

Zusammenfassung.

Das wesentliche Ergebnis der voranstehenden Untersuchung besteht darin, daß durch sie die eigentliche Primärreaktion zwischen graphitischem Kohlenstoff und reinem Sauerstoff, die gleichzeitige Bildung von zwei Molekülen Kohlenoxyd und einer Molekel Kohlendioxyd wohl mit ziemlicher Sicherheit festgelegt werden konnte. Ferner konnte gezeigt werden, daß die Anwesenheit von Kohlenoxyd bei tiefen Temperaturen den Vorgang stark beeinflußt (unter vorwiegender Bildung von Kohlendioxyd), während bei hohen Temperaturen (selbst bei Gegenwart von Sauerstoff) das vorhandene Kohlendioxyd teilweise zu Kohlenoxyd reduziert wird. In gewissem Umfang macht sich also auch bei dem dynamischen Prozeß die für das Gleichgewicht maßgebende thermodynamische Affinität der Reaktionsteilnehmer geltend, welche bekanntlich bei tiefer Temperatur die Kohlendioxydbildung, bei hoher die Kohlenoxydbildung begünstigt. Doch wäre es verfehlt, den Versuch zu machen, die für das Gleichgewicht geltenden Ergebnisse unmittelbar auf die in verdünnten Gasen zu beobachtenden Geschwindigkeitsphänomene zu übertragen, da man hier völlig andere Konzentrationsverhältnisse der beteiligten Gase als im Gleichgewicht vor sich hat (Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Sauerstoff in größtenteils gleicher Menge!), vor allem auch, weil im allgemeinen die zur Reaktion gelangenden Gase eine andere Temperatur besitzen als der verbrennende Kohlestab.

Aus dem Versuchsmaterial ergibt sich weiterhin eine Anzahl mehr ins einzelne gehender Aussagen über den Reaktionsmechanismus der Ver-

brennung, die zum Teil wohl als einigermaßen sichergestellt angesehen werden können, zum Teil aber noch den Charakter von Arbeitshypothesen tragen und daher einer Nachprüfung bedürfen. Ich habe mich in der voranstehenden Darstellung vor allem bemüht, das vielseitige und beim ersten Anblick zum Teil sogar etwas widersprüchsvolle Beobachtungsmaterial auf möglichst wenige und einigermaßen plausible Grundphänomene zurückzuführen. Daß diese Gedankengänge zum Teil noch nicht ganz zwingend sind, geht allein schon aus dem Umstande hervor, daß, wie bereits eingangs erwähnt wurde, Dr. Sihvonen aus seinen Beobachtungen einige Schlußfolgerungen zieht, die von den hier besprochenen abweichen.

Ein Teil der noch bestehenden Unsicherheiten ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß die Durchführung der Versuche mit größeren Schwierigkeiten verknüpft war, als es im voranstehenden geschildert werden konnte, daß für sie aber trotzdem nur eine recht beschränkte Zeit zur Verfügung stand. Infolgedessen sind die unmittelbaren experimentellen Ergebnisse, trotz des Aufwandes größter Sorgfalt, Energie und Sachkenntnis durch Dr. Sihvonen, zum Teil noch nicht hinreichend scharf, zum Teil auch noch etwas lückenhaft geblieben. Eine Fortsetzung und Ergänzung der Versuche nach verschiedenen Richtungen hin ist daher geplant. Insbesondere zur Aufklärung der energetischen Verhältnisse bedarf es noch einer Verbesserung und Erweiterung der experimentellen Unterlagen; vor allem erscheint eine Nachprüfung der bei der Adsorption von Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd auftretenden Wärmetönungen wünschenswert.

[A. 119.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Ein einfaches und genaues Verfahren colorimetrischen Analysierens.

Von Prof. Dr. FRIEDRICH F. HAHN und Dr. RUDOLF KLOCKMANN.

Chemisches Institut der Universität Frankfurt a. M.

(Eingeg. 24. September 1930.)

Es ist sehr leicht, die Menge färbenden Stoffes in einer gefärbten Lösung auf 5—10% ihres Wertes zu schätzen, aber es ist recht schwer, sie auf 1—2% genau zu messen. Im folgenden soll ein Verfahren beschrieben werden, das bei größter Einfachheit in Hilfsmitteln und Durchführung diese Genauigkeit erreicht und dabei den Beobachter nicht ermüdet, selbst bei Reihenanalysen nicht. Dieser Umstand trägt wesentlich zur Erreichung einer guten und gleichbleibenden Meßgenauigkeit bei, denn Frische oder Müdigkeit des Beobachters, Zutrauen zu dem Verfahren oder Mißtrauen in seine Durchführbarkeit, Freude an der Arbeitsweise oder Widerwillen gegen sie können die Genauigkeit und Sicherheit einer so subjektiven Messung, wie es die Farbvergleichung ist, ausschlaggebend beeinflussen.

Die Entscheidung: „Zwei Lösungen sind farbgleich“ ist für einen Beobachter mit einiger Selbstkritik wesentlich unangenehmer zu treffen als die Aussage: „Sie sind deutlich voneinander verschieden“. Noch leichter und angenehmer wird die Aufgabe, wenn nur geprüft werden soll, ob Lösung X deutlich zwischen Lösung A und B liegt, vorausgesetzt nur, daß die Grenzen A und B genügend weit voneinander entfernt sind.

Haben die Grenzlösungen die Konzentrationen a und b, und setzt man die Konzentration jeder unbekannten Probe, die zwischen den Grenzen zu liegen scheint,

gleich $\frac{a+b}{2}$, so ist der größte Fehler, den man bei diesem Eingrenzen begehen kann: $\pm \frac{a-b}{2}$ oder $100 \frac{a-b}{a+b} \%$ der vorhandenen Menge.

Es haben nun zahlreiche Versuche gezeigt, daß bei den üblichen colorimetrischen Verfahren ein Konzentrationsquotient von $a:b = 1:2$ regelmäßig genügt, um Zwischenkonzentrationen als deutlich innerhalb der Grenzen liegend ansprechen zu können; der größte Fehler der Einzelmessung wird demnach bei zweckmäßigem Eingrenzen weniger als 10% betragen. Er kann durch Mittelbildung aus einer größeren Zahl von Messungen weitgehend verkleinert werden, und für die Durchführung solcher Meßreihen läßt sich ein einfaches Verfahren ableiten. Die zu prüfende Lösung X sei stärker als die stärkere der Grenzlösungen, also ihre Konzentration $x > a > b$. — Wir verdünnen X so lange mit Wasser, bis die Konzentration der Probe innerhalb der Grenzen a und b liegt, fahren dann mit dem Verdünnen fort, bis die untere Grenze (b) erreicht ist, geben nun wieder von Lösung X hinzu, bis die obere Grenze (a) überschritten ist, und können dies beliebig oft wiederholen, bis wir eine genügende Anzahl von Verdünnungsverhältnissen erhalten haben, die x auf einen zwischen a und b liegenden Wert bringen.

Sind 1 cm^3 von Lösung X und $w \text{ cm}^3$ Wasser gemischt worden, so ergibt sich für die Konzentration einer innerhalb der Grenzen liegenden Probe

$$a > x \cdot \frac{1}{1+w} > b \quad (1)$$

oder:

$$\frac{x}{a} < \frac{1+w}{1} = q < \frac{x}{b} \quad (2)$$

Der Mittelwert q_m aller Faktoren q, die in dieser Weise durch Eingrenzen bestimmt wurden, wird offenbar dann dem Werte $\frac{2x}{a+b}$ gleich werden (so daß durch Multiplizieren von $\frac{a+b}{2}$ mit q_m der richtige Wert von x erhalten wird), wenn die Einzelwerte von q äquidistant zwischen den Grenzen x/a und x/b verteilt liegen, und das ist stets dann erreicht, wenn man l konstant hält und w um bestimmte, stets gleiche Beträge ändert, nicht dagegen, wenn w konstant gehalten und l um gleiche Beträge verändert wird (folgt aus Gleichung 2). Man darf also bei der erwähnten Arbeitsweise nur solche Messungswerte verwenden, die beim stufenweisen Verdünnen der Probe mit Wasser erhalten werden, nicht aber zu einer zu weit verdünnten Probe stufenweise Lösung hinzufügen und die dabei eingegrenzten Proben auswerten.

Nun ist noch ein Umstand zu beachten: Zwei Lösungen werden dann deutlich voneinander verschieden erscheinen, wenn sich ihre Konzentrationen um einen gewissen Mindestbetrag voneinander unterscheiden. Tatsächlich werden also die Proben nicht zwischen die Konzentrationen der Grenzlösungen, sondern zwischen die noch etwas näher aneinander liegenden „Sichtgrenzen“ eingegrenzt. Und hierin liegt eine Schwierigkeit, da der Abstand der unbekannten Sichtgrenzen von den bekannten Grenzlösungen theoretisch nicht erfaßbar ist¹⁾. Zahlreiche Messungen, mit allen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt, die ein unbeeinflußtes Beobachten gewährleisten müßten, haben ergeben: Sei $a - \alpha$ die Konzentration einer Lösung, die eben deutlich schwächer erscheint als $a, b + \beta$ die Konzentration, die eben stärker erscheint als b , so ist weder $\alpha = \beta$, noch etwa $\alpha : \beta = a : b$ ²⁾.

Aus diesem Grunde muß der „optische Mittelwert“ der für die Messung verwendeten Grenzlösungen durch Eichen mit einigen Analysenlösungen bekannten Gehaltes ermittelt werden. In der praktischen Durchführung ergibt sich danach folgende einfache Arbeitsweise:

¹⁾ Experimentell ist der Abstand zweier deutlich unterscheidbarer Lösungen selbstverständlich nur als Mittelwert zahlreicher Messungen zu erfassen, in denen bestimmt wird: Bei welchem Konzentrationsunterschied werden Lösungen stets als verschieden erkannt, bei welchem manchmal als verschieden, manchmal als gleich angesprochen, bei welchem immer für gleich gehalten.

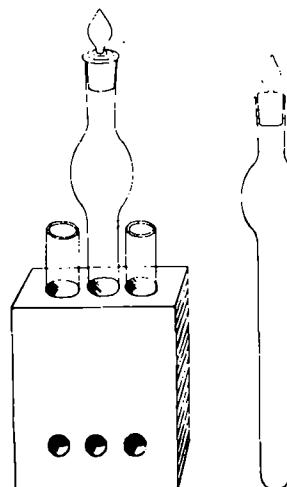
²⁾ Das letzte sollte man bei Gültigkeit des Weber-Fechner'schen Reizschwellensatzes erwarten. Nach unseren Versuchen gilt er ganz sicher nicht, sobald man Kontrastfilter anwendet, und das erleichtert die Erkennung kleiner Farbunterschiede außerordentlich. Der hierdurch bedingte Fehler tritt übrigens genau so auf, wenn zwei Lösungen auf Farbgleichheit geprüft werden und aus einer Reihe derartiger Proben das Mittel gebildet wird. Lösung x ist auf Farbgleichheit mit Lösung C verdünnt worden, bedeutet ja ebenfalls

nicht, daß $x \cdot \frac{1}{1+w} = c$ ist, sondern nur: Es ist

$$c - \gamma < x \cdot \frac{1}{1+w} < c + \delta.$$

Im Mittel zahlreicher Messungen hat sich ergeben, daß dabei wieder weder $\gamma = \delta$ noch etwa $\gamma : \delta = (c - \gamma) : (c + \delta)$ ist.

Ein Schaublock (Komparator nach Michaelis für ph-Messungen) enthält drei senkrechte Bohrungen zur Aufnahme der Proberöhren, und diese schneidend drei waagerechte Schaulöcher von etwas geringerem Durchmesser (vergl. Figur). In die äußeren Bohrungen kommen



Schaublock und Mischrohr für colorimetrische Analyse.
Der Block trägt auf der vom Beschauer abgewandten Seite einen Metallrahmen, in den eine Matscheibe und ein Kontrastfilter eingeschoben werden können, so daß sie die Schaulöcher bedecken.

zylindrische Proberöhren mit den Grenzlösungen, in die mittlere Bohrung das „Mischrohr“, das oben birnenförmig erweitert und mit Schliffstopfen versehen ist³⁾.

Die zu messende Lösung kommt in eine Bürette, in eine andere Wasser. Man gibt in das trockene Meßrohr 3 bis 5 cm^3 Lösung (je nach ihrer Stärke, die man leicht roh abschätzen kann) und dann kubikzentimeterweise Wasser. Nach jedem Zusatz prüft man, ob die Probe in den Grenzen liegt, und sobald dies der Fall ist, notiert man die angewandten Mengen Lösung und Wasser. Man gibt weiter Wasser zu und notiert alle weiteren Werte von l und w, die eingegrenzte Proben liefern. Sobald eine Probe nicht mehr deutlich in den Grenzen liegt, zählt dieser Wert nicht; man gibt vielmehr jetzt Lösung hinzu, bis die Probe etwas zu stark ist (ohne Meßwerte zu notieren) und verdünnt nun von neuem, wobei man eine neue Reihe von Meßwerten erhält. Es ist unbedingt ratsam, sich in keiner Weise mit zweifelhaften Proben zu plagen, vielmehr nur die zu werten, die beim ersten Blick deutlich als im eingegrenzten Gebiet liegend erkannt werden. In dieser Weise erhält man mit leichter Mühe in etwa 5 min eine Reihe von 8 bis 10 Wertepaaren l und w, aus denen man die Faktoren $q = \frac{1+w}{1}$ bestimmt, am einfachsten mit Hilfe einer Tabelle mit doppeltem Eingang für die in Betracht kommenden Werte von $l = 3 - 10$; $w = 1 - 20$. Mit dem Mittelwert aller q multipliziert man den „optischen Mittelwert“ der Grenzlösungen, um die Konzentration X der analysierten Lösung zu erhalten. Wie oben erwähnt, ist der optische Mittelwert der Grenzlösungen weder gleich dem arithmetischen, noch gleich dem geometrischen Mittel aus ihren Konzentrationen, sondern durch einige Versuche mit Lösungen bekannten Gehaltes zu ermitteln.

³⁾ Maßröhren und Mischrohr aus Röhren der Rheinischen Präzisionsglaswerke in Aachen, jetzt Schott u. Gen., Jena, bei denen ein völlig gleichmäßiger Querschnitt gesichert ist. Abweichungen im Durchmesser werden zwar durch die Bestimmung des optischen Mittelwertes ausgeglichen werden; stören können dagegen bei gewöhnlichen Röhren Abweichungen von der kreisrunden Form des Querschnittes.

Beispiel:**Colorimetrische Chrombestimmung.**

Stammlösung: 7,666 g Kaliumchromat werden zum Liter gelöst; 1 cm³ enthält 30 mg Cr₂O₃.

Grenzlösungen: 11,0 und 9,1 cm³ Stammlösung wurden zu 100 cm³ aufgefüllt.

Eichung: Durch Verdünnen geeigneter Mengen Stammlösung auf 100 cm³ wurden Eichlösungen hergestellt, die stärker waren als die stärkste Grenzlösung; diese Eichlösungen wurden wie oben beschrieben mit Wasser verdünnt und die in den Grenzen liegenden Mischungsverhältnisse notiert.

In der folgenden Tabelle sind die angewandten Kubikzentimeter Lösung (l) und Wasser (w) angegeben. Die Werte für $q = \frac{l+w}{l}$ sind nur bei den Proben angeführt, die deutlich innerhalb der Grenzen lagen. Die Zeichen + oder - in der Spalte für q deuten an, daß die Probe deutlich stärker erschien als die stärkere oder schwächer als die schwächere Grenzlösung. Dividiert man in jeder Reihe den bekannten Gehalt der Eichlösungen (oberste waagerechte Zeile) durch den Mittelwert q_m (vorletzte Zeile), so erhält man den optischen Mittelwert der Grenzlösungen M (letzte Zeile).

Als Kontrastfilter wurde ein mäßig starkes Kobaltglas verwendet.

1 cm³ Eichlösung enthält an mg Cr₂O₃:

I. 5,712	II. 7,560	III. 5,991	IV. 8,112	V. 10,200							
l	w	q	l	w	q	l	w	q	l	w	q
5	4		5	6	+	5	3	+	5	7	+
5	2,00		7			4			8	2,60	6
6	-		8	2,60		5	2,00		9	2,80	7
7			9			6			10		8
10	8		10			7	-		11		9
9	1,90		12	-		10	8	+	12	-	10
10	2,00					9	9		5	11	
11			10	13		10	2,00		13		12
12	-		14	2,40		11	2,10		15	2,67	13
13			15	2,50		12			16	2,78	14
18	14		16	2,60		13			17	2,89	15
15			17	2,70		14	-		18		
16	1,89								8	16	+
17	1,94		17			15				17	
18	2,00					16				18	
19	2,06					17	2,00			19	3,38
20						18	2,06			20	3,50
21						19	2,12			21	3,63
22						20	2,18			22	
						21				23	-
						22					
						23	-				
qm = 1,970	2,560		2,066			2,748			3,448		
M = 2,899	2,953		2,900			2,952			2,958 mg		

Optischer Mittelwert der Grenzlösungen im Durchschnitt:
2,93 mg/cm³.

Die Tabelle zeigt deutlich, daß der optische Mittelwert der Grenzlösungen durch Versuche bestimmt werden muß und nicht aus den Konzentrationen der Grenzlösungen erreicht werden kann; das arithmetische Mittel aus diesen wäre 3,015, das geometrische 3,003 mg Cr₂O₃. Sie zeigt aber ebenso, daß der experimentell gewonnene optische Mittelwert eine recht gute Meßgenauigkeit ver-

spricht, denn die größte Abweichung eines Einzelwertes vom Durchschnitt aller Eichungen beträgt nur $\pm 1\%$.

Zahlreiche Proben an weiteren Lösungen, deren Konzentration während der Ausführung der Messung nicht bekannt war, zeigten, daß diese Genauigkeit tatsächlich erreicht werden kann. Es ist damit ein Verfahren geschaffen, das nach der Einfachheit der Durchführung und der Genauigkeit der Ergebnisse manche bisher gebräuchliche Bestimmungsmethoden ersetzen kann. Als Beispiel sei die Ermittlung des Chromgehalts von Gerbbrühen erwähnt; sie wurde bisher im allgemeinen wie folgt durchgeführt:

Eine geeignete Menge der Brühe wird durch Kochen mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und das überschüssige H₂O₂ durch fortgesetztes Kochen zerstört. Dann wird abgekühlt, angesäuert und das Chromat maßanalytisch bestimmt; geschieht dies jodometrisch, so ist das Verfahren bei Massenanalysen recht kostspielig. Überdies besitzt es bei weitem nicht etwa die Genauigkeit einer gewöhnlichen maßanalytischen Chromatbestimmung, da in den vorbereitenden Operationen merkliche Fehlerquellen stecken. Enthält die zu analysierende Brühe Kalksalze, so wird durch Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd Calciumsuperoxyd gefällt, das selbst längeres Kochen überdauern kann. In solchen Fällen kann man beim Ansäuern der Chromatlösung, wenn man sorgfältig beobachtet, die Farbe der Überchromsäure auftreten und sofort wieder verschwinden sehen; dann ist also ein Teil des gebildeten Chromats wieder zu Chrom(3)-salz reduziert. — Ferner können solche Brühen der Art ihrer Herstellung nach sehr leicht organische Stoffe enthalten, die von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd nicht völlig zerstört werden (natürlich erst recht nicht von Chromat in alkalischer Lösung), die dagegen in saurer Lösung Chromat reduzieren; auch dies würde einen Mindergehalt an Chrom vortäuschen. Die colorimetrische Analyse einer Reihe von technischen Chrombrühen⁴⁾ ergab in vier Fällen völlige Übereinstimmung mit den Soll-Werten; bei zwei besonders starken Brühen fanden wir colorimetrisch merklich höhere Chromgehalte, die bei der Überprüfung innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt wurden (z. B. 175,7 und 173,7 mg). Eine Wiederholung der jodometrischen Bestimmung mit besonderer Vorsicht ergab dagegen um 4% mehr als die erste; da bei der Farbmessung nicht angesäuert wird, ist das Ergebnis erklärlich.

Die vorstehend beschriebene Meßtechnik ist stets dann anwendbar, wenn die fertige, gefärbte Lösung noch mit Wasser oder geeigneten Reagenzien verdünnt werden darf (Eisen mit Rhodanid-Lösung), nicht dagegen, wenn sich die Färbung unter bestimmten Bedingungen entwickeln muß und beim Verdünnen möglicherweise Veränderungen eintreten. Das Wesen der Genauigkeitssteigerung wird dadurch nicht berührt; in solchen Fällen stellt man von vornherein eine Anzahl von „Proben“ verschiedener Konzentration her und reiht sie in eine Stufenleiter von „Maßlösungen“ ein. Durch Mittelbildung wird dann ebenfalls die Genauigkeit weit über das Maß einer einzelnen Vergleichung gesteigert. In dieser Form ist das Verfahren kürzlich für die Bestimmung kleinster Magnesiummengen beschrieben worden⁵⁾.

[A. 136.]

⁴⁾ Für deren Überlassung danken wir der Adler und Oppenheimer A.-G., Neumünster, auch an dieser Stelle bestens. ⁵⁾ Pregl, Festschrift der „Mikrochemie“, S. 127 [1929].

Patentanwalt Dr.-Ing. W. Bleistein: „Metallluftschiffe.“

Obwohl bereits Schwarz, der Vorläufer des Grafen Zeppelin, ein Luftschiff mit Aluminiumhülle gebaut hat, ist erst Ende des vorigen Jahres das erste moderne Ganz-Metall-Luftschiff der Detroit Aircraft Corporation in Amerika entstanden. Hier wurde das System der Starrluftschiffe mit dem der Prallluftschiffe kombiniert; Gerüst und metallische Außenhülle nehmen die statischen Beanspruchungen auf, während mit Hilfe eines inneren Überdrucks die dynamischen Beanspruchungen ausgeglichen werden. Der Bau des Schiffes

VERSAMMLUNGSBERICHTE**XIX. ordentliche Mitglieder-Versammlung der wissenschaftlichen Gesellschaft für Luftfahrt e. V.**

Breslau, 10. bis 13. September 1930.

Vorsitzender: Geh.-Rat Prof. Dr.-Ing. e. h. Schütte.

Prof. Prantl wurde die Medaille des „Daniel-Guggenheim-Fund“, Prof. W. Georgii die „Otto-Lilienthal-Medaille“ verliehen.