach dem Substitutionsprinzip erfolgen, d. h. die Extinktion der zu untersuchenden Lösung wird durch die meßbar veränderliche Extinktion eines Graukeils ersetzt, so daß man stets am gleichen Punkt der Zellencharakteristik arbeitet. Helligkeitsschwankungen der Lichtquelle, die bei Ausschlagsmethoden sehr große Fehler hervorrufen können, werden durch Teilung des Lichtbündels und Verwendung zweier Zellen unschädlich gemacht. Die Ströme der beiden gegeneinander geschalteten Photoelemente kompensieren sich im Galvanometerzweig einer Brückenschaltung zu Null. Diese Kompensation bleibt selbst dann erhalten, wenn man die Lichtintensität z. B. auf die Hälfte herabsetzt. Da es sich demnach um eine vollkommene Nullmethode handelt, dient das Galvanometer lediglich als Nullinstrument, so daß die Genauigkeit der Messung nicht durch die Länge der Galvanometerskala und ihren Ablesefehler begrenzt ist. Die infolge spezifischer Eigenschaften der Photoelemente (Ermüdungs- und Trägheitserscheinungen) maximal erreichbare Meßgenauigkeit von etwa 0,1% muß im ganzen zugänglichen Meßbereich, insbes. auch bei kleinen Extinktionen noch gewährleistet sein, was durch eine entsprechend feine Unterteilung der meßbar veränderlichen Extinktion des Graukeils erreicht wird.

Da bei spektralphotometrischen Methoden das Meßergebnis von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes abhängt²⁾, die bei Glühlampen einerseits durch die Belastung, andererseits durch das Alter der Lampe gegeben ist, muß die Konstanz der Lichtzusammensetzung nach Möglichkeit gewahrt sein. Dies wird teils durch ein einfaches Netzanschlußgerät mit Drosselspule bzw. Eisenwasserstoffwiderstand, teils dadurch erreicht, daß auf Glühfadlampen verzichtet und statt dessen eine Wolfram-Punktlampe verwendet wird, deren spektrale Energieverteilung vom Alter wesentlich weniger abhängt. Außerdem läßt sich die Punktlampe leicht gegen Spektrallampen auswechseln, die in Verbindung mit Sperrfiltern angenähert monochromatische Beleuchtung ergeben.

Damit die genannte Meßgenauigkeit von 0,1% wirklich gewährleistet ist, muß weiterhin eine Vorrichtung zur Konstanthaltung der Temperatur der Lösungen vorgesehen sein, da sich ja bei zahlreichen Lösungsmitteln schon die Dichte und damit die Konzentration um etwa 0,1% je Grad ändert und außerdem der Extinktionskoeffizient zahlreicher Stoffe eine beträchtliche Temperaturabhängigkeit zeigt. Zur Beschleunigung der Messung bei Serienanalysen und für die Möglichkeit einer ständigen Kontrolle ist eine rasche Vertauschbarkeit der Küvetten mit Lösung und Lösungsmittel erwünscht. Mit Hilfe einer Rührvorrichtung und besonderer Küvetten lassen sich auch leicht lichtelektrische Titrations durchföhren, die infolge des colorimetrischen Vergleichs mit einer Bezugslösung desselben Stoffes von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes unabhängig sind und deshalb ein besonderes Maß an Genauigkeit und Sicherheit gewährleisten. Die Möglichkeit, mit Hilfe einer einfachen Zusatzeinrichtung auch Fluoreszenzmessungen auszuführen, einfache Handhabung und Verwendbarkeit in unverdunkelten Räumen sichern dem Gerät eine vielseitige Verwendbarkeit.

Beschreibung des Geräts.

Eine Ansicht sowie einen schematischen Schnitt des Geräts zeigen Abb. 1 und 2. Das von der angenähert punktförmigen Lichtquelle ausgehende Licht wird durch einen achromatischen Kondensator parallel gerichtet, die Öffnung des Strahlenbündels durch die hinter dem Kondensator angebrachte Hauptirisblende begrenzt. Hinter dieser lassen sich in einem federnden Halter Lichtfilter verschiedener Dicke einsetzen, die so auszuwählen sind, daß das Maximum der Durchlässigkeit des Filters mit dem Maximum der Absorptionsbande des zu bestimmenden Stoffes nach Möglichkeit zusammenfällt. Die photographisch aufgenommenen Durchlässigkeitskurven der Schott'schen Glasfilter sind in Abb. 3 wiedergegeben. Sie sind so ausgewählt, daß sich durch Wahl und Kombination der verschiedenen Filter der Bereich maxi-

maler Durchlässigkeit über das ganze zugängliche Spektralgebiet verschieben läßt. Verwendet man mehrere Filter gleichzeitig, so ergibt sich die Durchlässigkeitskurve der Kombination durch Multiplizieren der Durchlässigkeitswerte der einzelnen

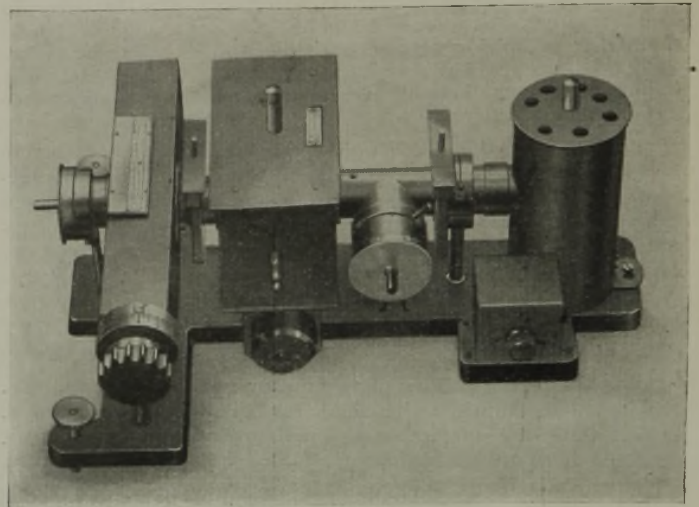


Abb. 1. Spektralphotometer.

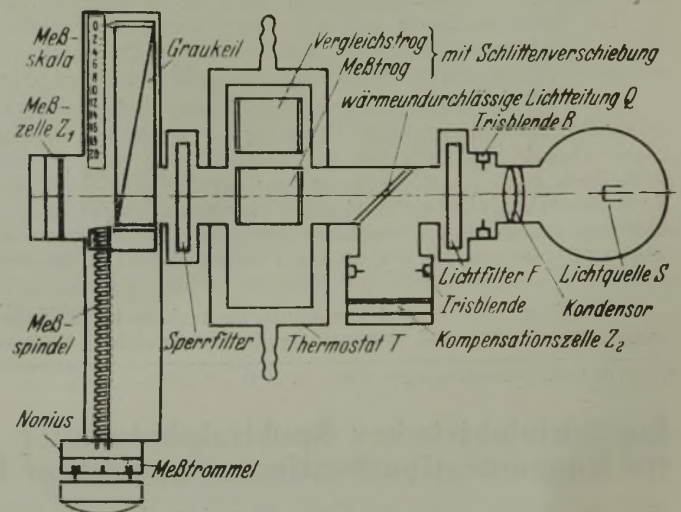


Abb. 2. Spektralphotometer (Schnitt).

Filter. Die Kurve des stark selektiven Filters VG 3 sowie einiger geeigneter Kombinationen sind im oberen Teil der Abb. 3 angegeben.

Die Teilung des Lichtbündels erfolgt durch eine unter 45° zur optischen Achse geneigte Platte aus wärmeundurchlässigem Glas, so daß stets etwa 10% des Lichtes auf die Kompensationszelle fallen. Das Hauptlichtbündel durchsetzt weiterhin den Thermostatenkasten mit den Küvetten für Lösung und Lösungsmittel, die mittels einer von außen zu handhabenden Schlittenverschiebung rasch gegeneinander auswechselbar sind. Der Thermostatenkasten besitzt Doppelwände, die mit Thermostatenwasser unter Benutzung einer Umlaufpumpe durchspült werden, so daß die im Thermostaten vorgewärmten Lösungen auch während der Messung auf wenigstens $\pm 0,1^\circ$ konstant gehalten werden können. Hinter dem Thermostaten gelangt das Licht über den Graukeil auf die Meßzelle.

Der aus Grauglas (NG 6+WG 7) bestehende Keil besitzt eine maximale Extinktion im sichtbaren Spektralgebiet von etwa 1, gegen das UV steigt sie langsam an. Er ist auf einem Schlitten montiert und kann durch eine Präzisionsspindel meßbar verschoben werden. Der gesamte einer Extinktion von 1 entsprechende Meßbereich von 20 Umdrehungen der Spindel ist in 2000 Teile unterteilt, die mittels Skala und Trommelteilung abgelesen werden können. Damit auch eine kleine Extinktion von 0,1 noch mit gleicher Genauigkeit gemessen werden kann, ist die Trommelteilung mit Nonius-Ablesung versehen, so daß noch eine Extinktionsänderung von 10^{-4} ablesbar ist.

Meß- und Kompensationszelle sind in einer Brückenschaltung (vgl. Abb. 4) so verbunden, daß im Galvanometerzweig Stromlosigkeit herrscht, wenn beide Photoelemente den gleichen Strom liefern. Dies ist dann der Fall, wenn auch die

ist, weil unterhalb dieser Wellenlänge die meisten Stoffe einschließlich der Lösungsmittel zu absorbieren beginnen, so daß die Verwendungsfähigkeit der Methode infolge der mangelnden Spezifität der Absorption ohnehin bald ihre Grenzen findet.

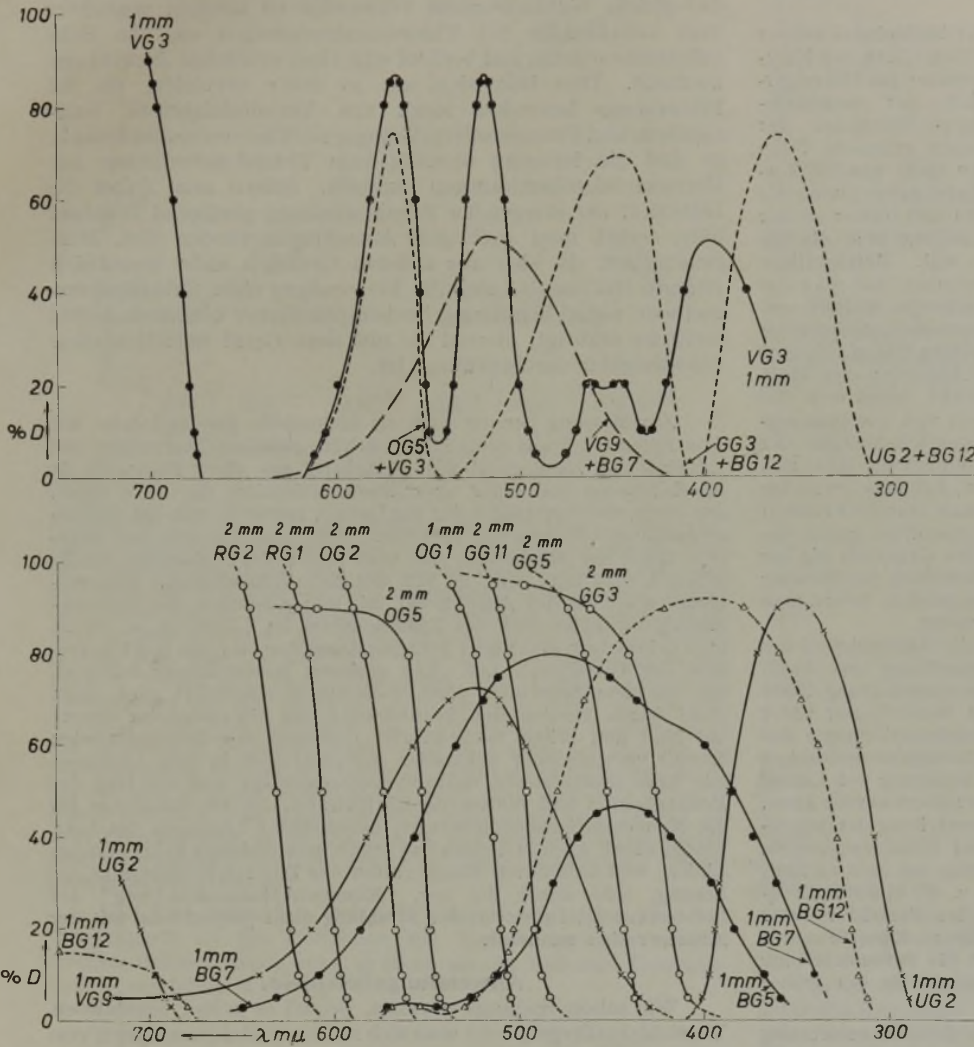


Abb. 3. Durchlässigkeitskurven der Schottischen Glasfilter.

Intensität des Hauptlichtbündels auf etwa 10% der ursprünglichen Intensität des Lichtes vor der Teilung geschwächt wird, wenn also der dunkle Teil des Keils in den Lichtweg eingeschaltet ist. Die genaue Kompensation der Photoströme erfolgt mit Hilfe eines drehbaren Abgleichwiderstandes der Brückenschaltung und wird mit Hilfe eines geeigneten Nullinstruments festgestellt. Als solches kann jedes Galvanometer benutzt werden, das eine genügende Empfindlichkeit und einen aperiodischen Grenz Widerstand in der Größenordnung von 1000 Ω besitzt. Als besonders geeignet hat sich das Multiflexgalvanometer MG 2 erwiesen.

Ultraviolett ist es, wie erwähnt, gewöhnlich notwendig, auch die Irisblende vor der Vergleichszelle teilweise zuzuziehen, um Kompensation zu erreichen.

Will man die mit Photozellen erreichbare Genauigkeit vollständig ausnützen, so ist bei jeder Messung eine Kontrolle der Nullstellung notwendig. Man mißt daher zunächst die sog. „Trogdifferenz“, indem man die beiden mit Lösungsmittel gefüllten Küvetten mittels des Schlittens abwechselnd in den Lichtweg bringt und jedesmal die Keilverschiebung feststellt, die notwendig ist, um die Nullstellung des Galvanometers und damit die Kompensation der Photoströme zu erhalten. Diese Trogdifferenz ist durch geringe Verschiedenheiten der beiden Küvetten bedingt und ist gewöhnlich klein, sie ändert sich auch im Lauf vieler Stunden gewöhnlich nicht innerhalb der Meßgenauigkeit der Methode. Bei sehr hohen Ansprüchen an die Genauigkeit ist sie von Zeit zu Zeit nachzuprüfen. Für verschiedene Trogpaare ist sie natürlich stets etwas verschieden.

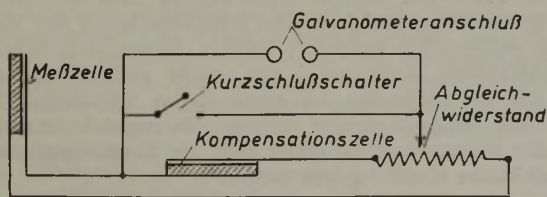


Abb. 4. Meß- und Kompensationszelle in Brückenschaltung

Die Wolfram-Punktlichtlampe befindet sich in einer zentrierbaren Fassung, so daß der Strahlengang bei Ersatz der Lampe nach Entfernung der Meßzelle leicht justiert werden kann. Die völlig verschmolzenen, mit Schliffstopfen versehenen Küvetten bestehen ebenso wie der Kondensator und die Lichtteilung aus Glas, so daß die Apparatur in dem Spektralbereich zwischen 700 und 350 $m\mu$ verwendbar ist; insbes. läßt sich noch gut mit der starken Quecksilberlinie 365 $m\mu$ messen. Will man über diesen Bereich hinausgehen, so muß man Quarzoptik verwenden, was jedoch deswegen in den meisten Fällen überflüssig

Ersetzt man das Lösungsmittel in der einen Küvette durch die zu untersuchende Lösung, so erhält die Meßzelle zu wenig Licht, was sich durch den Ausschlag des Nullinstruments bemerkbar macht. Durch Verdrehen der Meßtrommel verringert man die Extinktion des Keils, bis wieder Kompensationszustand erreicht ist. Der an Skala und Meßtrommel abgelesene Wert ergibt an Hand einer Eichkurve, die unter gleichen Meßbedingungen mit Lösungen bekannter Konzentration aufgestellt wurde, und unter Berücksichtigung der vorher gemessenen Trogdifferenz die Konzentration der untersuchten Lösung. Die als Grundlage aller späteren Messungen dienende Eichkurve ist natürlich mit besonderer Sorgfalt aufzunehmen. Da sie infolge der mangelnden Monochromasie des Lichts und u. U. vorhandener Abweichungen vom Beerschen

Meßverfahren.

Nach Einführung des gewählten Lichtfilters in den federnden Halter zündet man die Lampe und läßt sie einige Minuten einbrennen. Mit Hilfe des Widerstandes wird die Stromstärke so einreguliert, daß der mittlere Teil des Eisenwasserstoffwiderstands schwache Rotglut zeigt. Die auf dem Ampere-meter angezeigte Stromstärke wird bei späteren Messungen stets wieder einreguliert. Mißt man in einem Spektralbereich, in dem die Empfindlichkeit der Photoelemente besonders groß ist (orange bis grün), so wird die Lichtintensität durch Zuziehen der Hauptirisblende so weit gedrosselt, daß einer Extinktionsänderung von 10^{-3} (entsprechend zwei Skalenteilen der Meßtrommel) ein Ausschlag des Meßinstruments von höchstens $3 \cdot 10^{-8}$ A entspricht, da das Gerät sonst überempfindlich wird. Die Irisblende vor der Kompensationszelle bleibt ganz geöffnet, sie wird i. allg. nur bei Messungen im Ultraviolett benötigt, wo die Extinktion des Graukeils größer ist als im Sichtbaren. Man füllt zunächst beide Küvetten mit reinem Lösungsmittel, stellt Meßskala und Meßtrommel auf Null und kompensiert die Photoströme mit Hilfe des Abgleichwiderstandes ebenfalls auf Null. Falls dies nicht vollständig gelingt, lassen sich in den Schlitz zwischen Thermostat und Keil schwach absorbierende Glasscheiben bzw. Graufilter einschalten oder man vermindert die Extinktion des Keils bis auf einen runden Wert der Meßskala und bringt diesen Wert bei der späteren Messung wieder in Abzug. Bei Messungen im

Gesetz gewöhnlich keine Gerade ist, muß ihr Verlauf durch genügend viele Meßpunkte eindeutig festgelegt werden.

Bei hohen Ansprüchen an die Meßgenauigkeit ist — abgesehen von der Notwendigkeit konstanter Temperatur — folgendes zu beachten:

Wegen eines geringen, bei der Länge der Meßspindel schwer vermeidbaren toten Ganges ist die endgültige Einstellung des Kompensationszustandes stets durch Drehen der Trommel im Uhrzeigersinn vorzunehmen. Die geringen Unterschiede der zusammengehörigen Küvetten und die nicht vollkommene Symmetrie der Schlittenverschiebung bedingen es, daß die oben genannte Trogdifferenz sich durch Vertauschen der Küvetten nicht nur im Vorzeichen, sondern auch im Zahlenwert ändert. Es ist daher immer die gleiche Küvette für die Lösungen zu verwenden und immer an der gleichen Stelle in den Schlitten einzusetzen, solange man die anfänglich gemessene Trogdifferenz benutzen will. Beträchtliche Fehler können ferner dadurch hervorgerufen werden, daß man das Lösungsmittel (insbes. Wasser) kalt in die Küvette einfüllt und daß sich durch die Erwärmung auf die Thermostatentemperatur Luftbläschen an den Verschlussplatten der Küvetten bilden, die eine starke Streuung des Lichtes und damit eine Änderung der Trogdifferenz verursachen. Man vermeidet dies leicht, wenn man das Lösungsmittel vorher kurze Zeit durch Anlegen von Vakuum entlüftet. Das durch Ermüdungs- und Trägheitserscheinungen der Photoelemente bedingte „Kriechen“ des Nullpunktes läßt sich dadurch weitgehend herabsetzen bzw. vermeiden, daß man die Zellen vor plötzlicher starker Beleuchtung schützt. Man vertauscht daher bei der Messung zweckmäßig erst das Lösungsmittel gegen die Lösung und verringert dann die Extinktion des Graukeils bis zur Kompensation und bringt umgekehrt bei Wiederholung der Messung zunächst den Graukeil in die Anfangsstellung zurück, bevor man die Lösung wieder durch das Lösungsmittel ersetzt.

Besonderere Beachtung bedarf schließlich die Abhängigkeit des Meßwertes von der spektralen Lichtzusammensetzung und damit von der Belastung der Lampe. Eine vollständige Ausschaltung dieser Fehlerquelle ist, wie früher eingehend gezeigt wurde³⁾, nur unter Benutzung colorimetrischer Methoden und Vergleichslösungen des zu bestimmenden Stoffes möglich. Bei spektralphotometrischen Messungen ist daher vor allem für konstante Belastung der Lampe zu sorgen, die stets durch das Amperemeter kontrolliert werden kann. Vom Alter der Lampe ist dagegen die Energieverteilung der Bogenentladung wesentlich weniger abhängig als bei Glühfadenlampen. Man kontrolliert die Farbtemperatur zweckmäßig von Zeit zu Zeit, indem man die Absorption eines Standards, z. B. einer K_2CrO_4 -Lösung bekannter Konzentration oder eines der FarbfILTER unter gegebenen Meßbedingungen (Temperatur, Filter, Küvette usw.), mißt und den Vorschaltwiderstand und damit die Strombelastung der Lampe gegebenenfalls so lange nachreguliert, bis der früher gefundene Wert wiedererhalten wird.

Man kann sich von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes und damit von der Lampenbelastung vollkommen unabhängig machen, indem man eine colorimetrische Messung unter Benutzung einer Vergleichslösung bekannter Konzentration vornimmt. Man verdünnt zu diesem Zweck die unbekannte Lösung mit dem Lösungsmittel, bis sich die gleiche Extinktion ergibt wie bei der bekannten Lösung: **Titrationenverfahren.** Setzt man dem Verdünnungsmittel gleichzeitig das die Farbe hervorrufoende Reagens bzw. Salze oder sonstige Stoffe zu, die auch in der zu untersuchenden Lösung enthalten sind, so lassen sich auf diese Weise auch alle „Salzfehler“ ausschalten, die sonst die Sicherheit spektralphotometrischer Konzentrationsbestimmungen erheblich zu beeinträchtigen vermögen. Für diese lichtelektrischen Titrationen sind besondere viereckige Küvetten vorgesehen, deren eine die bekannte, die andere die unbekannte Lösung (höherer Konzentration) enthält. Man kompensiert die Photoströme mit der bekannten Lösung im Lichtweg mit Hilfe des Graukeils und verdünnt die unbekannte Lösung unter Rühren mittels einer Wägebürette so lange, bis wieder Kompensation erreicht ist, wobei natürlich die Trogdifferenz zu berücksichtigen ist, die man mit dem Graukeil kompensiert. Dieses Verfahren ist das voraussetzungsärmste und sicherste, da alle Fehlermöglichkeiten durch den Vergleich mit einer Lösung desselben Stoffes gleicher Konzentration und Schichtdicke herausfallen.

Bei Benutzung von Spektrallampen werden wegen der Verwendung angenähert monochromatisches Lichtes die Eichkurven von der Lampenbelastung wesentlich unabhängiger, im übrigen ändert sich an dem Meßverfahren nichts. Zur Verwendung gelangen in erster Linie die Natrium-D-Linien und die Liniengruppen der Quecksilber-Lampe bei 365, 436, 546 und 577 $m\mu$, die durch Sperrfilter ausgesondert werden.

Fluoreszenzmessungen zur Konzentrationsermittlung lassen sich grundsätzlich entsprechend durchführen, wenn man einen Fluoreszenzstandard benutzt, der entweder aus einer

fluoreszierenden Glasscheibe oder besser aus einer Lösung des fluoreszierenden Stoffes bekannter Konzentration besteht. Wegen der i. allg. geringen Intensität des Fluoreszenzlichtes wäre dazu ein empfindliches Nullinstrument erforderlich. Um das gleiche Nullinstrument verwenden zu können, verzichtet man zweckmäßig bei Fluoreszenzmessungen auf die Substitutionsmethode und bedient sich einer einfachen Ausschlagsmethode. Dies läßt sich um so mehr vertreten, als die Fluoreszenz besonders stark von Verunreinigungen, Salzzusätzen und Fremdstoffen abhängig ist (Fluoreszenzlöschung!), so daß die Messung ohnehin kein Präzisionsverfahren zur Konzentrationsbestimmung darstellt. Sofern man daher die Intensität der erregenden Primärstrahlung genügend konstant hält, erzielt man auch mit Ausschlagsmethoden eine Meßgenauigkeit, die sich aus anderen Gründen nicht wesentlich steigern läßt, so daß sich die Verwendung einer Substitutionsmethode unter Benutzung hochempfindlicher Nullinstrumente meistens erübrigt, obwohl sie mit dem Gerät natürlich ohne Schwierigkeit durchzuführen ist.

Zur Messung benutzt man als Lichtquelle die Hg-Lampe mit dem Filter UG 2 und führt in den Schlitz zwischen Thermostat und Graukeil ein Zusatzgerät ein, bestehend aus einer Photozelle in Spezialfassung und einer Sperrfilterkombination, die dazu dient, das erregende Primärlicht der Hg-Lampe, soweit es von der fluoreszenzfähigen Lösung nicht absorbiert wird, und das rote und ultrarote Licht der Hg-Lampe, das vom Filter UG 2 ebenfalls durchgelassen wird (vgl. Abb. 3), von der Zelle fernzuhalten. Man verbindet die Pole der Zelle direkt mit den Klemmen des Galvanometers. Befindet sich das Lösungsmittel im Lichtweg, so erhält man keinen bzw. einen sehr geringen Ausschlag, der von der Fluoreszenz der Glasküvette und einer geringen Reststrahlung herrührt, die von dem Sperrfilter nicht vollkommen absorbiert wird. Man stellt durch Torsion des Spannbandes das Galvanometer erneut auf Null und bringt nacheinander Lösungen des fluoreszierenden Stoffes verschiedener bekannter Konzentration in den Lichtweg. Die dann beobachteten Galvanometerausschläge sind ein Maß der Konzentration und bilden die Eichkurve, die als Grundlage für die Konzentrationsbestimmungen unbekannter Lösungen des betr. Stoffes dient. Auch in diesem Fall erhält man meistens keine geraden Linien, weil teils durch Reabsorption des Fluoreszenzlichtes in der Lösung, teils durch die sog. „Konzentrationsauslöschung“ der Fluoreszenz die Intensität der Strahlung nicht proportional mit der Konzentration zunimmt.

Anwendungsbeispiele.

Wie schon eingangs erwähnt, bedarf es keiner besonderen Vorsichtsmaßregel, wenn man sich mit einer Meßgenauigkeit von einem bis einigen Prozenten begnügt, wie sie auch mittels visueller Methoden erreichbar ist. Dagegen werden die Schwierigkeiten gewöhnlich unterschätzt, die auftreten, wenn eine Genauigkeit von weniger als 1% mit Sicherheit gewährleistet sein soll. Solche Ansprüche stellen nicht nur an die Empfindlichkeit der Meßmethode, sondern auch an die Definition der zu messenden Lösungen und das ganze Meßverfahren wesentlich höhere Anforderungen. Schon die Aufstellung der Eichkurven erfordert einen beträchtlich größeren Aufwand an Zeit und Mühe, da Meßkolben und Pipetten geeicht und die Temperatur der Lösungen konstant gehalten werden muß, weil schon die Dichteänderungen zahlreicher Lösungsmittel bei Temperaturschwankungen von 1–2° die Konzentration um zehntel Prozente zu fälschen vermögen. Gesteigerte Meßgenauigkeit und Beschleunigung der Messung, wie sie gelegentlich gefordert werden, lassen sich daher auch mit objektiven Methoden i. allg. nicht gleichzeitig erzielen. Dies soll im folgenden an einer Reihe willkürlich herausgegriffener Beispiele gezeigt werden, die zugleich einen Begriff über die Verwendungsfähigkeit und die Leistungsgrenzen des beschriebenen Geräts geben mögen⁴⁾.

Zunächst sei die Notwendigkeit der **Temperaturkonstanz** bei genauen Messungen an einem Beispiel gezeigt.

In Abb. 5 ist ein Ausschnitt der Eichkurve für das Pikrat-Ion in $5 \cdot 10^{-3}$ n-KOH für zwei verschiedene um 2,5° auseinanderliegende Temperaturen wiedergegeben, die ihrerseits auf 0,1° konstant gehalten wurden. Es wurde die Punktlampe und die Filterkombination benutzt, die bei Benutzung der Hg-Lampe zur Ausfilterung der Liniengruppe bei 436 $m\mu$ dient. Man entnimmt der Darstellung, daß der gleichen Trommelstellung z. B. die Konzentrationen 1,35 und $1,40 \cdot 10^{-3}$ Mol/l entsprechen, was bei 2,5° Temperaturdifferenz einen Fehler der Konzentrationsbestimmung von etwa 1,5% pro Grad bedeutet. Will man daher die Pikrat-Methode z. B. zur Kalium-Bestimmung verwenden, so ist

⁴⁾ Alle Messungen wurden in sorgfältigster Weise von Herrn E. Sautter ausgeführt.

es sinnlos, eine höhere Genauigkeit als 1% anzustreben, wenn man nicht auch die Temperatur der Lösungen wenigstens auf einige

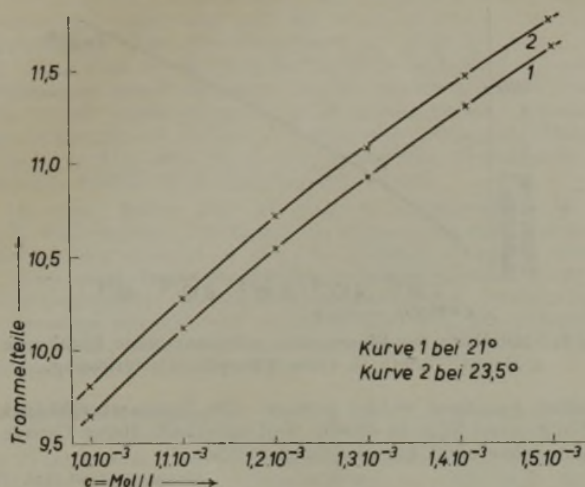


Abb. 5. Ausschnitt der Eichkurve für das Pikrat-Ion in $5 \cdot 10^{-3}$ n KOH.

zehntel Grad genau definiert. Derartig große Temperaturkoeffizienten der Extinktion kommen allerdings i. allg. nur bei steilen Ästen der Absorptionsbanden vor, bei denen schon eine geringe Verschiebung des Spektrums in Richtung längerer oder kürzerer Wellen ein beträchtliches Anwachsen oder Abnehmen des Extinktionskoeffizienten bedeutet. Sie werden daher hauptsächlich bei Messungen im Blau oder UV auftreten. Aber auch bei Messungen in den übrigen Teilen des Spektrums treten sehr häufig Temperaturkoeffizienten auf, die schon bei Schwankungen von $1-2^\circ$ die Erreichung einer Meßgenauigkeit von 0,1% unmöglich machen. Dies gilt natürlich in erhöhtem Maße, wenn es sich bei der Messung um Farbreaktionen handelt, die zu einem temperaturabhängigen Gleichgewicht des farbigen Komplexes führen. Man muß sich daher in jedem einzelnen Fall durch Messung einer gegebenen Lösung bei zwei Temperaturen davon überzeugen, wie groß der durch Temperaturschwankungen bedingte Fehler ist, bevor man auf die Temperaturkonstanz verzichtet.

Die drei folgenden Beispiele zeigen, wie stark die Anforderungen an die Definition der Meßbedingungen erhöht werden müssen, wenn man größere als die üblichen Genauigkeiten erreichen will.

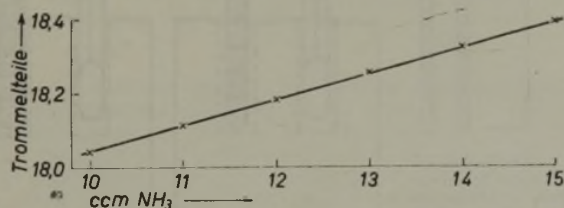


Abb. 6. Extinktionszunahme des Kupfer-Tetrammin-Komplexes mit steigendem NH_3 -Überschuß (Cu-Bestimmung).

In Abb. 6 ist die Extinktionszunahme des für die **Kupfer-Bestimmung** häufig verwendeten Kupfer-Tetrammin-Komplexes mit steigendem Überschuß von NH_3 dargestellt.

Die Lösungen enthielten je 25 mg Kupfer und die auf der Abszisse angegebene Zahl Kubikzentimeter 20%igen Ammoniaks in 100 cm^3 Lösung; gemessen wurde bei 20° mit der Punktlampe und Filter für gelbes Licht. Die Extinktion des Kupfer-Komplexes gilt bei diesen hohen NH_3 -Konzentrationen gewöhnlich als konstant, sie ist es aber keineswegs, wie aus Abb. 6 hervorgeht, sondern steigt linear mit dem NH_3 -Gehalt der Lösung an, ohne daß man bei den höchsten Konzentrationen ein Umbiegen der Kurve zu einem konstanten Grenzwert beobachten könnte. Innerhalb des untersuchten Bereichs der NH_3 -Konzentration beträgt diese Zunahme bereits 2%.

Bei der Bestimmung des **Titans in Stahl** in Form der komplexen Säure $\text{H}_2[\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2]$ setzt man der Lösung Phosphorsäure zu, um die durch die Ferriionen-Farbe verursachten Störungen zu beseitigen.

Dieser Zusatz schwächt auch die Titanperoxyd-Färbung, in diesem Fall wird jedoch im Gegensatz zu dem Fall des Kupfer-Tetrammin-Komplexes mit steigendem Zusatz an Phosphorsäure asymptotisch ein Endzustand erreicht, wie Abb. 7 zeigt. Will man genaue Bestimmungen durchführen, so muß man daher mit sehr großem Überschuß oder mit konstantem Gehalt an Phosphorsäure arbeiten, denn selbst zwischen 20 und 30 cm^3 Phosphorsäure-Zusatz ändert sich die Extinktion noch um etwa 1,5%. Die Temperatur-

abhängigkeit der Extinktion ist in diesem Fall klein und beträgt rd. $+0,2\%$ pro Grad Temperaturzunahme.

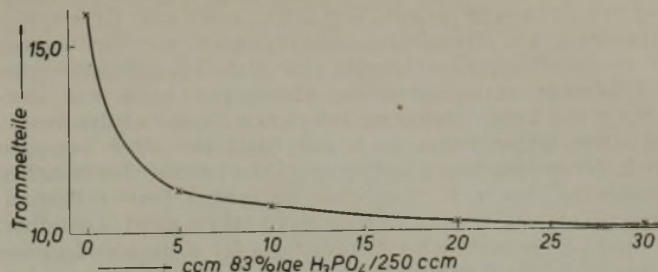


Abb. 7. Extinktionsänderung mit steigendem H_3PO_4 -Überschuß (Ti-Bestimmung).

Abb. 8 zeigt schließlich, wie stark die Genauigkeit spektral-photometrischer und colorimetrischer Methoden von der **Geschwindigkeit der Reaktion** abhängen kann, die zur Bildung eines farbigen Komplexes benutzt wird.

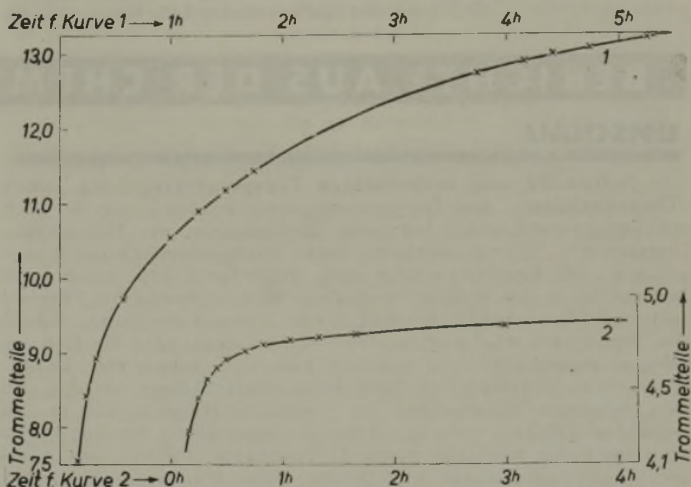


Abb. 8. Zeitabhängigkeit der Extinktion des Ferro-o-Phenanthrolin-Komplexes in einem Essigsäure-Na-Acetat-Puffergemisch.

Es ist die Zeitabhängigkeit der Extinktion des Ferro-o-Phenanthrolin-Komplexes in einem Essigsäure-Na-Acetat-Puffergemisch vom $\text{pH} = 4,8$ dargestellt, u. zw. enthielt Lösung 1 etwa 0,2 mg, Lösung 2 etwa 0,1 mg Eisen pro 100 cm^3 der Lösung bei konstantem Gehalt an Na-Sulfit und o-Phenanthrolin-Hydrochlorid, wie es die Vorschrift angibt. Auch hier nähert sich die Extinktion (gemessen mit dem Filter VG 9) einem zeitlichen Grenzwert; dieser ist aber für die verdünnte Lösung nach 4 h erst etwa innerhalb von 0,5%, für die konzentriertere Lösung selbst nach 5 h noch nicht annähernd erreicht, so daß bei Nichtberücksichtigung dieser Zeitabhängigkeit sehr beträchtliche Fehler in der Eisen-Bestimmung auftreten können. Erst wenn man die Lösungen über Nacht stehenläßt, wird die Extinktion innerhalb der Meßgenauigkeit von 0,1% konstant und zeigt auch praktisch keine Temperaturabhängigkeit.

Um die Leistungsfähigkeit des Geräts für **lichtelektrische Titrationen** zu prüfen, wurde eine $\frac{n}{100}$ bzw. $\frac{n}{1000}$ HCl-Lösung mit entsprechend verdünnten NH_3 -Lösungen unter Benutzung von Bromkresolpurpur als Indicator titriert.

Benutzt wurde die Punktlampe in Verbindung mit der Filterkombination für die Hg-Linie $436 \text{ m}\mu$. Als Vergleichslösung diente eine $\frac{n}{100}$ bzw. $\frac{n}{1000}$ Lösung von reinstem NH_4Cl in Leitfähigkeitswasser. Alle Lösungen enthielten die gleiche Menge Indicator (Konzentration $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/l}$). Die zu titrierende Lösung wird unmittelbar in die Küvette eingewogen und aus der Wägebürette titriert. Man kompensiert zunächst die Photoströme mit der NH_4Cl -Lösung im Lichtweg, ersetzt diese durch die HCl-Lösung und gibt unter Rühren so lange NH_3 -Lösung zu, bis wieder Kompensation erreicht ist. Der letzte Tropfen läßt sich mit Hilfe des Galvanometerauschlags noch interpolieren. Die Trogdifferenz wird durch den Graukeil kompensiert.

Vier voneinander unabhängige Bestimmungen ergaben für die $\frac{n}{100}$ NH_3 -Lösung folgende „Faktoren“: 1,016; 1,017; 1,018; 1,017; für die $\frac{n}{1000}$ Lösung die Werte 0,999; 0,986; 1,009; danach läßt sich die Konzentration der $\frac{n}{100}$ Lösung auf $\pm 0,1\%$, die der $\frac{n}{1000}$ Lösung auf $\pm 1\%$ genau bestimmen.

Dieses Verfahren ist, wie mehrfach erwähnt, von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes unabhängig und führt deshalb zu außerordentlich sicheren Ergebnissen. Es kann sinngemäß natürlich auch auf andere Bestimmungsverfahren angewandt werden, indem man eine unbekannte

Lösung so lange mit dem reinen Lösungsmittel verdünnt, bis sich Extinktionsgleichheit mit einer bekannten Lösung ergibt. Angewendet wurde dieses Verfahren z. B. zur Eisen-Bestimmung in Aluminium, indem man zur Verdünnung der zu untersuchenden Lösung eine gleichkonzentrierte reine $AlCl_3$ -Lösung verwendete, die gleichzeitig auch zur Herstellung der Vergleichslösung bekannten Eisen-Gehalts diente. Auf diese Weise fallen auch alle Salzfehler oder sonstigen durch Verunreinigungen bedingten Fehler heraus. Bei manchen Komplexen, wie z. B. dem oben genannten Ferro-o-Phenanthrolin-Komplex, ist allerdings dieses Verfahren nicht anwendbar, da man bei nachträglicher Verdünnung der Komplexsalzlösung nicht die gleiche Extinktion erhält, wie wenn man die komplexbildende Reaktion in der verdünnten Lösung vornimmt. Man muß sich daher in jedem Fall davon überzeugen, ob das Verfahren zulässig ist.

In Abb. 9 ist schließlich die mit Hilfe der Fluoreszenz aufgenommene Eichkurve von α -Naphthylamin in einer Phosphatpufferlösung dargestellt.

Bei einer Reproduzierbarkeit der Messung und einer Ablesegenauigkeit von $1/2$ Skalenteil der Galvanometerskala lassen sich im

oberen Teil der Kurve ebenfalls Genauigkeiten von etwa 1% erzielen, die nach dem früher Gesagten bei Fluoreszenzmessungen nicht

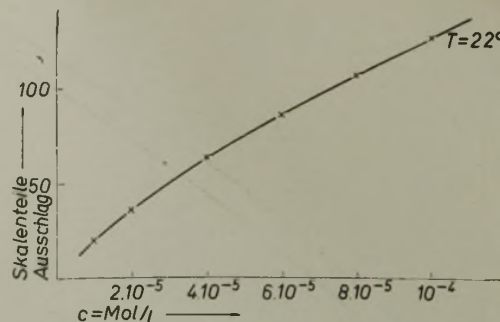


Abb. 9. Mit Hilfe der Fluoreszenz aufgenommene Eichkurve von α -Naphthylamin in einer Phosphat-Pufferlösung.

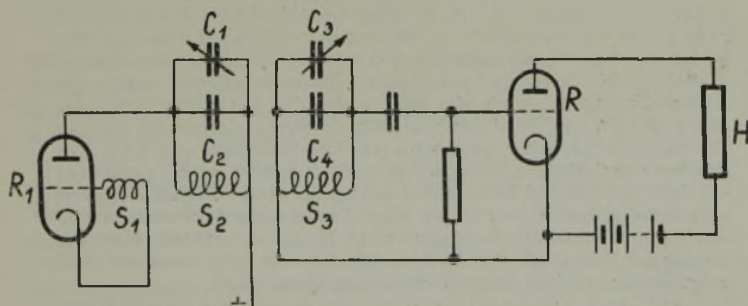
wesentlich gesteigert werden können. Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz liegt in diesem Fall unterhalb dieser Grenze und braucht daher nicht berücksichtigt werden.

Eingeg. 23. April 1942. [24.]

BERICHTE AUS DER CHEMISCHEN-TECHNIK

UMSCHAU

Schaltung zur selbsttätigen Temperaturregelung eines Thermostaten¹⁾. Zur Temperaturregelung werden i. allg. die auch zur Temperaturmessung benutzten Thermometer, wie Flüssigkeitsthermometer, Widerstandsthermometer, Thermolemente usw. herangezogen. Die Regelung erfolgt meist diskontinuierlich, indem z. B. bei Erreichen des Temperatur-Sollwertes bei Quecksilber-Thermometern ein Kontakt betätigt wird, der die Heizung abschaltet. Sobald die Temperatur wieder unter den Sollwert sinkt, wird die Heizung wieder eingeschaltet. In manchen Fällen ist jedoch eine kontinuierliche Regelung der Temperatur zweckmäßiger, bei der sich der Heizstrom entsprechend der jeweiligen Wärmeabgabe des zu regelnden Objektes einstellt. Eine Schaltanordnung für eine solche kontinuierliche Regelung eines Thermostaten bedient sich dabei als temperaturempfindlichen Organs eines temperaturabhängigen Schwingungskreises, u. zw. wird die Frequenzverstellung, die durch einen temperaturempfindlichen Kondensator in einem solchen Schwingungskreis hervorgerufen wird, zur selbsttätigen Regelung ausgenutzt.



In der Abbildung wird ein Hochfrequenzgenerator (R_1, S_1, S_2, C_2 und der temperaturempfindliche Kondensator C_1) induktiv mit einem zweiten Schwingungskreis (S_3, C_4 und der temperaturempfindliche Kondensator C_3) gekoppelt. Dieser wirkt auf das Gitter einer als Anodengleichrichter arbeitenden Röhre R. Da die beiden Kondensatoren C_1 und C_3 so ausgebildet sind, daß der eine Schwingungskreis eine entgegengesetzte Frequenzabhängigkeit wie der andere besitzt, erhält man die doppelte Temperaturempfindlichkeit eines einzelnen Kondensatorthermostats. Gemäß der Temperaturänderung wird deshalb der Anodenstrom beeinflusst, der unmittelbar zur Heizung des Thermostaten mittels der Heizwicklung H verwendet werden kann.

Die beiden entgegengesetzt wirkenden Kondensatoren C_1 und C_3 können in der Weise baulich vereinigt sein, daß ein mit nicht leitender Flüssigkeit gefülltes Thermometer in einer U-förmigen Capillare einen Quecksilberfaden verschiebt, der die innere Belegung der beiden Kondensatoren bildet. In dem einen Schenkel des U-Rohres wird dann bei Temperaturänderung das Quecksilber aus der umhüllenden äußeren Belegung herausgeschoben, während es in dem anderen Schenkel in die äußere Belegung hineingeschoben wird. Bei Thermostaten, die einen Schwingkristall auf konstanter Temperatur halten sollen, kann auch dieser selbst als temperaturempfindliches Organ zur Temperaturregelung mit herangezogen werden. Man kann mit Gleich- und mit Wechselstrom und in jedem beliebigen Frequenzgebiet arbeiten. (75)

¹⁾ Telefunken Ges. m. b. H., Berlin-Zehlendorf, u. H. Mailand, D. R. P. 714285, Kl. 421, Gr. 12, vom 3. 7. 37, ausg. 24. 11. 41.

Analyse eines einzelnen Flüssigkeitstropfens durch Mikro-Fraktionierung. Ausgehend von dem von Emich angegebenen Verfahren der Rektifikation kleiner Flüssigkeitsmengen in einer mit Glaswolle gefüllten Capillare, bei der aus einem Tropfen etwa 6–12 Fraktionen gewonnen werden können, haben A. A. Morton u. J. F. Mahoney²⁾ ein Verfahren entwickelt, bei welchem man aus einem Tropfen von etwa 25 mg Flüssigkeit 30–70 Fraktionen gewinnen kann. Die Capillare ist unterhalb des Kühlteiles mit einer kleinen Einschnürung versehen und wird in einem Kupfer-

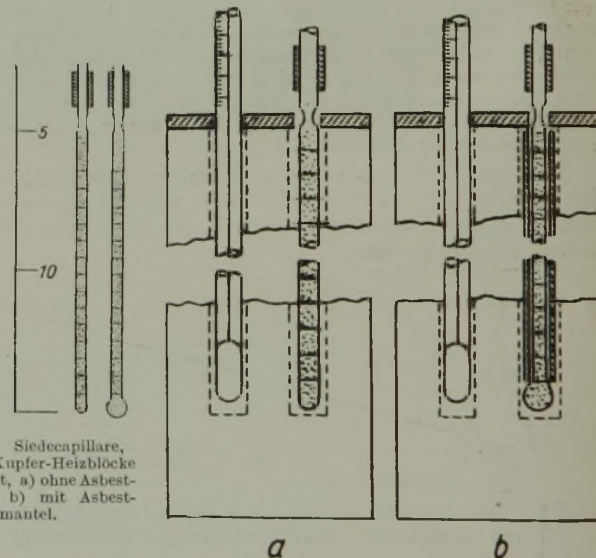


Abb. 1. Siedecapillare, z. T. in Kupfer-Heizblöcke eingesetzt, a) ohne Asbestmantel, b) mit Asbestmantel.

block erhitzt (vgl. Abb. 1). Je kleiner ihre Öffnung ist, um so mehr Fraktionen können gewonnen werden; man kann bis zu einer Öffnung von 0,2 mm heruntergehen. Zur Kühlung dient ein Streifen angefeuchtetes Filtrierpapier unter Verwendung eines Luftstromes oder eine Kupferspirale, die an dem freien Ende mit einer Öse versehen ist und durch feste Kohlensäure gekühlt wird. Die Er-

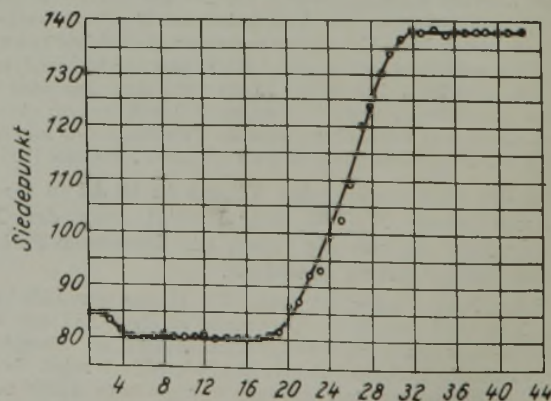


Abb. 2. Siedediagramm des Benzol-Xylol-Gemisches mit Siedepunkten, aufgetragen gegen die Nummer der Fraktion.

²⁾ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 13, 494 [1941].

hitzung wird langsam durchgeführt, während oben gekühlt wird. Sobald der erste feine Tropfen oberhalb der Einschnürung erscheint, wird die Erhitzung unterbrochen, die Asbestumhüllung beseitigt, der Oberteil verschlossen und die ganze Capillare zentrifugiert. Währenddessen fällt die Temperatur des Heizblockes um einige Grad. Nach etwa 4 min kann die Capillare nach Überschieben des Asbestmantels erneut eingesetzt werden, und es wird mit dem Erhitzen wieder begonnen, wobei es darauf ankommt, den tiefsten Temperaturpunkt zu finden, bei dem sich genügend Flüssigkeit innerhalb 1—1½ min in der Einschnürung kondensiert. Die Fraktionen können oben abgenommen werden.

In einer Reihe von Destillations-Schaulinienbildern (vgl. Abb. 2) wird gezeigt, daß man Zweistoffgemische unbekannter Zusammensetzung bis herab zu 20% des niedriger siedenden Bestandteils sowie auch Dreistoffgemische so scharf trennen kann, daß sich die Siedepunkte der reinen Komponenten gut ermitteln lassen. Eine derartige Rektifikation beansprucht 4—5 h. Die Arbeitsweise bedeutet eine außerordentlich eindrucksvolle Weiterentwicklung mikroanalytischer Arbeitstechnik. (76)

Sublimationsapparat. Die in den Laboratorien viel gebrauchten Vakuumtrockenapparate (Trockenpistolen) aus Glas (Abb. 1) lassen sich durch leicht herzustellende Zusatzstücke bequem in Sublimationsapparate verwandeln und so vielseitiger nutzbar machen. Statt des gedeckten Schiffchens nimmt man natürlich ein offenes, in dem sich 5—8 g Substanz unterbringen lassen. Für die Sublimation im Vakuum oder Hochvakuum verwende ich einen in die Schlißkappe eingeschmolzenen Kühler aus dünnem Glasrohr der in Abb. 2 abgebildeten Form, der beim Einsetzen an Stelle des

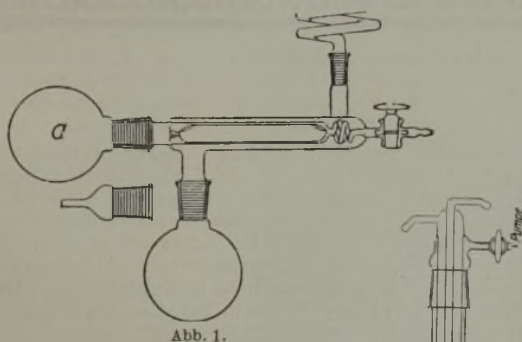


Abb. 1.

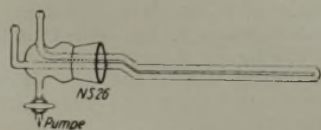


Abb. 2.

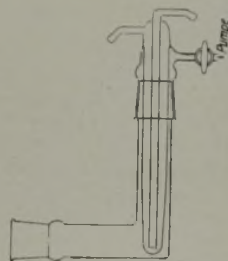


Abb. 3.

Kolbens a der Abb. 1 nur etwa ¼ cm über dem Schiffchen liegt. Von leicht sublimierenden Substanzen, wie Benzoesäure und Salicylsäure, sublimierten bei 0,4 mm schon bei der Heizung mit Benzol 4 bzw. 3 g in 24 h. Mit Xylol als Heizflüssigkeit erhielt ich z. B. bei Heizung mit Xylol in 5 h 5 g sublimierte Salicylsäure und 4 g Phenanthren in 55 min. Von Anthracen sublimierten 4 g in 75 min, wenn man Cyclohexanol (Kp. 160°) benutzte.

Will man im Vakuum im Gasstrom sublimieren, so ist der Knierohransatz mit Kühler der Abb. 3 zu verwenden. Bei Benutzung einer Capillare der Weite, wie sie bei Vakuumdestillationen üblich ist, und 4 mm Druck erhielt ich z. B. bei Heizung mit Xylol in 5 h 5 g sublimierte Salicylsäure. Wenn Cyclohexanol als Heizflüssigkeit verwandt wurde, waren 8 g Salicylsäure schon in 30 min sublimiert, von Phenanthren 4 g in 40 min, von Anthracen in 60 min 6 g. Um das Sublimat rein zu gewinnen, muß es sich jenseits des Schlißes absetzen, wo es dann aus der Kernschlißseite des Knierohrs sauber entleert werden kann. Um dies zu erreichen, wird ein Aluminiumrohrmantel übergeschoben, der vom zum Siedekolben des Apparates führenden Rohr bis fast an den Winkel des Knierohrs reicht und durch Unterstellen einer Sparflamme zwischen Siedekolben und Schliß genügend beheizt wird. Das Lösen der Schliße macht im Gegensatz zu anderen Apparaten mit großen Schlißen bei NS 26 noch keine Schwierigkeit.

Ob.-Reg.-Rat Prof. Dr. Franz Adickes,
Militärärztliche Akademie, Berlin, Physiologisch-chem. Institut. (63)

Die Verwendung von Reineisen ist in vielen Fällen angebracht, in denen handelsüblicher Stahl zu wünschen übrigläßt; Reineisen nimmt eine Mittelstellung zwischen diesem Stahl und dem rostfreien legierten Stahl ein, worüber praktische Betriebserfahrungen vorliegen. So läßt sich in Draht-, Kaltwalz- und Röhrenwerken die Arbeitsleistung der Beizgestelle sowie Beizketten überwachen und damit zahlenmäßig die Lebensdauer der verwendeten Werkstoffe angeben. Bei verdünnter warmer Schwefelsäure z. B. wurde für Reineisen mindestens die doppelte, oft aber die dreifache Betriebszeit ermittelt wie bei den handelsüblichen Eisen- und Stahl-

sorten. In einem Beizkorb, der zur Hälfte aus Reineisen, zur anderen Hälfte aus Flußstahl bestand und zum Beizen von Walzdraht in Salzsäure 1:2 diente, war nach einer gewissen Zeit der aus Flußstahl gefertigte Teil bis auf geringe Reste zerfressen und demgemäß nicht mehr gebrauchsfähig, während die Stäbe aus dem reinen Eisen ihre fast vollwertige Einsatzstärke behalten hatten. Diese eindeutige Beobachtung führte zur regelmäßigen Verwendung von Reineisen, das sich auch weiterhin als überlegen erwies. Der Versuch verlief unter natürlichen Voraussetzungen, d. h. unverfälschten Betriebsbedingungen. — Als nächstes Beispiel seien Chrom-Badwannen genannt. Behälterbleche aus gewöhnlichem Flußstahl leiden stark unter elektrolytischer Oberflächenzerstörung, wodurch nicht allein die gefürchtete lochartige Korrosion eintritt, sondern auch der verhältnismäßig kostspielige Chrom-Elektrolyt durch Aufnahme von Eisen-Bestandteilen unbrauchbar wird. Reineisen verhält sich gegenüber den chemischen Einflüssen des Chrom-Bades überaus passiv, ebenso wie es dem erwärmten Chrom-Elektrolyten den erforderlichen Widerstand zu leisten vermag. — Weiter ist die Verwendung von Reineisen als Wannenwerkstoff für Salz-bäder, wie sie zum Vergüten von Stahl und Leichtmetall gebräuchlich sind, in nennenswertem Umfang bekanntgeworden; ebenso werden für die Elektroden Flachstäbe in schweren Abmessungen aus Reineisen infolge seines geringeren Abbrandes dem handelsüblichen Stahl vorgezogen. Bei den in Salzbadöfen vorkommenden hohen Temperaturen wurde auch an den zugehörigen Härtegehängen und Pyrometerschutzrohren ein ausreichender Grad von Hitze-widerstand festgestellt. — Dieses unterschiedliche Verhalten bei erhöhten Temperaturen im Vergleich zu anderen unlegierten Eisen-Sorten erklärt sich daraus, daß bei Reineisen die praktische Zundergrenze höher liegt und die einmal gebildete Oxydschicht ziemlich fest haftet; sie liefert also einen zwar nicht vollkommenen, aber doch wirksamen Schutz gegen weiterschreitende Oxydierung, vor allem, wenn die schützende Zunderschicht nicht durch mechanische Einwirkungen oder durch häufige und plötzliche Temperaturschwankungen gewaltsam zerstört wird. Ein derartiger Widerstand gegen Hitze und zugleich eine verminderte Rostungsgeschwindigkeit bei chemischen Angriffen durch Rauchgase konnte an Lufterhitzern, Ofenbauten, Heizkesseln, Gasleitungen, Schwelanlagen, Trockentrommeln, Glühvorrichtungen usw. beobachtet werden. — Seit Jahren verwenden Kupfer-, Messing- und Leichtmetallwerke Reineisenbleche in den verschiedensten Stärken als Unterlagen beim Glühen von Blöcken, Blechen, Stäben, Drähten und anderen Erzeugnissen. Außer der geringeren Zunderneigung kommt für diesen Zweck noch ein weiterer Vorteil zur Geltung, nämlich der, daß sich der reine und homogene Werkstoff durch den Glühvorgang weniger buckelt oder verzieht; infolgedessen können die Bleche länger in Betrieb gehalten werden, ohne die notwendige Flachheit zu verlieren. Auf dem großen Gebiet der Eisen- und Stahlkorrosion ist der Austausch möglichst vieler praktischer Erfahrungen erwünscht. Die verschiedenen an Reineisen (Armcoeisen) gemachten Erfahrungen sollen hierzu ein Beitrag sein.

Dr. H. Kalpers, Refrath b. Köln. (62)

Betrachtungen über Gaswascher mit Füllkörpern*). Von den seit langer Zeit bekannten Füllkörpern für Gaswascher usw. haben sich die beiderseits offenen, als Hohlzylinder mit einem der Länge gleichen Durchmesser ausgeführten Raschig-Ringe am besten bewährt. Eine ungleichmäßige Benetzung der Füllkörper kann nur dadurch eintreten, daß bei großen Einheiten die abwärts rieselnde Waschflüssigkeit durch den entgegengerichteten Gasstrom zur Seite gedrängt wird oder die Flüssigkeit beim Herabrieseln einzelne Rinnsale bildet. Dieser Nachteil wird durch die Verwendung von Drehwaschern vermieden. In diesen wird die Waschflüssigkeit immer wieder auf der nächsten Füllkörperschicht gleichmäßig durch Verteiler aufgegeben, die aus konzentrischen Polygonrohren bestehen. Mit ihrer Hilfe können die Zulaufmengen ferner in den verschiedenen Ringzonen unter Berücksichtigung der Berieselungsdichte beliebig eingestellt werden. Zu deren Messung dienen in einigen Höhenlagen des Waschers eingeführte Probeentnahmetrichter, von denen jeder einer anderen Ringzone zugeordnet ist. Von den Trichtern führen Abflußleitungen durch die Behälterwand nach außen in die zugehörigen Meßgefäße. Dieses Mittel der nur einmal vorzunehmenden Einstellung der Berieselungsdichten nach Ringzonen in Anpassung an die durch die Messungen festgestellten Verteilungsdichten in verschiedenen Höhen des Waschers ist von grundsätzlicher Wichtigkeit zur Erzielung einer für die gesamte Wascherhöhe gleichmäßig bleibenden Flüssigkeitsverteilung über die Füllkörper. Der Drehwascher zeigt daher bei praktisch vollkommener Gleichmäßigkeit der Verteilung der Waschflüssigkeit über sämtliche Füllkörper und in allen Lagen zugleich eine sehr verminderte Randgängigkeit der Waschflüssigkeit, so daß praktisch die gesamte Waschflüssigkeit der Benetzung der Füllkörper dient. Bei dem Austausch von Raschig-Ringen durch Wendeldrahtfüllkörper mit etwa der gleichen Oberfläche in einem Drehwascher wurden wesentlich ungünstigere Ergebnisse erhalten. Der Druckabfall war zwar erheblich geringer als bei Raschig-Ringen, die Waschflüssigkeit lief aber viel zu rasch durch den Wascher hindurch, so daß die Berührungszeit mit dem Gas zu gering blieb. (79)

* E. Hurlbrink Brennstoff-Chem. 23, 107 [1942].

AUS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE UND VERWANDTEN GEBIETEN

Die Erdölförderung der Welt¹⁾ betrug 1941 (1940) 2232 (2158) Mio. Faß. Daran waren beteiligt: die USA. mit 1398 (1338) Mio. Faß, die UdSSR. mit 242 Mio. Faß, Venezuela mit 226 (186), Iran mit 64 (80) und Niederländisch-Indien mit 61 (65), Mexiko mit 40 (42), Irak mit 10 (26) Mio. Faß. (5225)

Zur wirtschaftlichen Erschließung der japanischen Hilfsquellen in Südostasien²⁾ unter einheitlichen Gesichtspunkten soll, wie die Presse meldet, ein neuer Vierjahresplan der Regierung im Frühjahr in Kraft treten. Sieht man von synthetischem Kautschuk ab, so entfielen in den letzten Jahrzehnten 90% der Weltkautschukerzeugung auf Südostasien. Ausgeführt wurden 1940 (1939 u. 1938) aus den Britischen Malayaenstaaten 773000 (562000 u. 535000) metr. t, Niederländisch-Indien 544000 (378000 u. 303000) t, Indochina 65000 (69000 u. 58000) t, Thailand 43000 (42000 u. 37000) t. Japan, das bereits in den letzten Jahren seinen Kautschuk aus Indochina und Thailand bezog, verfügt jetzt noch über die malayischen Plantagen und einen beträchtlichen Teil der Erzeugung Niederländisch-Indiens. Japan, das auf seinen Inseln nur einige 1000 t Zinnerze erzeugte, stellte im vorigen Jahr seinen Bedarf durch Verträge mit Thailand und Indochina sicher und verfügt jetzt über die reichsten Zinnvorkommen der Welt. Der Zinngehalt der in Südostasien 1939 (1938 u. 1937) geförderten Erze betrug: Britische Malayaenstaaten³⁾ 54914 (43361 u. 77264) long t, Niederländisch-Indien 31281 (27299 u. 39133) long t, Thailand 16991 (14704 u. 15786) long t, Burma — (4412 u. 4636) long t, Indochina 1470 (1599 u. 1577) long t. Die Erzeugung sämtlicher Fördergebiete wird in Penang und Singapore, daneben in Niederländisch-Indien verhüttet. 1939 wurden in den Britischen Malayaenstaaten 81500, in Niederländisch-Indien 14788 long t Sn erzeugt. Auch Japans Friedensbedarf an Mineralöl (rd. 4 Mio. t)⁴⁾ ist, wie die Schanghaier Wirtschaftspresse mitteilt, seit der Eroberung der Ölquellen Borneos sichergestellt. Die Produktion von Borneo wird auf 3 Mio. t geschätzt, die heimische japanische Produktion und die Erträge der japanischen Konzession in Nordsachalin auf je 0,2 Mio. t, die Erzeugung Mandschukuos auf 0,5 Mio. t. Besonders wertvoll sind die Ölquellen von Balik-Papan auf Borneo wegen des hohen Toluol- und Xylol-Gehaltes, der dem britischen Shell-Oil-Trust seinerzeit eine führende Stellung in der Erzeugung von Trinitrotoluol sicherte.

Weiterhin wurde die japanische Wirtschaft durch die Kontrolle über die großen Anthrazitvorkommen Indochinas sowie über ausgedehnte Kohlenvorkommen in anderen südostasiatischen Ländern bereichert. Die jährliche Produktion 1939 (1938 u. 1937) von Indochina betrug 2,6 (2,34 u. 2,308) Mio. metr. t, von Niederländisch-Indien 1,755 (1,457 u. 1,364) Mio. metr. t, der Britischen Malayaenstaaten 402000 (486000 u. 638000) metr. t. Die Gewinnung von Eisenerzen wurde in Südostasien vor allem in den Philippinen⁵⁾ und den Britischen Malayaenstaaten vorangetrieben. Noch nicht abgebaut wurden die Vorkommen im Nordosten der philippinischen Insel Mindanao, die auf 500 Mio. t geschätzt werden. Die Produktion auf der Insel Luzon wurde in den letzten Jahren auf über 1 Mio. t gesteigert, davon gingen 1940 1,19 Mio. t nach Japan. Die Erzeugung der Britischen Malayaenstaaten Johore und Trengganu betrug 1940 (1939) 1,87 (1,99) Mio. t und ging fast ganz nach Japan. Noch nicht erschlossene Vorkommen finden sich auf Borneo und Celebes (schätzungsweise 1,5 Mrd. t). In Indochina gibt es in Tonking Eisenvorkommen; im Jahre 1938 wurden 30000 t nach Japan ausgeführt. Manganerze wurden in Südostasien auf den Philippinen⁶⁾ gewonnen; die Insel Luzon führte 1940 (1939 u. 1938) 57119 (34864 u. 49359) t aus. In den Britischen Malayaenstaaten betrug die Produktion der Staaten Kelantan und Trengganu 1939 (1938) 31953 (32483) t und ging hauptsächlich nach Japan. Durch die Kontrolle über die philippinischen⁷⁾ Chromvorkommen verfügt Japan nun auch über mehr Cr; die Ausfuhr an Chromerzen der Insel Luzon betrug 1940 (1939) 193393 (126749) t. Die Produktion Südostasiens an Wolframerzen, die zusammen mit Sn-Erzen auftreten, betrug in den letzten Jahren 25% der Weltproduktion. Beteiligt waren (Konzentrate mit 60% W) 1938 (1937) Burma mit 6334 (5924) metr. t, die Föderierten Malayaenstaaten mit 667 (955) t, die Nichtföderierten Malayaenstaaten mit 333 (279) t, Indochina mit 545 (648) t, Thailand mit 251 (221) t. Dabei sind die Sn-W-Konzentrate noch nicht berücksichtigt, von denen z. B. Burma 1939 (1938) 12212 (10602) t ausführte. Die wichtigen Lagerstätten von Tavoy und Mergui, Südburma, sind bereits in japanischer Hand. Molybdänminerale finden sich in den noch nicht ausgebeuteten Vorkommen auf Borneo an der Grenze von Sarawak, Kupfererze u. a. in der indochinesischen Provinz Tonking. Die Zink-Erzeugung Indochinas betrug 1939 (1938) 5439 (4470) t. Aus den Blei-Silber-Vorkommen (von Bawdwin) gewann die Burma Corp. Ltd. 1939 (1938) 77220 (80166) t Rohblei

und 59500 (60700) t Zn-Konzentrate. Als Nebenprodukte gewann die Gesellschaft 921 (959) t Nickel und 229 (238) t Kobalt. Antimon kommt im Innern Borneos und in Sarawak vor, die Ausfuhr war gering. In Sarawak sollen auch wichtige Quecksilbervorkommen festgestellt worden sein. Aus den Bauxitlagerstätten der Sumatra vorgelagerten Insel Bintam wurden 1939 (1938 u. 1937) 300000 (245354 u. 198970) t gefördert, aus den Lagerstätten des Malayaenstaates Johore 93740 (55965 u. 19305) t, vorwiegend für die Ausfuhr nach Japan. Weitere Lager gibt es in Tonking (Indochina) bei Langsong. Die früheren Schwierigkeiten in der japanischen Salzversorgung sind nun auch überwunden, da vor allem Niederländisch-Indien, Thailand und Indochina einen Überschuß davon haben. Daneben kann die Salzgewinnung aus Meerwasser erweitert werden. Von den Phosphatvorkommen Südostasiens wurden 1939 auf der Weihnachtsinsel (Britische Malayaenstaaten) 162425 t, in Indochina 37341 t, in Niederländisch-Indien 33113 t abgebaut. In der indochinesischen Provinz Tonking wurden bei Laokay Apatitvorkommen entdeckt, die auf 100 Mio. t geschätzt und erschlossen werden sollen. Wichtig für Japan ist auch Südostasiens Erzeugung an Kopra sowie Cocosnußöl. Die Ausfuhr an diesen Stoffen betrug 1939 (1938 u. 1937): Niederländisch-Indien 52900 sowie 900 (55600 u. 49800 sowie 2000 u. 2800) metr. t, Philippinen 39900 sowie 16800 (34200 u. 32700 sowie 16600 u. 16300) t, Britische Malayaenstaaten 1600 sowie 6300 (18900 u. 20400 sowie 5000 u. 4100) t, weiterhin führte Indochina 1000 (1000 u. 1100) t Kopra aus. (5097)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Kriegsauszeichnungen: Prof. Dr. E. Schilling, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Bastfaserforschung, Mährisch-Schönberg und Sorau, erhielt in Würdigung seiner Verdienste um die Faserstoffforschung das Kriegsverdienstkreuz.

Gefallen: Dr. phil. H. Bräuninger, Bitterfeld, Chemiker der I. G. Farbenindustrie A.-G., Farbenfabrik Wolfen, Mitglied des VDCh seit 1938, am 22. Mai im Osten im Alter von 32 Jahren. — Dipl.-Ing. L. Heppel, Chemiker und Prokurist der Wunnerschen Bitumenwerke G. m. b. H., Unna (Westfalen), Mitglied des VDCh seit 1938, am 28. Mai im Alter von 28 Jahren in Afrika. — Student H. Tilly, Remscheid-Lüttringhausen, Mitglied der Dechema, als Leutnant in einem Inf.-Regiment am 10. Juni bei den Kämpfen im Osten im Alter von 22 Jahren.

Ehrungen: Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. M. Pier, Direktor der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh., erhielt anläßlich seines 60. Geburtstages in Würdigung seiner Verdienste um die katalytische Hochdruckhydrierung der Kohle die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft und wurde zum Ehrensenator der Universität Heidelberg ernannt.

Jubiläen: K. Freitag, Direktor der A. Riebeck'schen Montanwerke, Grubenverwaltung Oberröblingen, feiert am 1. August sein 25jähriges Dienstjubiläum. — Dr. E. Fritzweiler, Berlin, Techn. Aufsichtsbeamter i. R. der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, Mitglied des VDCh seit 1898, feierte am 20. Juli sein goldenes Doktor-Jubiläum. — Direktor G. Wünsch, Berlin, Vorstandsmitglied der Askania-Werke, bekannt durch seine Arbeiten für die Entwicklung der Strahlrohrregler, feiert am 27. Juli sein 25jähriges Dienstjubiläum.

Ernannt: Dr.-Ing. W. Rossée, Berlin, Mitinhaber der Chemischen Laboratorien Dr. W. Rossée und Dr. F. v. Morgenstern, Braunschweig, zum Regierungschemiker. — Dr. phil. nat. P. Wulff, Frankfurt a. M., Doz. für physikalische Chemie, Leiter der Forschungs- und Beratungsstelle für physikalisch-chemische Betriebskontrolle und Laboratoriumstechnik der Dechema, zum apl. Prof. der Universität.

Berufen: Doz. Dr.-Ing. H. Brückner, bisher Abt.-Leiter am Gasinstitut der T. H. Karlsruhe, ist als Chefchemiker in die Direktion der Süddeutschen Kalkstickstoff-Werke A.-G. (früher Bayerische Stickstoff-Werke) in Trostberg (Obb.) eingetreten.

Gestorben: Ing.-Chem. F. X. Mik, Mitarbeiter der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., Mitglied des VDCh seit 1933, am 5. Juli 1942. — Dr. F. Scholl, Stuttgart, Direktor i. R. der I. G. Farbenindustrie A.-G. Werk Höchst, Mitglied des VDCh seit 1906, vor kurzem im Alter von 75 Jahren.

Redaktion: Dr. W. Foerst.

Redaktion: Berlin W 35, Potsdamer Straße 111. Fernsprecher: Sammelnummer 219501, Nachruf 211606. — Geschäftsstelle des VDCh: Berlin W 35, Potsdamer Straße 111. Fernsprecher: Sammelnummer 219501, Nachruf 210134. Telegramme: Chemikerverein Berlin. Postcheckkonto: Verein Deutscher Chemiker, Berlin 78853. — Verlag und Anzeigenverwaltung: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Woyrschstraße 37. Fernsprecher: Sammelnummer 219736. Postcheckkonto: Verlag Chemie, Berlin 15275.

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Redaktion.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 14, 357 [1941].

²⁾ Vgl. Chem. Ind. 85, 50 [1942].

³⁾ Vgl. ebenda 15, 40 [1942]. ⁴⁾ Vgl. ebenda 14, 357 [1941]. ⁵⁾ Vgl. ebenda 15, 40 [1942].