

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	l	w	q
5	4		5	6	+	5	3	+	5	7	+	3	5	+
	5	2,00		7			4			8	2,60		6	
	6	—		8	2,60		5	2,00		9	2,80		7	3,33
	7			9			6			10			8	
				10			7	—		11			9	—
10	8			11						12	—		10	
	9	1,90		12	—	10	8	+				5	11	
	10	2,00					9		9	13			12	3,40
	11		10	13			10	2,00		14			13	
	12	—		14	2,40		11	2,10		15	2,67		14	
	13			15	2,50		12			16	2,78		15	—
				16	2,60		13			17	2,89			
18	14			17	2,70		14	—		18			16	+
	15			18								8	17	
	16	1,89				17	15						18	
	17	1,94					16						19	3,38
	18	2,00					17	2,00					20	3,50
	19	2,06					18	2,06					21	3,63
	20						19	2,12					22	
	21						20	2,18					23	—
	22						21							
							22							
							23	—						
$q_m = 1,970$			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 Gerbrühen 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 Chrombrühen*) 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.]

*) 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].

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-Lillenthal-Medaille“ verliehen.

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

gelang, nachdem die Schwierigkeiten der Nahtbildung überwunden waren. Nicht einfach gestaltete sich die Füllung mit Helium. Das angewendete Verfahren benutzte Kohlensäure als Zwischenfüllung, um Mischung des Heliums mit Luft zu verhindern. Im zweiten Stadium der Füllung erreichte man durch Verdrängung der Kohlensäure eine Heliumfüllung von ausgezeichneter Reinheit. Die Ergebnisse mit dem ersten Metalluftschiff sind äußerst befriedigend. Es kann angenommen werden, daß der amerikanische Versuch eine neue Stufe in der Entwicklung der Luftschiffahrt bedeutet. —

Dr.-Ing. Seyerle: „Über Vergaser- und Dieselflugmotoren.“

Die Entwicklung der Vergaser- und Dieselflugmotoren könnte wesentlich gefördert werden, wenn es gelänge, Einblick in den zeitlichen Ablauf der Verbrennung zu erhalten. Zwischen der Vergaser- und der Dieselmachine besteht im Verbrennungsverlauf ein fundamentaler Unterschied. Über diesen verwickelten Vorgang im Arbeitszylinder einer Verbrennungskraftmaschine weiß man bis heute noch recht wenig. Aus dem Druckverlauf von Indikatorgrammen ist ein mehr qualitativer Vergleich zwischen Diesel- und Vergasermachine versucht worden. Aus diesem Druckverlauf wurde die zeitliche Wärmeentwicklung berechnet, die mit der Verbrennungsgeschwindigkeit identisch ist, denn die Verbrennungsgeschwindigkeit ist die Wärmeentwicklung in der Zeiteinheit, und diese wiederum steht mit der zeitlich wechselnden Druckänderung im Arbeitsmittel in engem Zusammenhang. Die zeitliche Druckänderung im Arbeitsmittel, der sogenannte Klopfstoß, wurde durch Differenzieren der Druckkurve mit einem neuen Differenziergerät bestimmt. Bei den untersuchten Dieselmotoren hat sich gegenüber den Vergasermotoren ein wesentlicher Unterschied in der Art der Verbrennung ergeben. Der Verbrennungsverlauf im Arbeitszylinder einer wassergekühlten Dieselmachine mit indirekter Einspritzung zeigte am meisten Ähnlichkeit mit dem Verbrennungsverlauf einer luft- und einer wassergekühlten Vergasermachine. Die Verbrennung setzt fast augenblicklich mit der Zündung oder mit dem Einspritzen ein, um dann sehr rasch aber stetig zu einem Höchstwert anzusteigen. Der Abfall der Verbrennungskurve erfolgt ebenfalls sehr stetig. Ganz anders dagegen ist die Art des Ablaufs der Verbrennung bei luft- und wassergekühlten Motoren mit direkter Einspritzung. Die Verbrennung steigt steil zu sehr hohen Spitzen an und sinkt dann fast plötzlich zurück, um wiederholt neu aufzuflackern. Für die Belastung eines Motors sind nicht allein die absoluten Werte der Drücke im Arbeitsmittel maßgebend, sondern auch die momentanen Änderungen dieser Drücke. Die Änderung dieses Druckes wirkt sich auch auf den resultierenden Gas- und Massendruck aus, und dieser wiederum wirkt sich als Ruck in allen Triebwerksteilen aus. Es gibt einen optimalen Verlauf der Verbrennung, bei dem die höchsten Verbrennungsdrücke, die Änderung der Verbrennungs- und der Massendrucke, die Verbrennungszeit, die Brennstoffökonomie, die Belastung und die Lebensdauer der Verbrennungskraftmaschinen ebenfalls ihren optimalen Wert erreichen. —

Dr.-Ing. Alexander v. Philippowich: „Der jetzige Stand der Prüfung von Flugmotorkraftstoffen.“

Im Laboratorium lassen sich derzeit Flüchtigkeit, Kältebeständigkeit, Korrosionseigenschaften, wahrscheinlich in absehbarer Zeit die Verharzungseigenschaften von Kraftstoffen einwandfrei erkennen. Im Prüfmotor muß die Kompressionsfestigkeit bestimmt werden, Leistung und Verbrauch dagegen können nur im Flugmotor festgestellt werden. Versuche zu laboratoriumsmäßigen Bestimmungen der Kompressionsfestigkeit durch chemische Analyse, Zündwertprüfung nach Jentzsch und Vergleiche der Kennziffer, spezifische Gewichte und Analysenpunkte ergaben keine befriedigende Übereinstimmung mit dem motorischen Verhalten der Kraftstoffe. Das Siedeverhalten der Kraftstoffe kann als einwandfreie Grundlage zur Beurteilung der Flüchtigkeit von Flugmotorkraftstoffen dienen. Die Untersuchung auf verharzende Bestandteile ist bisher nicht einwandfrei durchführbar, obwohl sie mit zunehmender Verwendung von Crackbenzin an Bedeutung gewinnt. Grenzwerte für die zulässige Harzmenge in Kraftstoffen und die zulässige Neubildung von Harz können noch nicht aufgestellt werden. Die Schwefelkorrosion durch

Kraftstoffe nimmt nach Untersuchung der DVL mit steigender Leitfähigkeit der Kraftstoffe zu. Aluminium wird durch gewöhnliche Kraftstoffe fast gar nicht angegriffen, erst bei Verwendung von Alkohol oder Kraftstoff mit viel Benzol tritt auch eine Veränderung des Aluminiums ein. Die Prüfung auf verharzende Bestandteile wird zum Teil in Prüfmotoren durchgeführt, ebenso wie die Untersuchung von Kraftstoffen mit Gegenklopfmitteln. Im Flugmotor wurde bisher nur Leistung und Verbrauch bestimmt. Ein befriedigendes Maß für die Verbrennungseigenschaften der Kraftstoffe ist nicht bekannt. Leistung und Verbrauch können nicht zur Charakteristik der Klopfgrenze eines Kraftstoffes verwendet werden. Die Leistungs- und Verbrauchsmessungen im Flugzeug sind schwierig und werden daher auf dem Prüfstand durchgeführt. Sobald die einwandfreie Kennzeichnung der Kraftstoffe möglich ist, kann auch ihre Vereinheitlichung erfolgen. Es wäre wünschenswert, wenn die Motorenhersteller angeben würden, mit welchen Gemischen die Motoren im Sommer und Winter betrieben werden können, und diese Werte bei Lieferung des Motors mitteilen. Die Angabe müßte unter Beziehung auf zwei allgemein übliche Kraftstoffe erfolgen. Es könnte danach provisorisch die Einteilung der Kraftstoffe nach Kompressionsfestigkeit erfolgen, die nach allgemeiner Einigung über die Bezugskraftstoffe ohne Schwierigkeiten in die endgültige umgewandelt werden könnte.

Sprechabend der Schiffbautechnischen Gesellschaft.

Berlin, 18. September 1930.

Vorsitzender: Ministerialdir. Dr.-Ing. e. h. Presze, Berlin.

Ministerialrat Prof. Dr.-Ing. Schäfer, Berlin: „Entzündbarkeit der Bau- und Isolierstoffe der Schiffe.“

Die in der Nachkriegszeit eingetretene Steigerung der Schiffsbrände ist verursacht unter anderem durch die vermehrte Verwendung von Isoliermassen aus Kork oder Torf, die meist zwischen Wänden aus Stahl oder Zinkblech oder auch Holz eingebettet sind. Die Feuersicherheit kann daher durch systematische Untersuchung aller brennbaren Werkstoffe auf Flammpunkt, Brennpunkt und Selbstentzündungspunkt gesteigert werden, was bisher nicht geschah, jetzt aber mit dem Flammpunkt- und Zündwertprüfer von Jentzsch in einfacher Weise möglich ist. Im Torpedolaboratorium in Kiel wurden 20 verschiedene Hölzer und viele Isolierstoffe, Fußbodenbeläge, Wand- und Möbelüberzüge usw. auf diese Art untersucht. Die Selbstentzündungspunkte wurden in genauer Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffgehalt der umgebenden Luft festgestellt und die Zündwerte als Kurve aufgetragen. Zündwert ist das Verhältnis der Temperatur zur Sauerstoffkonzentration, die nötig ist, um Selbstzündung zu bewirken. Die Untersuchungen ergaben, daß die Grenzkurven der Gefahr für die untersuchten Stoffe sehr verschieden hoch liegen. Es müssen daher bestimmte Mindestwerte für Flammpunkt, Brennpunkt und Zündwerte für die im Schiffsbau verwendeten Stoffe vorgeschrieben werden, um eine bestimmte Brandsicherheit zu gewährleisten. —

Dr. chem. Liere, Bremen: „Die Entzündbarkeit der Ladung.“

Wenn die Vorschriften der Seefrachtordnung beim Laden eingehalten werden, ist die Gefahr einer Fremdzündung im ordentlichen Schiffsbetrieb gering, Selbstzündung ist weit gefährlicher. Schutzdecken, Ölzeug, Persennige unterliegen bei noch unvollkommener Trocknung der Selbstoxydation, können also Wärme entwickeln. Bei ihrer Verwendung zum Trennen verschiedener Güter im Laderaum ist daher Vorsicht geboten. Zum Löschen von Schiffsbränden kommen in Frage Wasser, Clayton-Gas und Kohlensäure. Das Clayton-Gas kann gefährlich werden, wenn im Laderaum sich auch sauerstoffabgebende Chemikalien befinden. Vortr. weist auf Brandfälle hin, wo in den Laderäumen sich Salpeter, Schellack, Torfmüll, Papierrollen, Aluminium bzw. Salpeter, Zinnerz und Baumwolle im gleichen Raum befanden. Da in den Räumen mit gemischter Ladung die Gefahren größer sind, so sollten dort ständig Temperaturmessungen vorgenommen werden. Vortr. regt ferner an, neben Ammonsalpeter auch Kali- und Natronsalpeter in die Gruppe VI a der Seefrachtordnung aufzunehmen und besondere Verladungsvorschriften dafür zu erlassen. —