

Wichtig ist vielfach die Entfernung von geringen Mengen Schwermetall aus Lösungen organischer Stoffe: Entfernung von Spuren Eisen und Kupfer aus Glucosesirup, Blei- und Kupferspuren aus Glycerin, Spuren von Schwermetallen wie Cu, Arsen, Blei aus Getränken, z. B. Wein (vgl. Jeanprost¹⁷). Die Wasserstoffaustauscher bieten auch hier den Vorteil, daß nicht, wie bei den gewöhnlichen Zeolithen, an Stelle der Schwermetalle Alkali in die Lösung gelangt.

Neue Anwendungsmöglichkeiten von Austauschadsorbentien auf dem Gebiete der Reinigung von Lösungen organischer Stoffe von Salzbestandteilen ergaben sich mittels der basischen Harze. Auf dem Wege des Anionenaustausches ist es z. B. möglich, Gips in Lösungen dadurch unschädlich zu machen, daß man eine reziproke Enthärtung ausführt, d. h. statt den Kalk herauszunehmen, die SO₄²⁻-Ionen durch Neutralaustausch, z. B. durch Tausch gegen Chlorid mittels eines als Hydrochlorid vorliegenden Aminharzes, entfernt. Diese Arbeitsweise bietet besondere Vorteile dort, wo Lösungen mit viel Ca-Ionen, aber verhältnismäßig wenig SO₄²⁻-Ionen, eingedampft werden sollen.

¹⁷) Franz. Pat. 802230.

Noch weiter führt die aufeinanderfolgende Anwendung saurer und basischer Adsorbentien, durch die, wie gezeigt worden ist, eine Entsalzung herbeigeführt werden kann. So gelang auch die Entsalzung von Lösungen ein- und mehrwertiger Alkohole.

Wichtig ist ferner die Möglichkeit der Entsalzung biologischer Flüssigkeiten, z. B. bei Verarbeitung auf Vitamine, Fermente, Hormone u. dgl.

Verluste an Filtrat können bei wertvollen organischen Flüssigkeiten leicht dadurch vermieden werden, daß man das Filter vor der Wiederbelebung leerlaufen und die Regenerier- und Waschflüssigkeit von unten unter Vakuum einlaufen läßt.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß mit einem mit Alkali-Ionen partiell abgesättigten H-Austauscher bzw. einem mit Säureanionen partiell gesättigten Hydroxyl-austauscher mit Erfolg auch Pufferwirkungen erzielt werden können. Es kann dies z. B. für biologische Zwecke¹⁸) sehr wertvoll sein, zumal auch eine vorherige Sterilisierung der Harze (z. B. mit Dampf) durchaus möglich ist. [A. 20.]

¹⁸) Franz. Pat. 805092: z. B. Abstumpfen von Gärlösungen bei der Milchsäuregärung (ferner für Pufferung auf anorganischem Gebiet: Entfernen von H-Ionen bei der Ni-Elektrolyse).

Analytisch-technische Untersuchungen

Eine einfache Methode zur Bestimmung von gasförmigem SO₂ neben H₂SO₄-Nebeln und Stickoxyden an allen Stellen eines Schwefelsäure-Kammer- und -Turmsystems

Von Dr. HANS LOHFERT

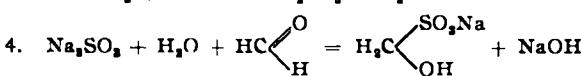
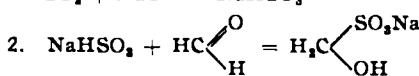
Aus dem Laboratorium der Chemischen Industrie A.-G., Bochum 5

Eingeg. 6. Februar 1939

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde eine Methode beschrieben, die gestattet, in Röst- und Kamingasen SO₂ und H₂SO₄-Nebel bei Gegenwart von nitrosen Gasen durch Filter zu trennen. Diese Methode beansprucht jedoch wegen der erforderlichen kleinen Absaugegeschwindigkeiten und der anschließenden BaSO₄-Fällung bei Kamingasen 24 h Zeit. Zwischen Kammern und Türmen war zudem eine SO₂-Bestimmung nicht möglich, da SO₂ durch die nitrosen Gase in den Filtern mehr oder weniger oxydiert wird.

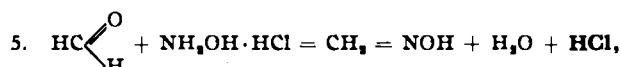
Es wurde deshalb eine neue Methode entwickelt, die eine schnelle SO₂-Bestimmung nicht nur in den Abgasen, sondern an allen Stellen eines Kammer- und Turmsystems erlaubt; sie benötigt im vorderen Teil eines Schwefelsäuresystems 10 min, im hinteren Teil dauert sie wegen der großen abzusaugenden Gasmenge 2^{1/2} h. Der Wert der erforderlichen Chemikalien beträgt für jede Analyse noch nicht 1 Pfg.

Die Methode beruht darauf, daß das aus SO₂ und NaOH gebildete NaHSO₃ durch Anlagerung an Formaldehyd zu der bekannten Formaldehyd-Bisulfit-Verbindung jeder weiteren Reaktion entzogen wird²⁾. NaHSO₃ bzw. Na₂SO₃ liefert mit Formaldehyd keine Anlagerungsverbindung. Die Reaktion geht nach folgenden Gleichungen vor sich:



Die Gleichungen 3 und 4 sind Nebenreaktionen.

Da man die Aldehyd-Bisulfit-Verbindung wegen der Anwesenheit von NaNO₂ nicht nach Ripper³⁾ und Ledbury⁴⁾ bestimmen kann, muß man den nicht angegriffenen Formaldehyd zurücktitrieren und aus der Differenz das an Formaldehyd gebundene SO₂ errechnen. Die Bestimmung des Formaldehyds erfolgt durch Na₂SO₃⁵⁾ nach Gl. 4. Die frei werdende Natronlauge wird mit Thymolphthalein⁶⁾ titriert, nachdem die Lösung vorher genau neutralisiert ist. Bei Abröstung von kohlenstoffhaltigen Kiesen erfolgt die Bestimmung des Formaldehyds wegen der CO₂-Empfindlichkeit des Thymolphthaleins nach Brochet⁷⁾ mit Hydroxylaminhydrochlorid:



die entstehende Salzsäure wird mit Methylorange titriert.

Saugt man eine bestimmte Menge Röstgas durch ein Gemisch von NaOH und Formaldehyd ab, säuert mit Essigsäure an und fügt BaCl₂ hinzu, so fällt entsprechend den Literaturangaben das an Formaldehyd gebundene SO₂ nicht aus. Der entstehende BaSO₄-Niederschlag stammt aus der vorher im Röstgas vorhandenen H₂SO₄-Nebelmenge, die in der NaOH jetzt als NaHSO₃ vorhanden ist. Im Mittel wurde auf diese Weise aus 12 Versuchen ein Gehalt von 9,8 g/m³ SO₃ bei 264 g/m³ SO₂ (als SO₃) in den Röstgasen festgestellt. Die Röstgase wurden in drei

¹⁾ J. prakt. Chem. (2) 48, 428 [1893]; Z. analyt. Chem. 35, 232 [1896].

²⁾ J. Soc. chem. Ind. 45, T. 85 [1926].

³⁾ Lemme, Chemiker-Ztg. 27, 896 [1903]; Doby, diese Ztschr. 20, 354 [1907].

⁴⁾ Kolthoff, Z. anorg. allg. Chem. 109, 75 [1920].

⁵⁾ Brochet, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 120, 449 [1895].

7-Etagen-Humboldt-Öfen von 6 m Dmr. erzeugt. Sie enthielten 7% SO_2 und 9% O_2 .

NaNO_2 und NaNO_3 , die bei der Absorption von nitrosen Gasen in NaOH gebildet werden, stören die Formaldehydbestimmung bei Zimmertemperatur nicht. Gegen Natronlauge ist die Bisulfit-Anlagerungs-Verbindung bei Zimmertemperatur wenigstens 3 h gut beständig, so daß Störungen nicht zu erwarten sind. Dagegen reagiert NaOH mit Formaldehyd unter Bildung von Methylalkohol und Natriumformiat; bei n und $n/_{10}$ NaOH ist ein deutlicher Abfall des Aldehydgehaltes festzustellen, der bis zu 3 h etwa 5% beträgt, also in erträglichen Grenzen bleibt; $n/_{10}$ NaOH ist aber praktisch unbegrenzt ohne Wirkung auf Formaldehyd. Deshalb wird für die Betriebsanalyse mit Formaldehyd nur $n/_{10}$ NaOH verwandt. Luftsauerstoff greift bei Anwesenheit von NaNO_2 und NaNO_3 weder Formaldehyd noch die Aldehyd-Bisulfit-Verbindung an. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Bestimmung von Formaldehyd in Gegenwart seiner Bisulfitverbindung durch keine der in Frage kommenden Einwirkungen gestört wird.

In alkalischer Lösung dagegen erfolgt die Reaktion des NaHSO_3 mit Formaldehyd nicht augenblicklich wie in neutraler Lösung, sondern je nach NaOH -Konzentration mit einer kleinen Verzögerung, indem sich aus der überschüssigen NaOH Na_2SO_3 bildet (Gl. 3), das auf Formaldehyd (Gl. 4) langsamer einwirkt (Dauer bis zu einigen Minuten). Dieses NaHSO_3 reagiert nun mit NaNO_2 nach Raschig⁸⁾ nach folgender Gleichung:



wobei hydroxylamin-disulfonsaures Natrium gebildet wird. Das außerdem entstehende Na_2SO_3 erhöht dann die Alkalität (gegen Methylorange) und verursacht auf diese Weise zu kleine SO_3^- -Werte. Je nach der Konzentration der beiden Reaktionskomponenten erfolgt die Umsetzung schnell bis sehr langsam⁸⁾. Es kommt nun darauf an, die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen diese Reaktion (6) langsamer erfolgt als die Reaktionen nach Gl. 2 oder 4.

Zu diesem Zweck wurden im Laboratorium Serienversuche angestellt, in denen die 3 Komponenten NaHSO_3 , NaNO_2 und NaOH in den verschiedensten Konzentrationen aufeinander einwirken, u. zw. unter so ungünstigen Bedingungen, wie sie bei der Betriebsanalyse nicht entfernt vorliegen. Es wurde also das gesamte NaNO_2 auf einmal zugegeben und dann erst das NaHSO_3 zugesetzt. Das SO_3^- findet also von vornherein diejenige NaNO_2 -Menge vor, die beim Betriebsversuch erst gegen Schluß der Analyse vorhanden ist; es hat deshalb sofort die Möglichkeit, über NaHSO_3 , mit dem von Anfang an reichlich vorhandenen NaNO_2 , im Sinne von Gl. 6 zu reagieren. Beim Betriebsversuch könnte diese Reaktion (6) erst gegen Schluß der Analyse eintreten, vorausgesetzt, daß dann die NaNO_2 -Konzentration so angestiegen ist, daß eine merkliche Reaktion nach Gl. 6 erfolgen kann. Wegen dieser von vornherein vorhandenen NaNO_2 -Menge konnte nicht erwartet werden, daß das NaHSO_3 zu 100% wiedergefunden wurde. Aber es mußte versucht werden, möglichst nahe an 100% heranzukommen. Die Versuchsbedingungen, unter denen dies der Fall war, konnten dann beim Betriebsversuch mit großer Sicherheit eine quantitative Umsetzung des NaHSO_3 mit dem Aldehyd unter Ausschaltung des hydroxylaminidisulfonsauren Natriums bewirken.

Versuchsmethodik:

Es wurden folgende Lösungen angewandt:

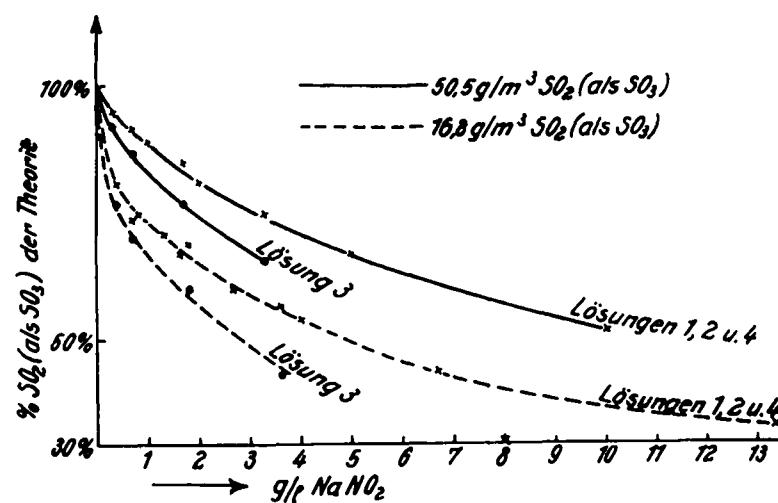
1a:	50 cm ³ n-NaOH	+ 25 cm ³ 1/4 HCOH	= 0,8 n-NaOH
2a:	50 cm ³ n-NaOH	+ 50 cm ³ H ₂ O + 25 cm ³ 1/4 HCOH	= 0,4 n-NaOH
3a:	50 cm ³ n-NaOH	+ 200 cm ³ H ₂ O + 25 cm ³ 1/4 HCOH	= 1/10 n-NaOH
4a:	25 cm ³ n-NaOH	+ 225 cm ³ H ₂ O + 25 cm ³ 1/4 HCOH	= 1/10 n-NaOH
1b:	50 cm ³ n-NaOH	+ 50 cm ³ 1/4 HCOH	= 1/10 n-NaOH
8b:	50 cm ³ n-NaOH	+ 200 cm ³ H ₂ O + 50 cm ³ 1/4 HCOH	= 1/10 n-NaOH
4b:	25 cm ³ n-NaOH	+ 225 cm ³ H ₂ O + 50 cm ³ 1/4 HCOH	= 1/10 n-NaOH

⁸⁾ Raschig, diese Ztschr. 17, 1402ff. [1904]; Raschig: Schwefel- und Stickstoffstudien 1924, S. 2—10.

In jede dieser Lösungen wurden der Reihe nach je 1,0, 0,5, 0,2 und 0,1 g NaNO_2 eingewogen und gelöst. Demnach wurden bei 1a—4a je 0,2000 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (= 16,8 g/m³ SO_2 als SO_3^-), bei 1b—4b je 0,6000 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (= 50,5 g/m³ SO_2 als SO_3^-) eingewogen und gelöst. Die so hergestellten Lösungen wurden nach dem Umschütteln 1 h sich selbst überlassen, dann wurde die an Aldehyd angelagerte NaHSO_3 -Menge bestimmt (siehe Arbeitsmethode). Zur Vereinfachung wurden die eingewogenen Mengen NaNO_2 auf g/l der angewandten Lösung umgerechnet. In Tab. 1 sind die so erhaltenen Werte zusammengefaßt, und zwar ausgedrückt in Prozenten der wiedergefundenen SO_3^- -Menge.

Tabelle 1.

g/l NaNO_2	% SO_3^- d. Theorie						
Lsg. 1a (0,8 n-NaOH)	Lsg. 2a (0,4 n-NaOH)	Lsg. 3a (1/10 n-NaOH)	Lsg. 4a (1/10 n-NaOH)				
13,3	33,4	8,0	30,0	3,6	43,4	3,6	57,0
0,7	44,1	4,0	54,3	1,8	60,1	1,8	69,1
2,7	00,0	1,6	07,0	0,7	70,0	0,7	73,9
1,3	71,1	0,8	74,5	0,4	77,0	0,4	82,0
Lsg. 1b (1/10 n-NaOH)				Lsg. 3b (1/10 n-NaOH)		Lsg. 4b (1/10 n-NaOH)	
10,0	51,6			3,9	65,9	3,3	74,8
5,0	66,9			1,7	77,2	1,7	84,7
2,0	81,0			0,60	86,5	0,60	91,0
1,0	88,7			0,33	92,2	0,33	94,9



Abhängigkeit der wiedergefundenen SO_3^- (als SO_3^-)-Menge in Prozent der Theorie von der NaNO_2 -Konzentration [Labor-Versuche].

Die auf Grund dieser Tabelle gezeichnete Kurve zeigt dann die Abhängigkeit des Prozentgehaltes der Umsetzung mit dem Aldehyd von der NaNO_2 -Konzentration und dem NaOH -Gehalt an. Die beiden oberen Kurven geben die Abhängigkeit bei 50,5 g/m³ SO_2 (als SO_3^-) wieder, während das untere Kurvenpaar die Abhängigkeit bei 16,8 g/m³ SO_2 (als SO_3^-) zeigt. Aus den Kurven läßt sich folgendes ableiten:

1. Je größer die NaHSO_3 -Konzentration, desto höher die Umsetzung mit dem Aldehyd.
2. Je geringer die Nitritkonzentrationen g/l, desto höher der Prozentgehalt des gefundenen, im Verhältnis zum angewandten NaHSO_3 .
3. Die Lösungen 1, 2 und 4 sind gleich günstig. Lösung 3 ist etwas ungünstiger.

Eine Oxydation von Na_2SO_3 vor seiner Reaktion mit Formaldehyd durch Sauerstoff findet, wie in Tab. 3 bei der Analyse von 7%igen Röstgasen gezeigt wird, nicht statt, obwohl die n-NaOH und die Na_2SO_3 -Konzentration (Gl. 3) gute Voraussetzungen dafür wären. Bei geringen SO_3^- -Konzentrationen müßten die Verhältnisse durch weitere Versuche geklärt werden. Parallelversuche mit und ohne Luft mit den Lösungen 1a und 4a bei 0,2 g NaNO_2 ergaben keine wesentlichen Unterschiede (Tab. 2). Die Oxydationsreaktion geht also langsamer vor sich als die Anlagerung von Na_2SO_3 oder NaHSO_3 an Formaldehyd.

Tabelle 2.

Vern.-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	Durchschnitt
Mit Luft	20,8	15,2	15,2	12,8	24,0	18,4	20,8	19,2	18,3 mg SO_3^-
Ohne Luft	18,4	17,6	14,4	14,4	22,4	17,6	17,6	21,6	17,3 mg SO_3^-

Schlußfolgerungen: 1. Die Störungen der NaHSO_3 -Umsetzung mit Formaldehyd werden bei Gasen mit hoher SO_3^- -Konzentration verhältnismäßig kleiner. Absorbiert man z. B. Röstgase in einer n-NaOH-Lösung, die 1,3 g/l NaNO_2 ,

enthält, so findet man alles SO₂ über den Formaldehyd als NaHSO₃ wieder (Tab. 3). Die Umsetzung geht so schnell, daß sie sowohl die Oxydation des NaHSO₃ als auch die Reaktionsgeschwindigkeit mit NaNO₂ nach Gl. 6 übertrifft.

Tabelle 3.

Vergleich der Methoden: (Röstgasanalyse)	Reich	Formaldehyd
7,5% SO ₂	7,4% SO ₂	
7,3% SO ₂	7,1% SO ₂	
7,5% SO ₂	7,4% SO ₂	
7,4% SO ₂	7,1% SO ₂	
7,4% SO ₂	7,6% SO ₂	

Eine weitere Schlußfolgerung wäre, daß die Störungen durch NaNO₂ bei kleinen SO₂-Mengen verhältnismäßig größer werden.

2. Um gute Werte zu erhalten, soll die NaNO₂-Konzentration 0,33/g/l NaNO₂ nicht übersteigen. Man darf also bei kleinen SO₂-Konzentrationen nur höchstens so viel Gas absaugen, bis diese NaNO₂-Konzentration etwa erreicht ist. Die Gasmenge kann um so größer sein, je größer die Absorptionsflüssigkeitsmenge ist. Glücklicherweise liegen die Konzentrationen der nitrosoen Gase und die untere Grenze des noch bestimmmbaren SO₂-Gehaltes in solchen Bereichen, daß eine SO₂-Analyse an allen Stellen eines Kammer- und Turmsystems möglich ist.

Tab. 4 gibt die Gasmengen wieder (max. Gasmengen), die in 300 cm³ n/10 NaOH, unter Berücksichtigung der an den Meßstellen vorhandenen Nitrosegas-Konzentrationen, einen Gehalt von 0,33 g/l NaNO₂ bedingen.

Während die Gasmengen nach oben hin durch die Menge der nitrosoen Gase begrenzt werden, richten sich die Formaldehydmengen nach den SO₂-Konzentrationen der jeweiligen Meßstelle. Aus Gründen der Zeitsparnis kann man sich bei hohen SO₂-Gehalten mit 2—4 l Gas begnügen. Tab. 4 gibt ferner die für jede Meßstelle nötigen Gas- und Formaldehyd-Mengen an. Außerdem ist in der letzten Spalte der Fehler angegeben, der durch 0,1 cm³ Titrationsfehler verursacht wird.

Zum besseren Verständnis der Tabelle folgt eine kurze Beschreibung der untersuchten Schwefelsäure-Systeme:

- Intensiv-Kammersystem: 3 Humboldt-Öfen mit 7 Etagen von 6 m Dmr., elektrische Staubreinigungsanlage, 2 parallelgeschaltete Glover, 4 hintereinandergeschaltete Kammern, 2 Türme (A u. B), 2 parallelgeschaltete Gay-Lussac-Türme und ein End-Gay-Lussac. Anschließend folgt eine Kokskiste.
- Das Opt.-Turmsystem besteht aus 2 Wedge-Öfen mit 7 Etagen von 6,5 m Dmr., elektrischer Staubreinigungsanlage und 6 hintereinandergeschalteten Türmen. Anschließend folgt eine Kokskiste.

Tabelle 4.

Meßstelle	g/m ³ N ₂ O ₅ als g/m ³ HNO ₃ 36° B6	Liter max. Gas- menge	Liter Gasmenge für Analyse	cm ³ Formaldehyd	g/m ³ Titrations- fehler
A					
Vor Kammer 1—4 ...	20	8,6	2	25 cm ³ n	4,0
Vor Turm A ...	20	8,6	4	10 cm ³ n	2,0
Vor Turm B ...	46	3,7	4	10 cm ³ n/10	0,2
Vor Gay-Lussac ...	23	7,6	8	10 cm ³ n/10	0,01
Vor End-Gay-Lussac.	4	43	40	25 cm ³ n/10	0,02
B					
Vor Turm 2 und 3 ...	20	8,6	2	25 cm ³ n	4,0
Vor Turm 4 ...	80	2,2	2	10 cm ³ n/10	0,4
Vor Turm 5 ...	25	6,8	6	10 cm ³ n/10	0,13
Vor Turm 6 ...	3	58	60	25 cm ³ n/10	0,013
Kamin ...	1,5	115	100	25 cm ³ n/10	0,008

Es ist klar, daß man an manchen Meßstellen, infolge der zwangswiseen Beschränkung der abgesaugten Gasmenge, an die Genauigkeit der SO₂-Werte keine allzu großen Anforderungen stellen kann, denn bei 2 l abgesaugter Gasmenge entspricht 1 g/m³ SO₂ nur 0,25 cm³ n/10 Formaldehyd.

Die Festlegung der maximalen Gasmengen erfolgte auf der Grundlage von Laboratoriumsversuchen, die unter äußerst ungünstigen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden. Diese Gasmengen können wahrscheinlich, ohne Fehler zu verursachen, erhöht werden, so daß die Genauigkeit bei Umrechnung der Ergebnisse auf g/m³ größer wird. Mit Sicherheit läßt sich diese Frage aber erst entscheiden, wenn eine Vergleichsmethode bekannt sein wird.

Arbeitsmethode.

Die zu untersuchenden Gase werden mit einer Geschwindigkeit von 50 l/h durch eine Filterplattenwaschflasche von 750 cm³ Inhalt gesaugt, in der sich 300 cm³ n/10 NaOH und

je nach dem zu erwartenden SO₂-Gehalt eine abgemessene Menge Formaldehyd befinden (A). Dieselben Mengen gibt man in einen Erlenmeyer, den man als Blindversuch⁹) stehen läßt (B). Nach dem Absaugen der Gase wird die gesamte Flüssigkeit (A u. B) unter Verwendung von Thymolphthalein als Indicator genau neutralisiert. Dann fügt man 30 cm³ einer neutralisierten Na₂SO₃-Lösung (300 g/l) (Merck, rein, krist.) hinzu und titriert mit n/10 (bzw. n-HCl) bis zum völligen Verschwinden der Blaufärbung. Zum Schluß versetzt man die Lösung mit noch einigen Tropfen Na₂SO₃-Lösung, läßt einen Augenblick stehen und titriert bei erneuter Blaufärbung mit n/10 HCl bis zur Entfärbung. Die Differenz der n/10 HCl von Blindversuch (B) und Analyse (A), multipliziert mit 8, dividiert durch die Literzahl (L), ergibt den im Gas vorhandenen Gehalt an SO₂ (als SO₃).

$$\text{g/m}^3 \text{ SO}_2 \text{ als SO}_3 = \frac{(B-A) \cdot 8}{L}$$

Die für jede Meßstelle erforderlichen Gas- und Aldehydmengen sind aus Tab. 4 zu ersehen.

Will man aus allen Rohren einer bestimmten Meßstelle einen Durchschnitts-SO₂-Gehalt ermitteln, so saugt man aus jedem Rohr die übliche Gasmenge ab mit Hilfe einer Waschflasche, die so groß bemessen ist, daß sie für jedes Rohr, aus dem eine Probe entnommen wird, 300 cm³ Flüssigkeit fassen kann. Man titriert dann einen aliquoten Teil dieser Lösung. Legt man jedoch Wert auf die Bestimmung jedes einzelnen Rohres, so benutzt man zweckmäßig einen Aspirator, der aus einem schmalen und hohen zylindrischen Blechgefäß mit Wasserstandsglas von etwa 25 l Inhalt besteht. Das Wasserstandsglas wird von 2 zu 2 l geeicht. Mittels dieser Vorrichtung können Gasproben von je 2 l aus 10 Rohren in etwa 15 min abgesaugt werden.

Überprüfung der Methode.

Die Frage nach der Genauigkeit der Formaldehydmethode und der unteren Grenze des nach dieser Methode bestimmmbaren SO₂-Gehaltes muß durch Versuche geklärt werden. 1,0 cm³ n/10 Formaldehyd entspricht 8 mg SO₃. Aus Tab. 6 geht hervor, daß man 4 mg SO₃ (als SO₂) noch gut bestimmen kann. Die Fehler werden selbstverständlich in Richtung noch kleinerer SO₂-Mengen immer größer. Jedes Zehntelkubikzentimeter eines Formaldehyd-Titrationfehlers verfälscht die Werte bei 4 mg um 25 %. Tab. 5 u. 6 zeigen, mit welchen Höchst- und Durchschnittsfehlern die SO₂-Mengen wiedergefunden werden können.

Tabelle 5.

Zahl der Analysen	mg SO ₂ (als SO ₃)				
	5	18	9		
Theorie	42,2	25,2	8,8		
Max. Fehler	4,6	5,2	3,2		
Durchschnittsfehler	2,2	1,4	1,7		

Tabelle 6.

Zahl der Analysen	3	3	3	3	3	10	2	2	2	2
	mg SO ₂ als SO ₃									
Theorie	40,8	37,6	26,4	22,4	10,4	9,6	6,4	6,0	5,6	4,4
Max. Fehler	4,8	6,4	3,4	3,2	4,0	1,6	2,4	2,4	0,8	0,4
Durchschnittsfehler	3,2	3,2	3,4	2,4	3,4	0,8	1,2	1,2	0,4	0,2

Die Übereinstimmung der wiedergefundenen SO₂-Mengen mit den theoretischen Werten ist ausreichend, zumal hier kleine und sehr kleine NaHSO₃-Mengen verwandt wurden. Wie oben bereits ausgeführt wurde, liegen bei den Betriebsanalysen günstigere Bedingungen vor, so daß die in Tab. 6 angegebenen Durchschnittsfehler wahrscheinlich als Höchstfehler anzusprechen sind.

Diese Betrachtungen und „Modellanalysen“ waren erforderlich, weil es eine Vergleichsmethode zur Bestimmung der SO₂-Gehalte bei Gegenwart von H₂SO₄-Nebeln und nitrosoen Gasen nicht gibt.

Die Methode Reich-Raschig¹⁰) liefert günstigenfalls Vergleichszahlen¹¹). Wohl wird die störende Reaktion der salpetrigen Säure

⁹) Zur Ausschaltung von Fehlern, die durch Titration von n/10 Lösungen mit Thymolphthalein entstehen, ist es zweckmäßig, parallel mit der Betriebsanalyse einen Blindversuch anzusetzen. Durch die gleichzeitige Aufarbeitung werden die Titrationen in beiden Fällen bis zu demselben vergleichbaren Endpunkt durchgeführt. Der Blindversuch ergibt dann die Formaldehydmenge, von der man die bei der Betriebsanalyse gefundenen cm³ Aldehyd abziehen muß. Bei Titrationen mit n/10 Lösungen setzt man dem Indicator die gleiche Menge β-Naphtholviolett zu.

¹⁰) Raschig, diese Ztschr. 22, 1182 [1909].

¹¹) Woisin, ebenda 48, 293 [1930].

mit Kaliumjodid durch Zugabe von Natriumacetat zurückgedrängt, aber das Natriumacetat kann nicht verhindern, daß ein kleiner Teil des im N_2O enthaltenen NO_x mit KJ unter Jodausscheidung reagiert. Diese Reaktion geht sogar in alkalischer Lösung vor sich¹¹⁾. Darüber hinaus wurde noch beobachtet, daß nicht nur die Gasgeschwindigkeit¹¹⁾, sondern auch die Größe der Gasblasen auf die Reich-Raschig-Methode von Einfluß ist. Die SO_x -Werte werden deshalb unsicher. Ganz unmöglich aber wird die SO_x -Bestimmung im hinteren Teil eines Schwefelsäure-Systems, da dort der NO_x -Anteil der Gase nicht nur höher, sondern auch Schwankungen unterworfen ist.

Der Beweis für die Richtigkeit der Formaldehydmethode für die Analyse großer SO_x -Konzentrationen (Röstgase) wurde in Tab. 3 durch Vergleich mit der Reich-Methode erbracht. Für die mittleren SO_x -Konzentrationen mußte sie infolge Fehlens einer Vergleichsmethode durch Laboratoriumsversuche bewiesen werden. Für die Bestimmung sehr kleiner SO_x -Mengen in Kamingasen wurde früher¹⁾ ein anderes Verfahren angegeben, mit dem die Formaldehydmethode in Parallelversuchen verglichen wurde. Aus

¹¹⁾ Raschig-Prahl, ebenda 42, 257 [1929].

einem gemeinsamen Entnahmrohr wurden die Kammingase gleichzeitig durch beide Analysenapparaturen abgesaugt (Tab. 7).

Tabelle 7.

System A	g/m³ SO_x als SO_2						Mittel
	Formaldehyd	Filter	Formaldehyd	Filter	Formaldehyd	Filter	
Formaldehyd	0,30 0,43	0,30 0,42	0,19 0,23	0,88 0,30	0,25 0,27	0,46 0,45	0,82 g/m³ SO_x 0,82 g/m³ SO_x
System B	g/m³ SO_x als SO_2						Mittel
	Formaldehyd	Filter	Formaldehyd	Filter	Formaldehyd	Filter	0,10 g/m³ SO_x 0,16 g/m³ SO_x

Unter Berücksichtigung dessen, daß es sich hier um sehr kleine SO_x -Mengen handelt, muß die Übereinstimmung beider Methoden als gut bezeichnet werden, womit für beide Methoden der Beweis der Zuverlässigkeit erbracht ist. Bei äußerst kleinen SO_x -Mengen ist es zweckmäßiger, die Filtermethode anzuwenden, weil sie das Absaugen großer und größerer Gasmengen erlaubt. [A. 12.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalische Gesellschaft zu Berlin und Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Gemeinsame Sitzung am 14. Dezember 1938 in der T. H. Berlin.

W. Bothe, Heidelberg: „Stand und Probleme der Atomkernforschung“¹²⁾.

Einleitend gab Vortr. einen kurzen historischen Rückblick auf die erste künstliche Atomumwandlung des Stickstoffs durch α -Strahlen (Rutherford 1919). Dieser Prozeß wurde später von Blackett als Austauschreaktion mit positiver Energietönung gedeutet. Die bei Kernprozessen auftretenden Energietönungen haben stets ganz bestimmte diskrete Werte, wie sich zuerst an der α - und γ -Strahlung der radikaktiven Elemente zeigte. (Das Spektrum der β -Strahlung ist komplizierter; es stellt ein Kontinuum dar, zu dessen Erklärung das Neutrino als neues Elementarteilchen herangezogen wird.) Auch bei der künstlichen Atomumwandlung ergeben sich feste Energietönungen. Die genauen Untersuchungen dieser Quantengesetze wurden durch die Entwicklung der modernen Meßmethoden auf dem Gebiete der Kernphysik (Spitzenzähler, Zählrohr, Hoffmannsches Elektrometer, Ionisationskammer mit Proportionalverstärker) ermöglicht. Der Quantencharakter zeigt sich in dem linienhaften Spektrum der ausgelösten Atomtrümmer und an den Resonanzeffekten bei Umwandlungsprozessen.

Dieser Quantencharakter der Kernprozesse führte zur Aufstellung des Gamowschen Atommodells. Die Existenz solcher diskreter Anregungsstufen eines Kerns, die unabhängig davon sind, welchem speziellen Prozeß der Kern unterworfen wird, wurde am Beispiel des Li^7 bei verschiedenen Prozessen und des erst seit kurzem bekannten Be^7 erläutert.

Oft ist eine Teilchen-Emission von γ -Strahlung begleitet. Die Energie der γ -Quanten ist dann gleich der Differenz zwischen der Energie des Grundzustandes und der des ausgeschleuderten Teilchens. Als Beispiel wurde die Umwandlung B^{10} (α, p) C^{12} angeführt, bei der eine Protonengruppe von 5 MeV mit einer γ -Strahlung koinzidiert, eine andere von 8 MeV hingegen nicht. Bei der Aufstellung der Energiebilanz dieses Prozesses ergaben sich Unstimmigkeiten, die durch die Auffindung einer weiteren Protonengruppe von 8,8 MeV behoben wurden. Dieser Wert erst stellt den Grundzustand des gebildeten C^{12} -Kerns dar, während bei 8 MeV wahrscheinlich ein metastabiler Zustand liegt. — Auch der β -Zerfall ist teilweise von γ -Strahlung begleitet.

Die Wahrscheinlichkeit für Umwandlungsprozesse zeigt ausgesprochene Resonanzen. Mit großer Genauigkeit sind Anregungskurven bei dem Prozeß N^{14} (α, n) P^{31} gemessen worden. Von besonderem Interesse ist die Umwandlung B^{11} (α, n) N^{14} , weil hier der entstehende Kern in der Natur häufig vorkommt, man den Vorgang also auch in um-

¹²⁾ Einzelheiten finden sich in den Vorträgen über Kernphysik auf S. 115 u. 116.

gekehrter Richtung untersuchen kann. Die Gruppen des Resonanzaustritts der α -Teilchen bei der Bestrahlung von N^{14} mit einer inhomogenen Neutronenstrahlung fallen genau mit den Resonanzintrittsgruppen des Prozesses B^{11} (α, n) N^{14} zusammen.

Nach der neuen Bohrschen Vorstellung über die Kernprozesse¹³⁾ handelt es sich dabei nicht nur um ein Zweikörperproblem zwischen dem stoßenden und dem gestoßenen Teilchen, sondern um ein Mehrkörperproblem, weil der Kern selbst aus verschiedenen Einzelbestandteilen aufgebaut ist. Es bildet sich beim Stoß zunächst ein Zwischenkern, in dem die Energie des eingeschossenen Teilchens auf die einzelnen Kernbestandteile verteilt ist, und erst nach einer gewissen Zeit konzentriert sie sich wieder ganz oder teilweise auf ein Teilchen, das dann herausfliegt und den Endkern im Grundzustand oder einem angeregten Zustand zurückläßt. Der Zwischenkern kann u. U. auf verschiedene Weise zerfallen. Bei der Analyse der ausgesandten Strahlung findet man, daß der Aussendung verschiedener Teilchen im allgemeinen verschiedene Energieniveaus zukommen. Die Niveaus für Neutronenausstrahlung liegen dichter als die für Protonenausstrahlung, der Zerfall unter Aussendung eines Neutrons ist also wahrscheinlicher. Die γ -Niveaus fallen alle mit Neutronenniveaus zusammen. Nach höheren Energien liegen die Niveaus dichter. Mit zunehmender Ordnungszahl wächst die Dichte der Terme ebenfalls.

Der Kernphotoeffekt besteht in der Aussendung von Neutronen bei Bestrahlung mit einer harten γ -Strahlung. Bei der Bestrahlung einer großen Zahl von Elementen mit γ -Strahlen von 17 bzw. 12 MeV, die künstlich durch Beschleunigung von Li bzw. B mit Protonen erzeugt wurden, zeigten sich für ein einzelnes Element jeweils nur geringe Unterschiede der relativen Neutronenausbeuten bei den zwei verschiedenen γ -Strahlergien. Dies ist nach Bohr durch die hohe Anregung der Kerne zu erklären, bei der die Energieniveaus sehr dicht liegen, so daß sich der Eindruck eines kontinuierlichen Verlaufes der γ -Absorption ergibt. In einigen Fällen tritt der Effekt nicht auf; dies wird mit einer Reemission der γ -Quanten erklärt.

Schließlich wurde noch eine Zusammenstellung aller bisher bekannten¹⁴⁾ stabilen und instabilen Isotope aller Elemente gegeben. Ein Vergleich der Häufigkeit der verschiedenen Reaktionen zeigt, daß die Aufbaureaktionen wesentlich häufiger sind als die Abbaureaktionen. Auch Kettenreaktionen sind beobachtet worden.

Zu der Aufgabe der genauen Erforschung der Kernkräfte tritt als eines der Hauptprobleme der Kernphysik die Frage nach den Elementarteilchen. So fordert die Theorie noch Teilchen von 10- bis 100 facher Elektronenmasse mit sehr kurzer Lebensdauer, die in Elektronen und Neutrinos zerfallen und unter irdischen Bedingungen nicht von selbst entstehen können. In der kosmischen Strahlung sind mit einer in einem Magnetfeld befindlichen Wilson-Kammer Bahnen gefunden

¹³⁾ N. Bohr, Neutroneneinfang und Bau der Atomkerne, Naturwiss. 24, 241 [1936].

¹⁴⁾ Int. Tabelle der stabilen Isotope 1938, s. diese Ztschr. 51, 574 [1938].