

Bei der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Titration beträgt dieselbe Differenz 0,05 bis 0,1  $\text{cm}^3$ : 0,165—0,33%. Die titrimetrischen Fehlerstreuungen der auf diese Weise erhaltenen Mittelwerte aus jeweils 10 Analysen sind erstens in den Fehlern der Methode selbst, sodann in den nicht zu vermeidenden subjektiven Ablesefehlern des Analytikers und endlich in dem Umschlagsintervall des Indikators begründet.

Diese Fehlerstreuungen treten bei der Warder-Methode noch mehr hervor, da der Carbonat-Wert noch den Faktor 2 in sich schliet und der zugehörige NaOH-Wert von dem Carbonat-Wert direkt abhängig ist. Daher ist für Warder bei der NaOH-Titration der minimalste Fehler (0,05—0,1  $\text{cm}^3$  = 1—2 Tropfen) 0,125 bis 0,25%, bei der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Titration (0,05—0,1  $\text{cm}^3$  = 1—2 Tropfen) 0,33—0,66%.

Da während des Titrierens mit groter Vorsicht gearbeitet wurde, können unter den angegebenen Versuchsbedingungen die erhaltenen Streuungen für normal, d. h. als unvermeidlich angenommen werden. Die titrimetrischen Durchschnittswerte, welche nach den Methoden Winkler und Warder erhalten wurden, sind in den zugehörigen Diagrammen als Punkte gekennzeichnet. Wie in der Figur zu ersehen ist, ergeben sich mit den auf der Diagonale eingetragenen Soll-Werten gewisse Abweichungen. Unter Berücksichtigung dieser erhält man als durchschnittliche Abweichung von den „Soll-Werten“ für NaOH bei Winkler: +0,1%, bei Warder: –0,2%. Nicht so günstig liegen die Mittelwerte für  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die durchschnittliche Abweichung beträgt bei Winkler: +0,2%, bei Warder +0,7%.

Die eingezeichneten Geraden der arithmetischen Mittel können direkt dazu gebraucht werden, um auf der „Soll-Geraden“ die wirklichen Werte zu finden.

Die vorliegende Arbeit bezweckt im wesentlichen, für die angegebenen Titrationsmethoden: 1. einfache und rasch durchführbare Bedingungen zu schaffen, 2. deren Abweichungen gegen die wirklichen Werte

(Soll-Werte) festzulegen und 3. dem Praktiker die Möglichkeit zu geben, in kürzester Zeit auf einfache Weise die den gefundenen prozentischen Titrationswerten entsprechenden „Soll-Werte“ zu finden.

**Schlulergebnis:** Damit ist die Kustersche Ansicht über die Winkler-Methode bestätigt, welcher Lunge<sup>4)</sup> auf Grund einiger Kohlensäure-Bestimmungen widersprochen hat. Die von Küster aufgestellte Schlulfolgerung: „Diese Form der Bariumchloridmethode zur Bestimmung des freien Alkalis in carbonathaltiger Lauge gibt absolut richtige Resultate“, bedarf jedoch bei hochprozentigen Natriumhydroxyden, also für extreme Fälle, einer gewissen Korrektur, wie die in den Diagrammen angegebenen Abweichungen zeigen.

Für die NaOH-Sollwerte, welche 96,7% übersteigen, gehen die durchschnittlichen Abweichungen bei der Winkler-Methode von  $\pm 0,1\%$  auf –0,15% und bei der Warder-Methode von –0,2% auf –0,4% über. Die Warder-Methode steht daher innerhalb der untersuchten Grenzen, sowohl für die Bestimmung des NaOH wie für die des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , der Winkler-Methode an Genauigkeit erheblich nach. [A. 39.]

#### Literatur.

- Lux, Ztschr. analyt. Chem. 19, 457 [1880].  
Warder, Amer. Journ. 3, Nr. 1; Chem. News 43, 228; Ztschr. analyt. Chem. 21, 102 [1882].  
Winkler, Maanalyse, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 13, 129 [1897].  
F. W. Küster, ebenda 13, 127 [1897].  
G. Lunge u. Lohofer, Ztschr. angew. Chem. 10, 41 [1897].  
Lunge u. Marchlewski, ebenda 4, 229 [1891].  
Kolthoff, Die Maanalyse, II. Teil (Die Praxis der Maanalyse), S. 114 [1927].  
Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie 2, 485 [1922].  
Sörensen u. Andersen, Ztschr. analyt. Chem. 45, 220 [1906].  
Lindner, ebenda 72, 135 [1927]; 78, 188 [1929].  
Poethke u. Manicke, ebenda 79, 241 [1929].  
<sup>4)</sup> G. Lunge u. Lohofer, Ztschr. angew. Chem. 10, 41 [1897].

## VERSAMLUNGSBERICHTE

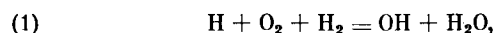
### Physikalisch-chemisches Institut der Universität in Frankfurt a. M.

Am 18. April 1931 wurde das neue Physikalisch-chemische Institut der Universität in Frankfurt a. M. eingeweiht. Die Begruungsansprache hielt der Direktor des Institutes, Karl Friedrich Bonhoeffer. Geheimrat Haber sprach über das Thema: „Autoxydation“.

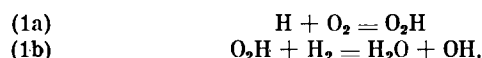
Vortr. führt aus, da die Autoxydation ein Grundthema der Chemie ist, da ja die Einwirkung des elementaren Sauerstoffs auf oxydable Stoffe ein Fundamentalvorgang des Lebens auf unserer Erde ist. Vortr. beschäftigte sich vor etwa 30 Jahren mit diesem Thema und nahm es vor einigen Jahren mit Bonhoeffer und einer Reihe von jüngeren Mitarbeitern in Dahlem wieder auf. Die von Karl Engler seinerzeit vertretene und anerkannte Anschauung über den Mechanismus der Autoxydation war die, da sich zunächst ein Molekül  $\text{O}_2$  an das oxydable Gebilde anlagert. Dieses Moloxyd war allgemein instabil, und seine Folgereaktion lieferte die chemisch fabaren Gebilde. Man sah sich zur Annahme eines solchen Moloxyses genötigt, da man den Gedanken negierte, eine Autoxydation könnte unter Aufspaltung von Sauerstoff eintreten, gleichviel ob die Aufspaltung in neutrale oder geladene Atome erfolgt. Vor einem Menschenalter kannte man noch nicht die Dissoziationswärme des Sauerstoffs, nahm sie jedoch als sehr gro an. Heute wissen wir einerseits, da die Dissoziationswärme des Sauerstoffs 117 kcal beträgt, anderer-

seits können wir mit Sauerstoffatomen etwa ebenso einfach experimentieren wie mit Ozon. Unser chemisches Gefühl sträubt sich daher nicht mehr dagegen, da elementarer Sauerstoff bei chemischen Reaktionen in Atome gespalten wird.

Vor 30 Jahren nahm man an, da die chemische Reaktion zwischen zwei Teilchen, welche Affinität zueinander besitzen, darin besteht, da sie sich bei einem Zusammensto zu einem Additionsprodukt vereinigen. Heute wissen wir, da die Energie, welche bei der Vereinigung frei wird, diese Teilchen wieder auseinandertreibt, und da sie nur dann beisammen bleiben können, wenn ein drittes Teilchen an diesem Zusammensto teilnimmt, welches einen Teil dieser Energie abführt. So ist es z. B. prinzipiell nicht möglich, da  $\text{O}_2 + \text{H}$  im Gasraum unter Bildung von  $\text{O}_2\text{H}$  sich vereinigt. Gegen die Möglichkeit der Bildung eines solchen Moloxyses bei Beteiligung eines dritten Stopartners spricht die Unbekanntheit der Verbindung  $\text{HO}_2$ . Bonhoeffer und Haber nahmen daher als wasserbildende Reaktion durch H-Atome in der Gasphase an:



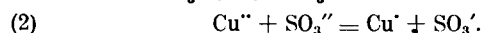
während man früher die Wasserbildung unter Mitwirkung eines Moloxyses in zwei Teilreaktionen aufgespalten hätte.



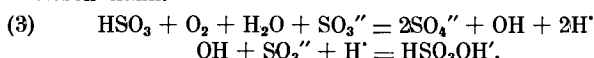
Die Folgereaktion  $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  ist bei beiden Betrachtungsweisen dieselbe. Da bei dieser Reaktion das H-Atom nicht verbraucht wird, so kann es unter geeigneten Umständen Anla zur Bildung von vielen tausend Molekülen Wasser geben, bis es entweder selbst oder in Form des OH-Radikals durch eine Nebenreaktion verschwindet.

<sup>4)</sup> Vgl. auch Naturwissenschaften 19, 450 [1931].

Für das Studium der Autoxydation in Lösungen eignen sich die schwefligsauren Salze besonders gut. Durch die Arbeiten von Baekstroem am Sulfit wissen wir, daß die Wirkung, welche Cupriionen auf die Autoxydation katalytisch üben, auch durch die Einstrahlung von ultraviolettem Licht erreicht wird, und daß pro absorbiertes Lichtquant mehrere 10 000 von  $O_2$ -Molekülen zur Reaktion gebracht werden. Ferner konnte er zeigen, daß der Verbrauch an elementarem Sauerstoff, welcher durch die Sulfitlösung geleitet wird, wächst, wenn man durch ein zugefügtes Oxydationsmittel einen Teil des Sulfits oxydiert. Dies alles kann verstanden werden, wenn man annimmt, daß bei den soeben geschilderten Prozessen ein Radikal entsteht, dessen Gegenwart den sonst bestehenden Reaktionswiderstand der schwefligsauren Salze gegenüber  $O_2$  so vermindert, daß die Reaktion bei Zimmertemperatur verläuft. Eine Reihe von Argumenten sprechen für das Entstehen des Radikals  $SO_3'$  bzw.  $HSO_3$ .

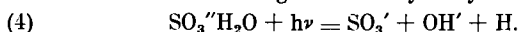


Falls kein Sauerstoff in der Sulfitlösung vorhanden ist, geht  $HSO_3$  in die stabile Form  $2SO_3' = S_2O_6''$  über. Bei Gegenwart von  $O_2$  wird die Sulfitlösung oxydiert, wobei, vgl. Gl. 3, das  $HSO_3$  nicht verbraucht wird und daher eine Reaktionskette auslösen kann.



Nach ähnlichen Gesichtspunkten wird eine Reihe von Vorgängen bei der Autoxydation des Sulfits erklärt.

Das Sulfition  $SO_3''$  besitzt von 2600 Å nach kürzeren Wellen hin ein Kontinuum der Lichtabsorption, das J. Franck und F. Haber als Elektronenaffinitätsspektrum des  $SO_3''$ -Ions ansprechen. Der photochemische Primärakt besteht nach Ansicht von Franck und Haber in einem Überspringen des Elektrons von seiner ursprünglichen Bindestelle zu einem OH, welches durch die gleichzeitige Spaltung eines mit den ursprünglichen Sulfitionen verkoppelten Wasserstoffmoleküls in Wasserstoffatom und umgeladenes Hydroxyd entsteht.



Die energetischen Verhältnisse dieser Reaktion werden näher diskutiert. Die beim photochemischen Primärakt benötigte Energie ist insofern verschieden von der bei einem chemischen Ablauf, da die durch Elektronensprung geschaffenen neuen Substanzen vermöge ihrer Lage und Ladung potentielle Energie mitbekommen. Das entstehende  $HSO_3(SO_3')$  löst dann bei Anwesenheit von  $O_2$  nach den oben auseinandergesetzten Gesichtspunkten eine Kette aus. Bei Abwesenheit von Sauerstoff konnte bei intensivster Bestrahlung mit Quecksilberlicht Entwicklung von  $H_2$ , welches aus Rekombination von H-Atomen entstanden war, beobachtet werden und das Auftreten von gut nachweisbaren Mengen von Dithionsäure.

## 10. Technische Tagung des Deutschen Braunkohlen-Industrie-Vereins e. V.

Berlin, 10. und 11. April 1931.

Vorsitzender:

Generaldirektor Dr.-Ing. e. h. Piatscheck, Halle a. d. S.

Der Vorsitzende, Generaldir. Dr.-Ing. e. h. Piatscheck, eröffnete die Tagung mit einem Rückblick auf das letzte Jahr. Wie im ganzen deutschen Kohlenbergbau, so war auch im deutschen Braunkohlenbergbau im Jahre 1930 eine schwere Absatzstockung zu verzeichnen. Während der deutsche Steinkohlenbergbau eine Fördereindebuße von 12,7% zu beklagen hatte, trug die deutsche Braunkohle einen Verlust von 16,4%. Der mitteldeutsche Braunkohlenbergbau wurde durch eine Einbuße von 18,3% an der Förderung und 21,4% an der Brikettherstellung besonders hart betroffen. Seine Förderung sank von 117,6 Millionen t im Jahre 1929 auf 96,2 Millionen t im Jahre 1930, seine Brikettherstellung von 30 Millionen t auf 23,6 Millionen t. Infolge des stark gestiegenen Ausbringens im hannoverschen Erdölgebiet erlitt der Teerpreis einen Sturz bis unter die Hälfte. Die im Herbst 1930 durchgeführte Preissenkung für Briketts vermochte keine Belebung des Absatzes herbeizuführen. Die Entwicklung von Lohn- und Förderanteil zeigt, daß die Leistung je Mann und Schicht gegenüber 1913 sich um 37% steigerte, der Lohn stieg je Schicht um 86%, auf die

Stunde umgerechnet jedoch um 120%. Diese außerordentlich starke Lohnaufbesserung konnte nur durch tiefgreifende Verbesserungen des technischen Betriebes zum erheblichen Teil ausgeglichen werden. Ohne sie wäre der Braunkohlenbergbau nicht mehr wettbewerbsfähig. Eine Reihe schlechtgehender Betriebe mußte stillgelegt werden. Eingespannt in die Klammern der Lohnzwangswirtschaft, der Steuern und unverminderten Sozialausgaben hatte der mitteldeutsche Braunkohlenbergbau große Mühe, sich im vergangenen Jahre aufrecht zu erhalten. Es müsse dringend vor weiteren behördlichen Maßnahmen gewarnt werden, die aus politischen Gründen erneut in die Lohn- und Arbeitszeitregulierung der Wirtschaft mit einengenden Vorschriften eingreifen. Nur Auflockerung der Zwangswirtschaft und Zurückführung der Steuern und Sozialausgaben auf ein tragbares Maß könnten den Boden für eine Wiederaufwärtsentwicklung vorbereiten. Die weitgehende Wegnahme der Renten zugunsten einer politischen Lohnwirtschaft und der öffentlichen Hand habe die deutsche Wirtschaft an den Rand des Grabes gebracht. Nur die Wiederherstellung einer genügenden Rente könne das Vertrauen zur deutschen Wirtschaft wecken und die so nötige Kapitalbildung aus eigener Kraft fördern. —

Prof. Dr.-Ing. Rosin, Dresden: „Das Ascheproblem in der Feuerung.“

Die Tendenz jeder Technik geht auf Intensität. Die Belastungen der Feuerungen sind stark gewachsen. Die Verfeuerung aschereicher Kohlen im Selbstverbrauch der Erzeuger, um dem Hausbrand die ascheärmeren Sorten zuzuführen zu können, die Zusammenballung großer Krafterzeugungsstätten mit der intensivierten Feuerungsleistung großer Kesselanlagen haben uns das Ascheproblem erst zum Bewußtsein gebracht. Für das Verhalten des Mineralgemenges, das wir Asche nennen, sind wichtig die Umwandlungen in fester Phase, die Sinterung, die Verschmelzung bzw. Verschlackung und die Erstarrung. Die Wirkung der Asche auf die Verbrennung und ihren Zweck kann durch Katalyse und Erhöhung der Kohlenstandfestigkeit günstig, dagegen durch Verschlacken ungünstig sein. Den Umwandlungen im festen Zustand wurde bisher noch zu wenig Beachtung geschenkt. Der Schmelzvorgang mehrerer Komponenten wird geregelt durch die Bildung chemischer Verbindungen und durch das Zustandekommen niedrig schmelzender Gemenge, der Eutektika. In der Feuerung haben alle Komponenten die Neigung, in niedriger schmelzende Verbindungen überzugehen. Die Verbrennungslehre gibt uns drei Leitsätze zur Beherrschung der Schlacke: 1. die Temperaturführung muß so geregelt sein, daß kein Fließen der Schlacke eintritt; 2. reduzierende Atmosphäre muß vermieden werden, und 3. darf man den Schlackenteilen keine Zeit zu gegenseitiger längerer Berührung bei höherer Temperatur geben. Die Regelung der Temperatur geschieht durch Kühlung des Brennstoffbettes oder der Schlacke. Die Mittel dazu sind Luftführung, die dem Verbrennungsverlauf folgt, und Strahlung an Kühlflächen. Die Bewegung mechanischer Roste verhindert gefährliche reduzierende Atmosphären und läßt den Ascheteilen keine Zeit zur Verschlackung. Die Einrichtungen zur Steuerung der Luft, zur Schürung der Kohle, zum Ausbrand und Austrag der Schlacke gewinnen um so mehr an Bedeutung, je größer die Kessel sind. Die Ausstattung der Feuerräume mit Kühlflächen ist ein Markstein in der Geschichte des Feuerungsbaus. Zusammen mit richtiger Feuerführung ermöglichen sie höchste Leistung ohne Verschlackung. Eine Sonderaufgabe des Ascheproblems stellte die Staublokomotive. Erst umfangreiche Forschung und auf ihr aufgebaute Feuerführung der deutschen Konstruktionen überwand die Verschlackung der Heizflächen und die sogenannten „Schwalbennester“, an denen vor Jahren die Amerikaner scheiterten. —

Bergwerksdirektor Dr.-Ing. v. Delius, Plessa: „Die Entwicklung im Bau und Betrieb von Abraumförderbrücken und deren Wirtschaftlichkeit.“ —

Dr.-Ing. e. h. Thau, Berlin: „Entwicklungsrückblick auf die chemische Auswertung der Kohle im letzten Jahrzehnt.“

Große Fortschritte sind auf dem Gebiete der Schwelerei zu verzeichnen, indem andere Ofenbauarten eingeführt wurden mit besseren Ausbeuten und, auf die Einheit bezogen, wesentlich höheren Durchsätzen. Die Trennung von Trocknung und Schwelung der Kohle war eine umwälzende Neuerung, die