

temperatur) um etwa 30°, die Temperatur des Verdampfungsbeginns bis zu 54°. Die Fraktionierungsziffern unterscheiden sich ebenfalls bis zu 20%.

Sehr ähnlich ist die Kennziffer (mittleres Verdampfungsverhalten) der Öle A und F, nur deren Siedebereich, der durch die Fraktionierungsziffer ausgedrückt wird, zeigt erhebliche Unterschiede, indem der Verdampfungsbeginn des Öls A um 36° tiefer liegt als der von F. Daraus erklärt sich auch die höhere Viscosität des einheitlicher verdampfenden Öls F. Von den Sommerschmierölen A—D besitzt das Öl A, das ein bekanntes Markenöl darstellt und mit dem der Verfasser in mehrjährigem Kraftwagenbetrieb bei starken Beanspruchungen sehr gute Ergebnisse erzielte, die weitaus besten Eigenschaften sowohl in der Höhe der Kennziffer als auch in der Fraktionierungsziffer. Das ungünstigste Verdampfungsverhalten weist Öl D auf, das zudem auch den niedrigsten Siedebeginn besitzt.

Ferner zeigt sich, daß der Siedeverlauf des Sommeröls D dem des Winteröls E nahezu gleichkommt. Die Viscositäten dieser beiden Öle bei 50° sind auch kaum verschieden.

Bei den Ölen G—M ist erwartungsgemäß die Kennziffer des Oberschmieröls L sehr klein, die des Heißdampfzylinderöls M außergewöhnlich hoch. Dieses zeichnet sich ferner durch eine niedrige Fraktionierungsziffer aus. Hervorzuheben ist ferner bei dem Zweitaktergemischöl K der geringe Verdampfungsrückstand von nur 0,08%.

Auf Grund der hier wiedergegebenen und noch zahlreicher weiterer Versuche kann die Beschaffenheit geeigneter Mineralschmieröle hinsichtlich ihrer Verdampfbarkeit wie folgt (Tab. 2) charakterisiert werden. Dabei bleiben die sonstigen Anforderungen über Viscosität, Stockpunkt, Asphaltgehalt usw. unberührt.

Tabelle 2.

Art des Schmieröls	Verdampfungsbeginn (5% Verdampf.) °C	Kennziffer	Fraktionierungsziffer	Nichtverdampfb. Rückstand %
Oberschmieröl . . . . .	160—180	290—320	< 100	1
Sommerschmieröl für Kraftfahrzeugmotoren	250—270	380—410	< 100	1
desgl. Winterschmieröl.	220—250	360—380	< 100	1
Zweitaktergemischöl . . .	240—270	370—390	< 100	0,2
Heißdampfzylinderöl . . .	280—300	400—425	< 80	3

Inwieweit diese Methode Rückschlüsse zuläßt auf den praktischen Fahrbetrieb sowie auf den Prüfstandversuch, konnte durch Versuche dieser Art noch nicht geklärt werden.

### Zusammenfassung.

Es wird eine neue wissenschaftliche Methode zur Bestimmung des Verdampfungsverhaltens von Schmierölen beschrieben. Bei diesem Verfahren wird eine Ölprobe unter festgelegten Versuchsbedingungen und gleichbleibendem Temperaturanstieg bis 550° im Stickstoffstrom erhitzt und der Gewichtsverlust mittels einer selbsttätigen Waage bestimmt. Aus der Verdampfungskurve wird die Kennziffer, die die mittlere Verdampfungstemperatur angibt, und die Fraktionierungsziffer, die Aufschluß über den Verdampfungsbereich ergibt, ermittelt. Gleichzeitig erlaubt die Methode die Bestimmung des nicht verdampfbaren Rückstandes. [A. 52.]

## Eine einfache Methode zur potentiometrischen Bestimmung von Chlorid-Bromid-Gemischen

Von Dr.-Ing. HEINZ SCHÜTZA

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Eingeg. 1. Dezember 1937

Die potentiometrische Bestimmung von Cl-Br-Gemischen bietet zwei Schwierigkeiten: Bei Beginn der Titration fällt AgBr aus, das mehr oder minder große Mengen AgCl enthält. Das kann durch Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Zusatz zwar wesentlich vermieden, aber nicht behoben werden<sup>1)</sup>. Der Br-Wendepunkt erscheint daher nach dem Br-Äquivalenzpunkt. Ein weiterer Nachteil liegt in der schweren Erfassung des Br-Wendepunktes begründet. Die Silberionenkonzentration liegt am Br-Wendepunkt bei etwa 10<sup>-6</sup>. Hat man nun ein Gemisch, das an Cl' 1/100 normal ist, so liegt hier die Silberionenkonzentration anfangs bei etwa 10<sup>-8</sup>, d. h. der Br-Wendepunkt 10<sup>-6</sup> kann gar nicht erreicht werden, die Kurve biegt bereits vorher bei 10<sup>-8</sup> in den waagerechten Teil um. Je nach den Konzentrationsverhältnissen wird das Umbiegen früher oder später erfolgen, so daß aus diesem und dem oben erwähnten Grunde eine theoretisch erfassbare Beziehung zwischen Br-Wende- und Äquivalenzpunkt nicht besteht.

Bei der Erfassung des Endpunktes der Titration, dem Cl-Wendepunkt, bestehen dagegen keine Schwierigkeiten. Die Bestimmung des Wendepunktes kann graphisch geschehen, schneller und genauer ist jedoch die rechnerische Ermittlung nach Hahn<sup>2)</sup>.

Zur bequemen Anwendung der potentiometrischen Cl-Br-Trennung erschien es daher wünschenswert, den Br-Äquivalenzpunkt empirisch zu bestimmen. Der Wende-

punkt der Br-Kurve ist schwer zu ermitteln; als leichter erfassbar wurde durch entsprechende Verlängerung der beiden Kurvenäste der untere Knickpunkt der Br-Kurve gewählt, der, mit einem bestimmten Faktor multipliziert, den Äquivalenzpunkt angibt.

Die Anordnung zur Bestimmung des Potentialganges ist folgende: In einem 600-cm<sup>3</sup>-Becherglas befand sich am Boden ein Ag-Blech mit einer Oberfläche von etwa 2 × 15 cm<sup>2</sup>, das vor jeder Titration durch Eintauchen in KCN-Lösung und in konz. HNO<sub>3</sub> gründlich gereinigt wurde. Als Vergleichselektrode diente ein 15 cm langes Glasrohr von 1 cm Durchmesser, an das unten mittels eines kurzen Schlauchstückes ein poröser, etwa 4 cm langer und 0,8 cm dicker Tonstopfen angeschlossen war. Gefüllt wurde das Rohr mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lösung, in der AgCl aufgeschwemmt war. Ein darin eintauchender, zur Vergrößerung der Oberfläche spiralförmig aufgerollter Ag-Draht diente zur Ableitung. Zur Aufbewahrung wurde die Vergleichselektrode mit dem Tonstopfen in NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lösung gestellt. Die Elektroden waren über einen Widerstand von 10<sup>5</sup> Ω mit einem Lichtzeigerinstrument von Siemens-Halske mit 11 Ω innerem Widerstand verbunden. Gerührt wurde mit einem Elektromotor. Die Wahl der Elektrode hatte den Vorteil, daß trotz anfangs großer Ausschläge der Br-Wendepunkt im Bereich kurz oberhalb des Nullpunktes lag, während dieser Zeit also kleine Ströme flossen. Der Strom ging dann durch Null durch und nach dem Umpolen konnte der Cl-Wendepunkt bei wachsenden Ausschlägen bestimmt werden.

Es wurden etwa 4 Millimol des Alkalihalogenidgemisches in etwa 200 cm<sup>3</sup> einer 5%igen Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung titriert. Der Reagenszusatz geschah tropfenweise, in etwa 10 min wurde der Br-Wendepunkt erreicht. In unmittelbarer Nähe des Br-Wendepunktes wurde nach je 2 bzw. 3 Tropfen abgelesen, beim Cl-Wendepunkt nach je 3 Tropfen. Tabelle 1

<sup>1)</sup> E. Müller: Elektrochemische Maßanalyse S. 114ff.

<sup>2)</sup> F. L. Hahn, Z. analyt. Chem. 87, 263 [1932].

zeigt zwei aufgenommene Kurven für verschiedene Cl-Br-Gemische. Der Knickpunkt nach dem Br-Wendepunkt ist graphisch ermittelt, der Endpunkt nach *Hahn* berechnet. In Tabelle 2 sind für verschiedene Br-Cl-Verhältnisse die Faktoren gegeben, mit denen die gefundenen Kubikzentimeter  $\text{AgNO}_3$ -Lösung multipliziert werden müssen, um die den Halogenidmengen äquivalenten Mengen der Lösung zu finden. Wünscht man nur das Verhältnis Br:Cl

Tabelle 1.

$\text{ml AgNO}_3$ cm <sup>3</sup>	Auschlag	$\text{ml AgNO}_3$ cm <sup>3</sup>	Auschlag
26,92	87,7	85,01	89,1
27,08	84,4	86,08	87,0
27,14	81,2	86,17	84,4
27,20	77,2	86,26	81,6
27,37	29,0	85,32	28,8
27,40	10,0	85,40	24,3
27,61	16,1	85,49	19,3
27,74	14,6	85,57	19,9
27,86	18,7	85,64	9,0
27,97	18,0	85,73	5,9
28,08	12,6	85,81	8,8
28,98	7,8	85,90	1,5
32,00	4,4	85,98	0,2
40,57	—3,5	88,06	—1,1
40,69	—51,1	86,12	—1,9
40,82	—65,2	86,96	—0,0
40,94	—84,0	89,28	—45,7
41,06	—94,7	80,36	—58,2
		89,49	—76,5
		39,61	—92,2
Endpunkte nach <i>Hahn</i> : 40,87 Br graphisch: 27,61 18,26		80,45 86,78 3,72	
Wahre Werte. Br $27,01 \times 0,963 = 27,14$ Cl $18,26 \times 1,035 = 18,72$ Br:Cl gefunden 1,078 statt 1,068			
$85,78 \times 0,965 = 85,55$ $8,72 \times 1,047 = 8,89$ 0,14 statt 0,13			

Tabelle 2.

Verhältnis Br:Cl	Faktor für		Fehlergrenzen in % bei	
	Br'	Cl'	Br'	Cl'
1	0,974	1,026	0,2	0,2
2	0,983	1,035	0,2	0,2
4	0,990	1,042	0,1	0,3
6	0,993	1,045	0,1	0,4
10	0,995	1,048	0,1	0,5
15	0,996	1,049	0,1	1,0

zu erhalten, so multipliziert man direkt in jedem Falle das scheinbar gefundene Verhältnis Br:Cl mit 0,950. Es wurden für jedes Cl-Br-Gemisch je 6 Titrationen ausgeführt, daraus die Faktoren für Cl und Br sowie die bei einer Titration mit etwa 40 cm<sup>3</sup> 1/10  $\text{AgNO}_3$  zu erwartenden Fehler berechnet. Polarisationserscheinungen machten sich insbesondere beim Endpunkt, der stets sehr genau gefunden wurde, nie störend bemerkbar, bei der Br-Wendekurve ist es jedoch zweckmäßig, die einzelnen Reagenszusätze in möglichst gleichen Zeitabständen zuzugeben, wie sie sich durch Ablesung von Bürette und Instrument zwangsläufig ergaben.

### Zusammenfassung.

Es wird eine einfache Methode beschrieben, die die schnelle Bestimmung von Chlorid-Bromid-Gemischen in den Verhältnissen 1:1 bis 1:15 auf potentiometrischem Wege ermöglicht.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor *Thießen*, möchte ich an dieser Stelle für die Ermöglichung der Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen. [A. 121.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Keramische Gesellschaft.

#### Hauptversammlung

vom 25. bis 29. September 1937 in Freiburg i. Br.

Vorsitzender: Direktor Willach, Berlin.

Die diesjährige Tagung, deren wissenschaftlich-technischer Teil sich im großen Hörsaal des chemischen Instituts der Universität Freiburg abspielte, war die achtzehnte seit Begründung der Gesellschaft und erfreute sich einer Besucherzahl, die gegenüber allen früheren einen Rekord darstellen dürfte. An Stelle des Vorsitzenden, Geheimrat *Fellinger*, der durch eine unaufschiebbare Auslandsreise am Erscheinen verhindert war, eröffnete dessen Stellvertreter die Tagung und gab zunächst den schriftlich niedergelegten Entschluß des Vorsitzenden bekannt, sein acht Jahre hindurch innegehabtes Amt in andere Hände zu legen. In Anerkennung seiner großen Verdienste während dieser langen, von wechselvollen Ereignissen erfüllten Zeit wurde Geheimrat *Fellinger* einstimmig die Ehrenmitgliedschaft der Gesellschaft verliehen. Dem Vorschlage von Prof. Dr. *R. Riske* folgend wurde der Vorsitz, ebenfalls einstimmig, dem bisherigen stellvertretenden Vorsitzenden, Direktor *H. Willach* von den deutschen Ton- und Steinzeug-Werken, übertragen, der die Wahl annahm.

Dem anschließend vom Geschäftsführer *Knauf* erstatteten Jahresbericht sei entnommen, daß die Gesellschaft mit rund 900 Mitgliedern die eigene Stärke von 1928 wiederlangt hat und damit dem größten ausländischen keramikwissenschaftlichen Verband, der American Ceramic Society, etwa an Mitgliederbestand gleichkommt, sofern man bei der Schwestergesellschaft die Mitglieder der Glas-, Email- und Zementindustrie nicht in Anrechnung bringt. Mit der Verleihung der Seger-Denkmuße, der höchsten Auszeichnung der DKG für hervorragende fachwissenschaftliche Leistungen, an Prof. Dr. *W. Steger*, Berlin, fand dieser Teil der Tagung seinen Abschluß. Als nächster Tagungsort wurde München in Aussicht genommen.

In Überleitung zu den technisch-wissenschaftlichen Vorträgen folgten die Tätigkeitsberichte der einzelnen Fachausschüsse (Rohstoffausschuß, feinkeramischer, feuerfester und maschinen-technischer Ausschuß, Materialprüfungsausschuß), denen natur-

gemäß die großen Gesichtspunkte des Vierjahresplanes den Stempel aufgedrückt hatten.

Prof. Dr. Schnarrenberger, Präsident der Badischen Geologischen Landesanstalt: „Die Geologie und die Bodenschätze des Schwarzwaldes.“

Prof. Dr. F. Fichtner, Dresden: „Einfluß Ostasiens auf die Keramik Europas.“

Vortr. zeigte an Hand zahlreicher Lichtbilder, deren Motive meist der vom Vortr. geleiteten Staatlichen Porzellan-Sammlung in Dresden entnommen waren, in welch hohem Maße die uralte chinesische Kultur in bezug auf Form und Ausschmückung in der europäischen Keramik mitbildend wirksam gewesen ist bis in die Jetzzeit hinein. Die chinesische Kultur hat stets — und das ist ja im Hinblick auf die gegenwärtigen kriegerischen Ereignisse in China von aktuellster Bedeutung — allen äußerer politischen Einflüssen zum Trotz durch die Eigenart und innere Festigkeit ihrer Kunstgestaltung sich selbst behauptet und durchgesetzt und damit dem eigenen Volkstum zum schließlichen Siege verholfen.

Dr.-Ing. E. Bley, Halle (unter Vorführung selbst aufgenommener Laufbilder): „Die Studienreise der DKG nach den Vereinigten Staaten von Nordamerika.“

Was den an europäische Verhältnisse gewöhnten Beobachter schon stets in Erstaunen gesetzt hat, der unglaubliche Rohmaterialüberfluß bei ebenso auffälligem Mangel an billigen Arbeitskräften, trat auch beim Studium der Keramikindustrie in Erscheinung. Alles ist auf Ersparung und beste Ausnutzung der menschlichen Arbeitskraft zugeschnitten, und so finden wir in den Staaten weitgehend Fließarbeit am laufenden Band, automatische oder halbautomatische Verzierung, Glasiermaschinen mit Tellerwendeeinrichtung als fertig durchgebildete Erzeugungsmethoden vor, während in Europa erst an einzelnen Stellen Ansätze dazu vorhanden sind, die aber auch in nächster Zeit noch keine allgemeine und weittragende Bedeutung in der Keramik erlangen werden.