

Bei der Na_2CO_3 -Titration beträgt dieselbe Differenz 0,05 bis 0,1 cm³: 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 W ar d e r - Methode noch mehr hervor, da der Carbonat-Wert noch den Faktor 2 in sich schließt und der zugehörige NaOH-Wert von dem Carbonat-Wert direkt abhängig ist. Daher ist für W ar d e r bei der NaOH-Titration der minimalste Fehler (0,05—0,1 cm³ = 1—2 Tropfen) 0,125 bis 0,25%, bei der Na_2CO_3 -Titration (0,05—0,1 cm³ = 1—2 Tropfen) 0,33—0,66%.

Da während des Titrierens mit größter 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 W i n k l e r und W a r d e r 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 W i n k l e r: + 0,1%, bei W a r d e r: — 0,2%. Nicht so günstig liegen die Mittelwerte für Na_2CO_3 . Die durchschnittliche Abweichung beträgt bei W i n k l e r: + 0,2%, bei W a r d e r + 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.

Schlussergebnis: Damit ist die K ü s t e r s c h e Ansicht über die W i n k l e r - Methode bestätigt, welcher L u n g e⁴⁾ auf Grund einiger Kohlensäure-Bestimmungen widersprochen hat. Die von K ü s t e r aufgestellte Schlussfolgerung: „Diese Form der Bariumchloridmethode zur Bestimmung des freien Alkalins 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 W i n k l e r - Methode von ± 0,1% auf — 0,15% und bei der W a r d e r - Methode von — 0,2% auf — 0,4% über. Die W a r d e r - Methode steht daher innerhalb der untersuchten Grenzen, sowohl für die Bestimmung des NaOH wie für die des Na_2CO_3 , der W i n k l e r - Methode an Genauigkeit erheblich nach. [A. 39.]

Literatur.

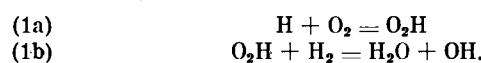
- Lux, Ztschr. analyt. Chem. 19, 457 [1880].
- W a r d e r, Amer. Journ. 3, Nr. 1; Chem. News 43, 228; Ztschr. analyt. Chem. 21, 102 [1882].
- W i n k l e r, Maßanalyse, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 13, 129 [1897].
- F. W. K ü s t e r, ebenda 13, 127 [1897].
- G. L u n g e u. L o h ö f e r, Ztschr. angew. Chem. 10, 41 [1897].
- L u n g e u. M a r c h l e w s k i, ebenda 4, 229 [1891].
- K o l t h o f f, Die Maßanalyse, II. Teil (Die Praxis der Maßanalyse), S. 114 [1927].
- T r e a d w e l l, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie 2, 485 [1922].
- S ö r e n s e n u. A n d e r s e n, Ztschr. analyt. Chem. 45, 220 [1906].
- L i n d n e r, ebenda 72, 135 [1927]; 78, 188 [1929].
- P o e t h k e u. M a n i c k e, ebenda 79, 241 [1929].
-) G. L u n g e u. L o h ö f e r, Ztschr. angew. Chem. 10, 41 [1897].

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

Vor 30 Jahren nahm man an, daß die chemische Reaktion zwischen zwei Teilchen, welche Affinität zueinander besitzen, darin besteht, daß sie sich bei einem Zusammenstoß zu einem Additionsprodukt vereinen. Heute wissen wir, daß die Energie, welche bei der Vereinigung frei wird, diese Teilchen wieder auseinandertreibt, und daß sie nur dann beisammen bleiben können, wenn ein drittes Teilchen an diesem Zusammenstoß teilnimmt, welches einen Teil dieser Energie abführt. So ist es z. B. prinzipiell nicht möglich, daß $\text{O}_2 + \text{H}$ im Gasraum unter Bildung von O_2H sich vereinigt. Gegen die Möglichkeit der Bildung eines solchen Moloxides bei Beteiligung eines dritten Stoßpartners spricht die Unbekanntheit der Verbindung HO_2 . Bonhoeffer und H a b e r nahmen daher als wasserbildende Reaktion durch H-Atome in der Gasphase an:



während man früher die Wasserbildung unter Mitwirkung eines Moloxides 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 Anlaß zur Bildung von vielen tausend Molekülen Wasser geben, bis es entweder selbst oder in Form des OH-Radikals durch eine Nebenreaktion verschwindet.

⁴⁾ Vgl. auch Naturwissenschaften 19, 450 [1931].

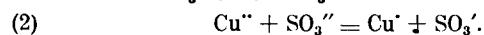
VERSAMMLUNGSBERICHTE

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

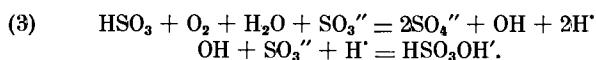
Am 18. April 1931 wurde das neue Physikalisch-chemische Institut der Universität in Frankfurt a. M. eingeweiht. Die Begrüßungsansprache hielt der Direktor des Institutes, Karl Friedrich Bonhoeffer. Geheimrat H a b e r sprach über das Thema: „Autoxydation“.¹⁾

Vortr. führt aus, daß 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 A n s c h a u u n g über den Mechanismus der Autoxydation war die, daß sich zunächst ein Molekül O_2 an das oxydable Gebilde anlagert. Dieses Moloxid war allgemein instabil, und seine Folgereaktion lieferte die chemisch faßbaren Gebilde. Man sah sich zur Annahme eines solchen Moloxides 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 groß an. Heute wissen wir einerseits, daß die Dissoziationswärme des Sauerstoffs 117 kcal beträgt, anderer-

Für das Studium der Autoxydation in Lösungen eignen sich die schweflige sauren Salze besonders gut. Durch die Arbeiten von Bækstroem 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 absorbierteres Lichtquant mehrere 10 000 von O₂-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 schweflige sauren Salze gegenüber O₂ so vermindert, daß die Reaktion bei Zimmertemperatur verläuft. Eine Reihe von Argumenten sprechen für das Entstehen des Radikals SO₃' bzw. HSO₃'.

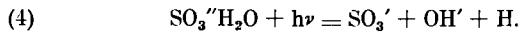


Falls kein Sauerstoff in der Sulfitlösung vorhanden ist, geht HSO₃' in die stabile Form 2SO₃' = S₂O₆'' über. Bei Gegenwart von O₂ wird die Sulfitlösung oxydiert, wobei, vgl. Gl. 3, das HSO₃' nicht verbraucht wird und daher eine Reaktionskette auslösen kann.



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

Das Sulfition SO₃'' besitzt von 2600 Å nach kürzeren Wellen hin ein Kontinuum der Lichtabsorption, das J. Franck und F. Haber als Elektronenaffinitätspektrum des SO₃''-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 HSO₃(SO₃)' löst dann bei Anwesenheit von O₂ nach den oben auseinandergesetzten Gesichtspunkten eine Kette aus. Bei Abwesenheit von Sauerstoff konnte bei intensivster Bestrahlung mit Quecksilberlicht Entwicklung von H₂, 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 Fördereinbuße 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 Briketterstellung besonders hart betroffen. Seine Förderung sank von 117,6 Millionen t im Jahre 1929 auf 96,2 Millionen t im Jahre 1930, seine Briketterstellung von 30 Millionen t auf 23,6 Millionen t. Infolge des stark gestiegenen Ausbringens im hannoverschen Erdölgebiet erlitt der Teerpriß einen Sturz bis unter die Hälfte. Die im Herbst 1930 durchgeführte Preissenkung für Brikets 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 aufrechtzuhalten. Es müsse dringend vor weiteren behördlichen Maßnahmen gewarnt werden, die aus politischen Gründen erneut in die Lohn- und Arbeitszeitregelung der Wirtschaft mit 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 könnte 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 aschärmeren Sorten zuführen 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 Ernstarrung. Die Wirkung der Asche auf die Verbrennung und ihren Zweck kann durch Katalyse und Erhöhung der Kohlenstofffestigkeit 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 Temperaturlösung 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 stellt 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 Schmelze zu verzeichnen, indem andere Ofenbauarten eingeführt wurden mit besseren Ausbeuten und, auf die Einheit bezogen, wesentlich höheren Durchsätzen. Die Trennung von Trocknung und Schmelze der Kohle war eine umwälzende Neuerung, die