

## Zur Regelgenauigkeit bei pH-Regelungen

Von Dr.-Ing. FRITZ LIENEWEG, Siemens & Halske A.-G., Werk für Meßtechnik, Berlin

**Inhalt:** Regelgenauigkeit bei pH-Regelungen und Stufigkeit der Zugabe von Zusatzlösungen. — Bestimmung der Regeltoleranz durch Titrieren. — Analytische Ausdrücke für die Titrationskurven von schwachen und starken Säuren und Basen, von Puffersalzen und Puffergemischen und von Puffergemischen, aus denen eine Komponente ausgefällt wird. — Berechnung der Regeltoleranzen aus den Titrationskurven. — Sonderfälle der Regelung und der Berechnung der Regeltoleranzen.

### 1. Regeltoleranz und Stufigkeit der Zugabe von Zusatzmitteln.

Die  $p_H$ -Wert-Regelung von Flüssigkeiten ist eine Regelung auf eine vorgeschriebene Wasserstoffionenkonzentration. Sie kann durch Zugabe von festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen zu der zu regelnden Lösung durchgeführt werden. Die  $p_H$ -Wert-Änderung selbst kann je nach der Zusammensetzung

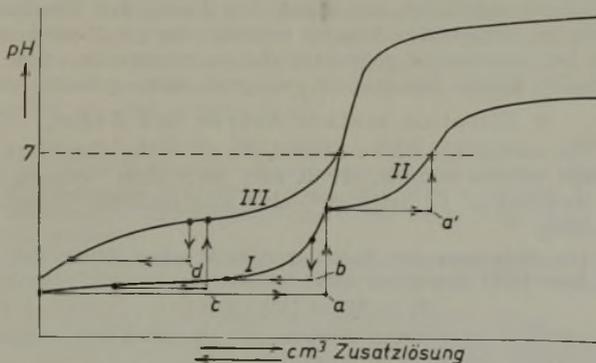


Abb. 1. Verschiedene Arten der Regelung. Ia: Regelung einer Säure auf einen höheren  $p_H$ -Wert. Ib: Regelung einer Säure auf einen kleineren  $p_H$ -Wert. Ia + IIa': Kaskadenregelung einer Säure in 2 Regelkreisen auf den Neutralpunkt. IIIc: Regelung einer starken Säure mit einem Puffersalz auf einen höheren  $p_H$ -Wert. IIId: Regelung eines Puffergemisches durch Ausfällen einer Pufferkomponente auf einen kleineren  $p_H$ -Wert.

und der anfallenden Menge der zu regelnden Lösung nach Abb. 1 bewirkt werden

- durch Zugabe von Basen oder Säuren in einer (Ia oder b) oder mehreren (Ia und IIa') Stufen (Regelkreisen),
- durch Zugabe von solchen Puffersalzen, deren Pufferoptimum beim oder in der Nähe des  $p_H$ -Sollwertes liegt (IIIc), und
- durch Zugabe von Reagentien, die die eine Pufferkomponente z. B. durch Ausfällen zerstören (IIId).

Dabei können die Verfahren für sich oder auch kombiniert angewendet werden, je nach Art der zu regelnden Lösung. Fällt diese in verschiedenen Mengen an, so wird zwecks Aufrechterhaltung des Verhältnisses der zu regelnden Menge zur zuzusetzenden Menge bei gleichbleibendem  $p_H$ -Wert eine Mengenverhältnisregelung durchgeführt, bei der das Verhältnis selbst durch den  $p_H$ -Wert eingestellt wird<sup>1)</sup>.

Die erreichbare Regelgenauigkeit oder Regeltoleranz hängt nun bei der Regelung von Zustandsgrößen in erster Linie von der Toleranz ab, mit der das Zusatzmittel zugegeben werden kann. Diese Toleranz des Zusatzes ist durch die Art der Zugabe des Zusatzmittels und durch die Art der Regelanlage gemäß Tabelle 1 bedingt. Bei „diskontinuierlichem Zusatz“ wird die Toleranz der Zugabe durch die Toleranz bestimmt, mit der eine Menge abgemessen werden kann, die nach gewissen Zeitabständen zugesetzt wird, oder durch die Größe eines Tropfens, wenn der Zusatz tropfenweise, z. B. aus einer Bürette erfolgt, wie dies bei Titrationen der Fall ist. Wird das Zusatzmittel „kontinuierlich“ zugegeben, so ist die Zugabe-genauigkeit bei „zeitlich stetiger Regelung“ (kontinuierliche

Regelung) durch die Einstelltoleranz des Stellgliedes oder Regelorgans, bei „zeitlich unstetiger Regelung“ (Schrittregelung) durch die Schrittgröße des Regelorganantriebes gegeben. Für die Zugabe-genauigkeit des Zusatzes ist also die Einstelltoleranz des Regelorgans, die Schrittgröße des Regelorganantriebes, die Toleranz der Mengenabmessung oder die Tropfengröße maßgebend. Da die Zugabe immer nur um endliche Beträge, also stufenweise durch das Regelorgan verändert werden kann, sollen in dem Ausdruck Stufigkeit des Regelorgans diese verschiedenartigen Toleranzen, die durch die Art der Regelanlagen bedingt sind, zusammengefaßt werden. Analog dazu wird die Toleranz des Zusatzes als Stufigkeit der Zugabe bezeichnet. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Regelung „astatisch“ arbeitet, daß also keine feste Beziehung zwischen Stellung des Regelorgans und Anzeigewert des Meßorgans besteht. Im Falle einer solchen „statischen“ Regelung müßte noch die bleibende Ungleichförmigkeit berücksichtigt werden, die bei statischen Regelungen dadurch auftritt, daß die jedem Meßwert zugeordnete Stellung des Regelorgans z. B. bei Änderung der zu regelnden Menge mengenabhängig wird. Derartige statische Regelverfahren können aber für  $p_H$ -Regelungen wegen der nie verzögerungsfrei arbeitenden Gesamtregelanlage praktisch nicht verwendet werden, da eine unzulässige Verschiebung des Sollwertes eintreten würde.

Tabelle 1.  
Stufigkeit des Regelorgans bei astatischen Regelungen.

| Art der Zugabe des Zusatzmittels | Zeitlich stetige Regelung                                 |  | Zeitlich unstetige Regelung  |  |
|----------------------------------|---|--|--|--|
|                                  | Veränderung d. Zugabe durch                               | Stufigkeit des Regelorgans bedingt durch | Veränderung d. Zugabe durch  | Stufigkeit des Regelorgans bedingt durch |
| Diskontinuierlich                | Änderung der Tropfgeschwindigkeit mittels des Regelorgans | Tropfengröße                             | Änderung des Zeitabstandes der Zugabe gleicher Mengen (bei einfacher Auf-Zu-Regelung m. Hubventilen erfolgt Zugabe in stets gleichen Mengen) | Toleranz der Mengenabmessung             |
| Kontinuierlich                   | Änderung der Zuflußmenge mittels des Regelorgans          | Einstelltoleranz des Regelorgans         | Änderung der Zuflußmenge mittels des Regelorgans   | Schrittgröße des Regelorganantriebes     |

Der eingeregelter Wert wird also etwa um den durch die Stufigkeit des Regelorgans bedingten Betrag hin und her schwanken. Treten jedoch Verzögerungen zwischen der Änderung des Istwertes an der Meßstelle, zwischen der anfallenden, zu regelnden Menge und der Auswirkung der durch den Regler veranlaßten Berichtigung an der Meßstelle auf, so entstehen Vergrößerungen der Regeltoleranz gegenüber derjenigen, die sich durch die Stufigkeit allein ergeben würde. Derartige Verzögerungen werden durch die Anzeigeträgheit des die Zustandsgröße erfassenden Meßorgans, durch die Trägheit des Reglers und durch die Trägheit bewirkt, die durch den Aufbau der gesamten Regelanlage, der „Regelstrecke“, hervorgerufen wird. Diese Verzögerungen machen sich bei Störungen des Beharungszustandes, also bei Abweichungen vom Sollwert bemerkbar und führen zu bleibenden Vergrößerungen der Fehler-toleranz, die allein durch die Stufigkeit des Regelorgans bedingt ist. Gleichzeitig wird dann auch bei nicht stetiger Regelung die Anzahl der Impulse je Zeiteinheit auf das Regelorgan herabgesetzt, die Dauer einer Regelperiode also vergrößert.

Im folgenden soll nun lediglich die Auswirkung einer einmaligen Verstellung des Regelorgans entsprechend seiner Stufigkeit auf den  $p_H$ -Wert bei gleichbleibender Menge und gleichbleibendem  $p_H$ -Wert der zu regelnden Lösung untersucht werden. Es wird also die  $p_H$ -Wert-Änderung  $\Delta p_{H1}$  ermittelt, die der Stufigkeit G entspricht, mit der das Zusatzmittel zu-

<sup>1)</sup> F. Lieneweg u. A. Naumann, diese Ztschr. 13, 425 [1940].

gesetzt werden kann. In Wirklichkeit wird durch den Regler nicht eine einmalige Änderung des  $p_H$ -Wertes bewirkt, sondern es tritt ein dauerndes Schwanken um einen so berechneten, durch die Stufigkeit des Regelorgans bedingten Betrag ein. Dabei muß man sich nach obigen Ausführungen darüber im klaren sein, daß diese Toleranz bei Vorhandensein von Verzögerungen in der Regelanlage größer ist, als sich nach der Stufigkeit des Regelorgans allein ergibt. Das Regelergebnis kann aber in einem einzigen Regelkreis dadurch günstiger gestaltet werden, daß eine Speicherung, z. B. ein Ausgleichsbehälter, der Regelung nachgeschaltet wird.

## 2. Bestimmung der Regeltoleranz durch Titrieren.

Bei der Regelung von solchen Zustandsgrößen, die geradlinig von ihrem Meßbereich abhängen, z. B. bei der Regelung der Temperatur nach der EMK eines Thermoelementes, läßt sich die Regeltoleranz, also die Temperaturänderung, die bei Verstellen des Regelorgans um den seiner Stufigkeit entsprechenden Betrag eintritt, in einfacher Weise aus der Mischungsregel berechnen. Bei der Regelung von  $p_H$ -Werten ist dies aber nicht möglich, da die H-Ionenkonzentration, die durch das Zusatzmittel verändert wird, nach der Definition des  $p_H$ -Wertes ( $p_H = -\log [H^+]$ ) logarithmisch von dem meßbaren  $p_H$ -Wert bzw. der EMK eines galvanischen Elementes abhängt.

Die Größe der Regeltoleranz  $\Delta p_{H1}$  in Abhängigkeit von der Stufigkeit des Regelorgans ergibt sich in einfachster Weise aus der Titrationskurve, die die Abhängigkeit des  $p_H$ -Wertes von der zugesetzten Menge  $x$  wiedergibt (Abb. 2). Aus ihr kann

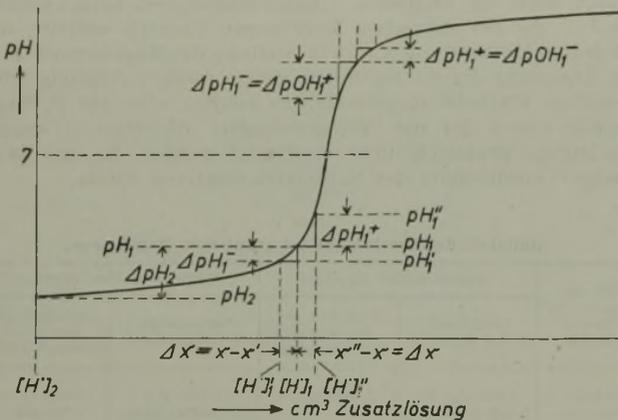


Abb. 2. Die Regeltoleranzen in der Titrationskurve.

die Zusatzmenge  $x$  abgelesen werden, die zum Erreichen des  $p_H$ -Sollwertes benötigt wird. Die die Größe der  $p_H$ -Wert-Toleranz  $\Delta p_{H1}$  bestimmende Toleranz der Zugabemenge  $\Delta x$  ergibt sich aus dieser Zusatzmenge  $x$  und aus der „relativen Stufigkeit der Zugabe“  $G$  zu

$$G = \frac{\Delta x}{x} \quad \text{oder} \quad \Delta x = G \cdot x \quad (1)$$

Mit  $\Delta x$  ergibt sich dann die Regeltoleranz  $\Delta p_{H1}$  aus dem Differenzenquotienten der Titrationskurve bei  $x$  zu

$$\frac{\Delta p_{H1}}{\Delta x} = \frac{\Delta p_{H1}}{G \cdot x} \quad (2)$$

Da die Stufigkeit  $G$  stets endliche Beträge annimmt, und zwischen  $p_H$ -Wert und H-Ionenkonzentration keine geradlinige Beziehung besteht, darf für die Bestimmung der Regeltoleranz nicht der Differentialquotient  $dp_{H1}/dx$  gebildet werden. Infolge der exponentiellen Beziehung zwischen  $p_H$ -Wert und H-Ionenkonzentration ist aber der Differenzenquotient für die Plus- und Minustoleranz bei gleicher Änderung der zugesetzten Menge  $\Delta x$  verschieden groß (Abb. 2). Man hat deshalb bei der Bestimmung der  $p_H$ -Wert-Toleranzen die Plus- und Minustoleranzen in Richtung größerer  $p_H$ -Werte  $\Delta p_{H1}^+$  und die Minustoleranzen in Richtung kleinerer  $p_H$ -Werte  $\Delta p_{H1}^-$  scharf voneinander zu unterscheiden.

Außerdem ergeben sich für die Plus- und Minustoleranzen verschiedene Werte bei gleicher Zugabegenauigkeit, je nachdem, ob die  $p_H$ -Änderung nach größeren oder kleineren  $p_H$ -Werten hin erfolgt, u. zw. werden nach größeren  $p_H$ -Werten zu, also zum Neutralpunkt hin, mit größer werdendem, auszuregelndem  $p_H$ -Unterschied  $\Delta p_{H2}$  die Toleranzen sehr groß, u. U. größer als der auszuregelnde  $p_H$ -Unterschied selbst. Nach kleineren  $p_H$ -Werten zu bleiben dagegen die Fehler relativ klein (aus Abb. 2 ablesbar).

Während nach Abb. 2 im sauren Gebiet  $\Delta p_{H1}^- < \Delta p_{H1}^+$  ist, wird im alkalischen Gebiet umgekehrt  $\Delta p_{H1}^- > \Delta p_{H1}^+$ . Legt man der Berechnung im alkalischen Gebiet dagegen die  $OH^-$ -Ionenkonzentration bzw. den  $p_{OH^-}$ -Wert zugrunde, so ist  $\Delta p_{OH1}^-$ , die Minustoleranz in Richtung kleinerer  $p_{OH^-}$ -Werte, kleiner als  $\Delta p_{OH1}^+$ , die Plus- oder Toleranz in Richtung größerer  $p_{OH^-}$ -Werte.

Zur Bestimmung der Regeltoleranzen  $\Delta p_{H1}^+$  und  $\Delta p_{H1}^-$  genügt es im speziellen Meßfall, lediglich die Titrationskurve aufzunehmen und die bei Zugabe von  $x$   $cm^3$  Zusatzlösung durch die relative Stufigkeit der Zugabe  $G$ , also die durch  $\Delta x$  hervorgerufene Änderung des  $p_H$ -Wertes nach beiden Richtungen hin abzulesen (Abb. 2)<sup>2)</sup>.

## 3. Analytische Ausdrücke für die Titrationskurven.

Um jedoch allgemein die Abhängigkeit der Regeltoleranz  $\Delta p_{H1}^+$  und  $\Delta p_{H1}^-$  bei einer gegebenen relativen Stufigkeit  $G$  des Regelorgans von den verschiedenartigen Einzelgrößen, die für die Titrationskurve bestimmend sind, wie  $p_H$ -Ausgangswert  $p_{H2}$ , molare Konzentration der Ausgangslösung  $c$  (Mol/l) und ihrem Anfangsvolumen  $v_0$  (1) sowie von der Normalität  $n$  (Mol/l) und von dem Volumen des zugesetzten Mittels  $x$  (1) angeben zu können, muß man nach obigen Ausführungen den analytischen Verlauf der Titrationskurven kennen. Aus der Fülle der verschiedenartigen Titrationsgleichungen sollen im folgenden nur einige besonders charakteristische und praktisch wichtige Titrationsfälle analytisch behandelt werden, aus denen die Methodik der Aufstellung von Titrationsgleichungen klar hervorgeht. Dabei wird grundsätzlich der Verdünnungseinfluß vernachlässigt, der durch den Zusatz der Titerlösung zu der zu titrierenden Lösung entsteht, da die Zusatzmenge auch bei Regelungen gegenüber der zu titrierenden bzw. zu regelnden Menge fast immer genügend klein gehalten wird.

### a) Titration starker Säuren und Basen.

Für einwertige starke Säuren, die als völlig dissoziiert angesehen werden können, erhält man nach dem Vorgang von Fr. Auerbach u. E. Smolczyk<sup>3)</sup> eine sehr einfache Titrationsgleichung.

Die Bedingung der Elektroneutralität einer Säure HA, der eine Base KOH zugegeben wird, erfordert

$$[K^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (3)$$

Die jeweilige Anionenkonzentration  $[A^-]$  ist gleich der Ausgangskonzentration der Säure HA =  $c$ , also

$$[A^-] = c \quad (4)$$

die jeweilige Kationenkonzentration  $[K^+]$  oder die Konzentration der zugesetzten Lauge in der Lösung ist durch die Normalität  $n$  und durch die zugegebene Menge  $x$  der zugesetzten Base KOH sowie durch das Volumen  $v_0$  der zu titrierenden Lösung bestimmt zu

$$[K^+] = \frac{n \cdot x}{v_0} \quad (5)$$

Außerdem gilt für die Dissoziation des Wassers das Massenwirkungsgesetz

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w = 10^{-14} \quad (6)$$

Aus diesen vier Gleichungen mit fünf Veränderlichen ergibt sich nach Ausschaltung von  $[A^-]$  und  $[K^+]$  die Beziehung für die jeweilige H-Ionenkonzentration

$$[H^+] = \frac{c - nx/v_0}{2} + \sqrt{\left(\frac{c - nx/v_0}{2}\right)^2 + K_w} \quad (7)$$

Diese für den gesamten Titrationsbereich gültige Gleichung zeigt, daß beim Äquivalenzpunkt ( $c = nx/v_0$ ), der mit dem Neutralpunkt identisch ist, der  $p_H$ -Wert gleich  $\sqrt{K_w} = 7$  ist. Außerdem ergibt sich, daß bei logarithmischer Darstellung der H-Ionenkonzentration die  $p_H$ - $x$ -Kurve am Neutralpunkt die größte Steilheit (Potentialsprung) besitzt, und daß der Neutralpunkt den Wendepunkt der Kurve darstellt.

Beschränkt man sich auf das saure Gebiet der Titrationskurve und vernachlässigt in diesem den Einfluß der  $OH^-$ -Ionenkonzentration, die bei genügendem Abstand vom Neutralpunkt klein gegenüber der H-Ionenkonzentration ist, so ergibt sich in sonst gleicher Weise für die jeweilige H-Ionenkonzentration die einfachere Beziehung

$$[H^+] = c - nx/v_0 \quad \text{bzw.} \quad p_H = -\log(c - nx/v_0) \quad (8)$$

In ähnlicher Weise erhält man für das alkalische Gebiet bei Vernachlässigung der H-Ionenkonzentration gegenüber der  $OH^-$ -Ionenkonzentration die Titrationsgleichung

$$[OH^-] = nx/v_0 - c \quad \text{bzw.} \quad p_{OH^-} = -\log(nx/v_0 - c) \quad (9)$$

oder mit (6) und  $p_{K_w} = -\log K_w$

$$p_H = p_{K_w} + \log(nx/v_0 - c) \quad (10)$$

<sup>2)</sup> Österr. Chemiker-Ztg. 45, 73 [1942].

<sup>3)</sup> F. Lieneveg, Z. physik. Chem. Abt. A 110, 65 [1924].

Gl. (8) ergibt sich auch unmittelbar aus der Definition des  $p_H$ -Wertes  $p_H = -\log C$ , wenn man  $C = c - nx/v_0$  setzt. In gleicher Weise kann man auch (9) bzw. (10) unmittelbar erhalten.

Der Verlauf einer Titrationskurve einer Lösung von 0,1 l einer  $n/100$  HCl mit  $n/10$  NaOH ist nach Gl. (7) bzw. (8) und (10)

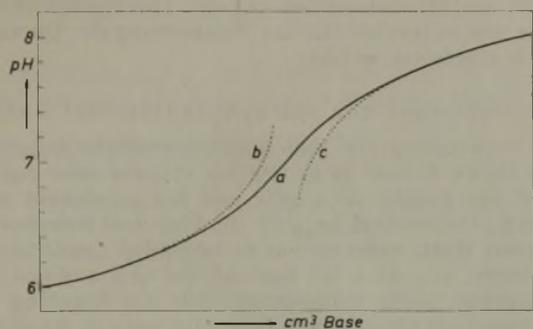


Abb. 3. Vergleich der genauen Titrationskurve (a) einer starken Säure mit einer starken Base mit den Titrationskurven b und c aus den Näherungsgleichungen.

in Abb. 3 dargestellt. Die vereinfachten Gl. (8) und (10) ergeben in einem Bereich unter 6,0 und über 8,0  $p_H$  völlige Übereinstimmung mit der nach Gl. (7). Bei 6,2 bzw. 7,8  $p_H$  beträgt der Unterschied nur  $\pm 0,02$   $p_H$ , bei 6,6 und 7,4  $p_H$  erst 0,08  $p_H$  und bei 6,8 bzw. 7,2  $p_H$  0,21  $p_H$ . Man kann deshalb in den meisten Fällen mit den einfacheren Gl. (8) und (10) auskommen und muß nur in unmittelbarer Nähe des Neutralpunktes die genaue Formel (7) benutzen.

Wird zu einer starken Säure der Konzentration  $c$  eine starke Säure der Normalität  $n$  zur Herabsetzung des  $p_H$ -Wertes zugesetzt, so wird entsprechend

$$[H^+] = c + nx/v_0 \quad \text{bzw.} \quad p_H = -\log(c + nx/v_0) \quad (11)$$

Für die Titrationskurven zweiwertiger starker Säuren ( $H_2SO_4$ ) gelten die gleichen Ausdrücke, wenn man statt  $c$  einsetzt  $2c$ , da zur vollständigen Neutralisation von 1 Mol Säure 2 Mol Base verbraucht werden.

Für die Titration starker Basen mit starken Säuren gelten die gleichen Formeln, wenn man statt der  $[H^+]$  die  $[OH^-]$  einsetzt.

#### b) Titration schwacher Säuren und Basen.

Der gesamte Verlauf der Titrationskurve einer schwachen Säure (Essigsäure) mit einer starken Base (NaOH) läßt sich nach den gleichen Annahmen wie bei starken Säuren berechnen, wenn man zusätzlich noch die Dissoziationskonstante  $K$  der schwachen Säure oder Base einführt. Es ergibt sich dann für die H-Ionenkonzentration eine Gleichung dritten Grades<sup>3)</sup>. Vernachlässigt man wieder den Einfluß der OH-Ionenkonzentration im sauren Gebiet bzw. den H-Ionenkonzentrations-einfluß im alkalischen Gebiet, so zeigt sich, daß die Titrationskurve einer schwachen Säure (Essigsäure) mit einer starken Base im alkalischen Gebiet den gleichen Verlauf hat wie die einer starken Säure [Gl. (9), (10)], während im sauren Gebiet für den meist gültigen Fall, daß die jeweilige H-Ionenkonzentration klein ist gegenüber  $nx/v_0$ , der Konzentration der zugesetzten Lauge, die Titrationsgleichung gilt

$$[H^+] = K \cdot \frac{c - nx/v_0}{nx/v_0} \quad \text{bzw.} \quad p_H = p_K + \log \frac{nx/v_0}{c - nx/v_0} \quad (12)$$

( $p_K = -\log K$ ,  $c$  = Ausgangskonzentration der schwachen Säure).

Diese Gleichung ergibt sich auch aus der bekannten Puffergleichung<sup>4)</sup>

$$[H^+] = K \cdot S/B \quad \text{bzw.} \quad p_H = p_K + \log B/S \quad (13)$$

( $B$  = jeweilige Konzentration an Pufferbase, z. B. Acetat,  $NH_3$ ,  $S$  = jeweilige Konzentration an Puffersäure, z. B. Essigsäure,  $NH_4^+$ ).

Es ist nämlich die jeweilig zugesetzte Basenkonzentration (gebildetes Acetat)  $B = nx/v_0$  und die jeweilige Säurekonzentration (Essigsäure)  $S = c - nx/v_0$ , da bei der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base im sauren Gebiet die zugesetzte Base in das Salz der schwachen Base umgesetzt wird. Die Gleichung ist gültig, solange  $c > nx/v_0$  ist.

Zu beachten ist noch, daß die Ausgangskonzentration  $c$  der schwachen Säure<sup>4)</sup> (Essigsäure) einem  $p_H$ -Wert entspricht von

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot c} \quad \text{bzw.} \quad p_H = 1/2 \cdot (p_K - \log c). \quad (14)$$

Für den Verlauf der Titrationskurven von zwei- und mehrwertigen Säuren bzw. von Säuregemischen sind auch die zweite und höhere bzw. mehrere Dissoziationskonstanten zu berücksichtigen<sup>3)</sup>.

<sup>3)</sup> Siehe Lehrbücher der  $p_H$ -Messung, z. B. L. Michaelis: Die Wasserstoffionkonzentration, Berlin 1932, und H. Jörgensen: Wasserstoffionkonzentration, Dresden und Leipzig 1935.

Die Puffergleichung (13) gilt allgemein für den Titrationsverlauf, wenn schwache Säuren oder Basen mit Basen oder Säuren titriert werden oder umgekehrt, u. zw. für den Bereich, in dem nur schwache Säuren bzw. Basen neben ihren Salzen in der Lösung vorhanden sind. Die jeweilige Konzentration an  $S$  bzw.  $B$  ergibt sich aus der Ausgangskonzentration  $c$  und der zugesetzten Konzentration  $nx/v_0$ , wenn die Art der Umsetzung der Reaktionsteilnehmer dabei beachtet wird, wie dies für die Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base in Gl. (12), (13) gezeigt wurde.

Sofern bei der Neutralisation starker Säuren oder Basen mit schwachen Basen oder Säuren die Konzentration der starken Säure bzw. Base überwiegt, ist nur starke Säure bzw. Base in der Lösung vorhanden, und die Titrationskurven ergeben sich aus Gl. (8) bis (10).

#### c) Titration von Puffersalzen und Puffergemischen.

Auch für die Titration von Puffersalzen (Acetat) und Puffergemischen (Acetat/Essigsäure) mit Säuren oder Basen ist die Puffergleichung (13) in gleicher Weise heranzuziehen. Wird z. B. einem Puffergemisch von der Ausgangskonzentration  $B = c$  (Acetat) und  $S = b$  (Essigsäure) zur Veränderung der H-Ionenkonzentration zusätzlich Pufferbase  $B'$  (Acetat) =  $nx/v_0$  zugegeben, so erhält man die Titrationsgleichung

$$[H^+] = \frac{K \cdot b}{c + nx/v_0} \quad \text{bzw.} \quad p_H = p_K + \log \frac{c + nx/v_0}{b} \quad (15)$$

Sollen starke Säuren (HCl) lediglich durch Puffersalze (Acetat) in ihrem  $p_H$ -Wert geändert werden, so wird durch das Puffersalz die starke Säure völlig in schwache Säure (Essigsäure) übergeführt, sofern die Ausgangskonzentration an starker Säure  $c < nx/v_0$ , dem Zusatz an Puffersalz, ist. Es ist dann die jeweilige Konzentration  $S = c$  und  $B = nx/v_0 - c$  und deshalb

$$[H^+] = \frac{K \cdot c}{nx/v_0 - c} \quad \text{bzw.} \quad p_H = p_K + \log \frac{nx/v_0 - c}{c} \quad (16)$$

Ist die Konzentration der starken Säure (HCl)  $c > nx/v_0$ , die Konzentration des zugesetzten Puffersalzes (Acetat), so wird der  $p_H$ -Wert z. T. durch die Konzentration der gebildeten schwachen Säure (Essigsäure) von der jeweiligen Konzentration  $nx/v_0$  nach (14) und z. T. durch die jeweilige Konzentration an starker Säure (HCl) =  $c - nx/v_0$  nach (8) bestimmt gemäß

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot nx/v_0 + (c - nx/v_0)^2} \quad (17)$$

Ähnliche Beziehungen lassen sich leicht für den Fall ableiten, daß der starken Säure statt eines Puffersalzes ein Puffergemisch aus Pufferbase (Acetat) und Puffersäure (Essigsäure) zugesetzt wird, oder daß einem Puffersalz einer schwachen Säure (Acetat) oder einem Puffergemisch (Acetat-Essigsäure) eine starke Säure zugegeben wird, um einen niederen  $p_H$ -Wert zu erhalten. Ebenso kann auf diese Weise die Titrationsgleichung für die Regelung einer starken Säure (HCl) aufgestellt werden, die zunächst mit einer bestimmten Menge Puffersalz (Acetat) versetzt wird und dann durch eine starke Base auf den  $p_H$ -Sollwert eingestellt wird. Es ergeben sich wieder zwei Titrationsgleichungen, eine für den Fall, daß die starke Säure im Überschuß gegenüber dem zugesetzten Puffersalz vorhanden bleibt, und eine für den Fall, daß die starke Säure durch das Puffersalz völlig in schwache Säure übergeführt wird. Auf die Ableitung dieser Gleichungen soll hier jedoch verzichtet werden.

#### d) Titration von Puffergemischen durch Ausfällen einer Komponente.

Wird eine  $p_H$ -Wert-Änderung durch Ausfällen einer Komponente des Puffergemisches  $B$  und  $S$  hervorgerufen, so ist ebenfalls von Puffergleichung (13) auszugehen. Besteht die Pufferbase aus dem Salz einer schwachen Säure (Oxalat), so wird durch den Zusatz von Ausfällungsmitteln (wie  $CaSO_4$ ) die Konzentration der schwachen Säure (Oxalsäure) nicht verändert, solange das Salz im Überschuß gegenüber der schwachen Säure vorhanden ist, da zunächst das Salz ausgefällt wird. Ist in der Ausgangslösung die jeweilige Konzentration an Puffersäure  $S = a$  und die an Pufferbase  $B = b$ , so wird durch die Zugabe des Ausfällungsmittels die jeweilige Konzentration an  $B = b - nx/v_0$  und deshalb mit (13) die Titrationsgleichung

$$[H^+] = \frac{K \cdot a}{b - nx/v_0} \quad \text{bzw.} \quad p_H = p_K + \log \frac{b - nx/v_0}{a} \quad (18)$$

Wird  $b < nx/v_0$ , so wird z. B. bei Zusatz von  $CaSO_4$  zu einem Oxalatpuffer der  $p_H$ -Wert der Lösung wieder größer, während er nach (18) für  $b > nx/v_0$  kleiner wurde.

#### 4. Berechnung der Regeltoleranzen.

##### a) Allgemeines.

Die Regeltoleranzen  $\Delta p_{H_1}^+$  und  $\Delta p_{H_1}^-$  kann man aus den analytischen Ausdrücken für die Titrationskurven dadurch leicht erhalten, daß man die  $p_H$ -Werte bei Zusatz von  $x \text{ cm}^3$  Zusatzlösung, die für den einzuregelnden  $p_H$ -Sollwert erforderlich sind, und bei Zusatz von  $x \pm \Delta x \text{ cm}^3$  berechnet, wobei nach (1)  $\Delta x = G \cdot x$  ist ( $G =$  relative Stufigkeit der Zugabe). In diese Gleichungen sind dann sämtliche Einzelgrößen, die bei der jeweiligen Titration gewählt waren, wie molare Konzentration  $c$  der zu regelnden Ausgangslösung, ihr Anfangsvolumen  $v_0$ , die Normalität  $n$  und die Menge  $x$  des Zusatzmittels sowie die Dissoziationskonstante  $K$  einzusetzen.

Einen allgemeinen Überblick über die Größe des Einflusses der verschiedenartigen Einzelgrößen bei der Regelung auf einen bestimmten  $p_H$ -Soll-Wert ergibt sich, wenn man die durch die Größe von  $\Delta x$  bedingte Änderung der H-Ionenkonzentration  $\Delta[H]_1$  in Beziehung setzt zur gesamten Änderung der H-Ionenkonzentration  $\Delta[H]_2$  bei Zusatz von  $x \text{ cm}^3$

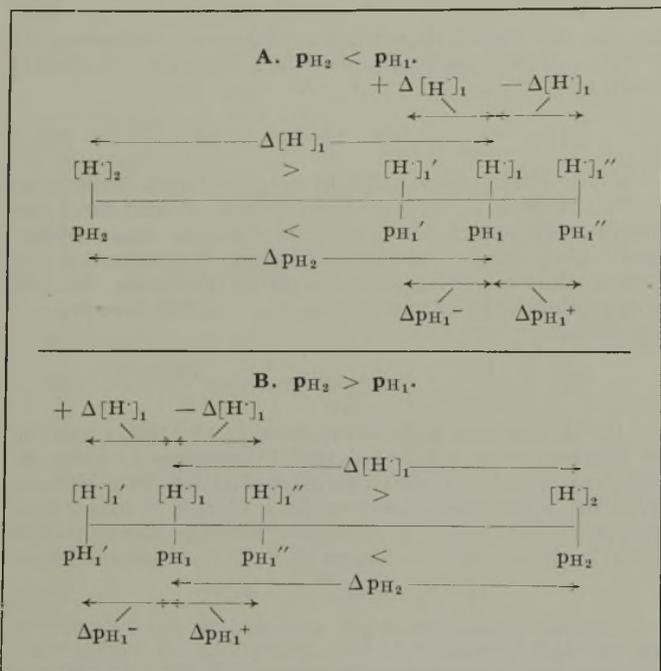


Abb. 4. Schematische Darstellung der Beziehungen zwischen H-Ionenkonzentrationen und  $p_H$ -Werten zur Aufstellung der Regeltoleranzgleichungen für  $p_{H_2} < p_{H_1}$  (A) und  $p_{H_2} > p_{H_1}$  (B).

Zusatzlösung (Abb. 2 u. 4). Es ist also aus den Titrationsgleichungen für die Regelung kleinerer  $p_H$ -Werte auf größere  $p_H$ -Werte der Quotient zu bilden

$$\frac{+\Delta[H]_1}{\Delta[H]_2} = \frac{[H]_1' - [H]_1}{[H]_2 - [H]_1} = \frac{10^{\Delta p_{H_1}^-} - 1}{10^{\Delta p_{H_2}^-} - 1} = A^- \quad (19)$$

für die Minustoleranz  $\Delta p_{H_1}^-$  und

$$\frac{-\Delta[H]_1}{\Delta[H]_2} = \frac{[H]_1 - [H]_1''}{[H]_2 - [H]_1} = \frac{1 - 10^{-\Delta p_{H_1}^+}}{10^{\Delta p_{H_2}^-} - 1} = A^+ \quad (20)$$

für die Plus-toleranz  $\Delta p_{H_1}^+$ .

Für die Regelung größerer  $p_H$ -Werte auf kleinere  $p_H$ -Werte ergibt sich der Quotient.

$$\frac{+\Delta[H]_1}{\Delta[H]_2} = \frac{[H]_1' - [H]_1}{[H]_1 - [H]_2} = \frac{10^{\Delta p_{H_1}^-} - 1}{1 - 10^{-\Delta p_{H_2}^-}} = B^- \quad (21)$$

für die Minustoleranz  $\Delta p_{H_1}^-$  und

$$\frac{-\Delta[H]_1}{\Delta[H]_2} = \frac{[H]_1 - [H]_1''}{[H]_1 - [H]_2} = \frac{1 - 10^{-\Delta p_{H_1}^+}}{1 - 10^{-\Delta p_{H_2}^-}} = B^+ \quad (22)$$

für die Plus-toleranz  $\Delta p_{H_1}^+$ .

Nach Abb. 2 verläuft im alkalischen Gebiet über  $7 p_H$  bzw. über den Äquivalenzpunkt hinaus die Titrationskurve umgekehrt wie im sauren Gebiet (beim Äquivalenzpunkt ist  $c = nx_a/v_0$ , wenn  $x_a$  der Verbrauch an Zusatzmittel bis zum Äquivalenzpunkt ist). Im alkalischen ergeben sich nun bei Verwendung der Näherungsformeln die gleichen Titrationsgleichungen wie im sauren, wenn man statt der  $[H]$  die  $[OH']$  bzw. statt der  $p_H$ -Werte die  $p_{OH}$ -Werte einsetzt. Das gleiche gilt für die Toleranzformeln (19) bis (22). Da  $\Delta p_{OH_1}^- = \Delta p_{H_1}^+$

ist, sind deshalb bei der Angabe der Regeltoleranzen in  $p_H$ -Einheiten die Plus- und Minuszeichen im alkalischen zu vertauschen.

In Abb. 5a...d sind diese Toleranzausdrücke graphisch dargestellt. Für einen gegebenen auszuregelnden  $p_H$ -Unterschied  $\Delta p_{H_2}$  kann man hieraus die Plus- und Minustoleranzen ablesen, wenn die einzelnen Werte für die H-Ionenkonzentrationen, die in (19) bis (22) vorkommen, aus den Titrationsgleichungen berechnet und in (19) bis (22) zur Bestimmung der Quotienten A bzw. B eingesetzt werden.

##### b) Regeltoleranz von starken Säuren und Basen.

Bei Verwendung der Näherungstitrationsgleichungen besitzt die Größe A bzw. B in (19) bis (22) für eine gegebene Stufigkeit der Zugabe  $G = \Delta x/x$  und bei gegebenem auszuregelnden  $p_H$ -Unterschied  $\Delta p_{H_2}$  für die Plus- und Minustoleranzen den gleichen Wert, wenn in den zu bildenden Quotienten die Zusatzmengen  $x \pm \Delta x = x'$  bzw.  $x''$ , die sich aus den Toleranzen ergeben, nicht vorkommen. Für die Regelung einer starken Säure mit einer starken Base wird mit Gl. (8) und (19) im sauren Gebiet<sup>1)</sup>, da  $[H']_2 = c$  ist,

$$A = \frac{(c - nx'/v_0) - (c - nx/v_0)}{c - (c - nx/v_0)} = \frac{x' - x}{x} = \frac{\Delta x}{x} = G \quad (23)$$

Im sauren Teil der Titrationskurve einer starken Säure ist also die Regeltoleranz lediglich von der relativen Stufigkeit der Zugabe des Zusatzmittels G und von dem auszuregelnden  $p_H$ -Wert-Unterschied  $\Delta p_{H_2}$  abhängig. Alle übrigen Größen haben keinen Einfluß auf die Regeltoleranz. Bei Kenntnis von G und  $\Delta p_{H_2}$  kann deshalb aus Abb. 5a und b die Regeltoleranz unmittelbar abgelesen werden.

In ähnlicher Weise ergibt sich für die Regelung einer starken Säure auf einen niederen  $p_H$ -Wert nach (11) die Regeltoleranz mit (21), (22) zu  $B = G$ , sie ist also nur abhängig vom  $p_H$ -Wert-Unterschied  $\Delta p_{H_2}$  und von der Stufigkeit der Zugabe.

Der Fehler, der bei Benutzung der Näherungsgleichung (8) gegenüber der genauen Gleichung (7) in der Nähe des Neutralpunktes oder am Neutralpunkt selbst gemacht wird, ist immer klein im Vergleich zu dem insgesamt auszuregelnden  $p_H$ -Unterschied, wie aus Tab. 2 hervorgeht.

Tabelle 2.

Fehler der Berechnung der Fehlertoleranzen  $\Delta p_{H_1}^-$  in der Titration bei  $7 p_H$ .

| $p_{H_2}$ | $\Delta p_{H_2}$ | c                 | $v_0$ | n         | x                 | 100 G | $\Delta p_{H_1}^-$ |         | Fehler gegenüber (7) |
|-----------|------------------|-------------------|-------|-----------|-------------------|-------|--------------------|---------|----------------------|
|           |                  |                   |       |           |                   |       | aus (7)            | aus (8) |                      |
| 6,29      | 0,71             | $5 \cdot 10^{-7}$ | 1     | $10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | 3     | 0,033              | 0,052   | +0,019               |
| 6,00      | 1,00             | $10^{-6}$         | 1     | $10^{-6}$ | $10^{-1}$         | 3     | 0,064              | 0,104   | +0,04                |
| 5,00      | 2,00             | $10^{-5}$         | 1     | $10^{-3}$ | $10^{-2}$         | 3     | 0,519              | 0,599   | +0,08                |

Einen nicht so einfachen Ausdruck wie (23) erhält man, wenn bei der Regelung z. B. einer starken Säure mit einer starken Base der Neutralpunkt überschritten und die Lösung alkalisch wird. Will man hier die Näherungsgleichung (9) benutzen, so kann man als Ausgangspunkt für den auszuregelnden  $p_H$ -Wert nicht mehr den ursprünglichen  $p_H$ -Wert im sauren Gebiet annehmen, da die Gleichung nur für das alkalische Gebiet gilt. Ebenso wenig kann der auszuregelnde gesamte  $p_H$ -Unterschied (z. B. von 2 auf  $8 p_H = 6 \Delta p_{H_2}$ ) für die Berechnung von  $\Delta p_{OH_2}$  zugrunde gelegt werden. Ein ausgezeichneter Punkt in der Titrationskurve im alkalischen Gebiet ist aber bei starken Säuren und Basen der  $p_{OH_2}$ -Wert, der gleich dem  $p_{H_2}$ -Wert ist, das heißt also der  $p_H$ -Wert  $14 - p_{H_2}$ . Dieser  $p_{OH_2}$ -Wert, der nach Zusatz von  $2 \cdot nx_a/v_0$  Base erreicht wird, kommt einer Base von der Konzentration  $c$  zu, die im sauren Gebiet die zu regelnde Lösung hat. Bildet man mit diesem  $p_{OH_2}$ -Wert und dem Soll- $p_{OH_1}$ -Wert den auszuregelnden  $p_{OH}$ -Unterschied  $\Delta p_{OH_2}$ , so ergibt sich mit  $cv_0 = nx_a$

$$A = \frac{(nx'/v_0 - c) - (nx/v_0 - c)}{c - (nx/v_0 - c)} = G \cdot \frac{x}{2cv_0 - nx} = G \cdot \frac{x}{2x_a - x} \quad (24)$$

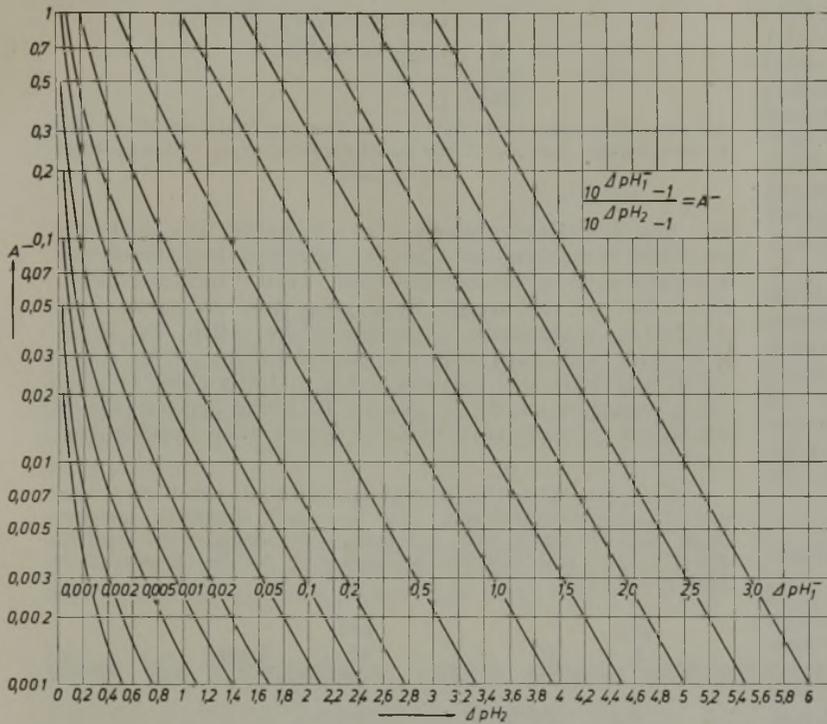
Die Regeltoleranz ist also bei Überschreitung des Neutralpunktes gegenüber (23) zusätzlich noch vom Verhältnis der zugesetzten Menge  $x$  zu der Menge  $2x_a - x$  abhängig, die bis zur Erreichung des Wertes  $14 - p_{H_2} = p_{OH_2}$  noch erforderlich wäre. Bei Titration bzw. Regelung weit über den Neutralpunkt hinaus muß dieser Faktor berücksichtigt werden. Soll dagegen der Neutralpunkt selbst oder ein Wert in der Nähe des Neutralpunktes eingeregelt werden, so wird der Faktor praktisch gleich 1, und man erhält dann die Regeltoleranz mit hinreichender Genauigkeit allein aus (23). Es ist dann der gebildete Wert A unmittelbar gleich der rel. Stufigkeit G.

b) Regeltoleranz schwacher Säuren und Basen.

Soll eine schwache Säure mit einer starken Base auf einen  $p_H$ -Wert im sauren Gebiet eingestellt werden, so ergibt sich aus (12) und (14) für die Größe von A nach (19), (20), wenn  $\Delta x/x' = \Delta x/x$  gesetzt wird,

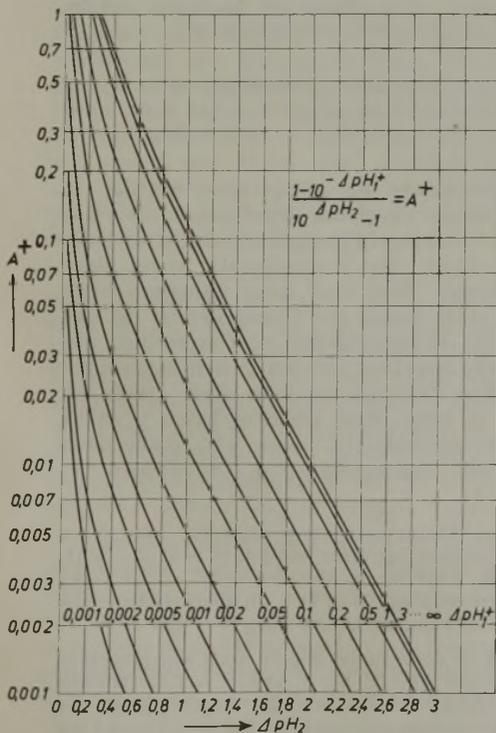
$$A = G \cdot \frac{K \cdot c v_0}{n x \cdot \sqrt{K \cdot c} - K \cdot (c v_0 - n x)} \quad (25)$$

Nach Berechnung von A kann dann aus Abb. 5a und b unmittelbar mit  $\Delta p_{H_2}$  die Regeltoleranz abgelesen werden.



a) Minustoleranz  $\Delta p_{H_1}^-$  für die Regelung kleinerer auf größere  $p_H$ -Werte ( $p_{H_2} < p_{H_1}$ ).

b) Plustoleranz  $\Delta p_{H_1}^+$  für die Regelung kleinerer auf größere  $p_H$ -Werte ( $p_{H_2} < p_{H_1}$ ).



c) Regeltoleranz bei Puffersalzen und Puffergemischen.

In gleicher Weise ergibt sich auch hier die Regeltoleranz. So wird für die Regelung eines Puffergemisches aus Acetat und Essigsäure mit Acetat-Zusatz die Regeltoleranz A nach (15)

$$A^- = G \cdot \frac{c}{c + n x' / v_0} \quad \text{bzw.} \quad A^+ = G \cdot \frac{c}{c + n x'' / v_0} \quad (26)$$

Die Regeltoleranz ist demnach unabhängig von der in der Ausgangslösung enthaltenen Puffersäure b sowie von der Dissoziationskonstante des Puffersystems. Für A ergeben sich verschiedene Werte, je nachdem zu wenig  $[x']$  oder zu viel  $[x'']$  Zusatzmittel zugegeben wird. Näherungsweise kann man  $x'$  bzw.  $x'' = x$  setzen.

Demgegenüber ergibt sich für die Regelung einer starken Säure (HCl) durch Zusatz von Puffersalz (Acetat) für  $c < n x / v_0$  nach (16)

$$A^- = G \cdot \frac{K \cdot n x \cdot v_0}{(n x' - c v_0) (n x - c v_0 - K v_0)} \quad (27)$$

Auch für  $c > n x / v_0$ , also wenn noch starke Säure im Überschuss vorhanden ist, ergibt sich aus (17) eine Größe von A, die von allen Einzelgrößen abhängig ist.

d) Regeltoleranz bei Ausfällen einer Komponente eines Puffergemisches.

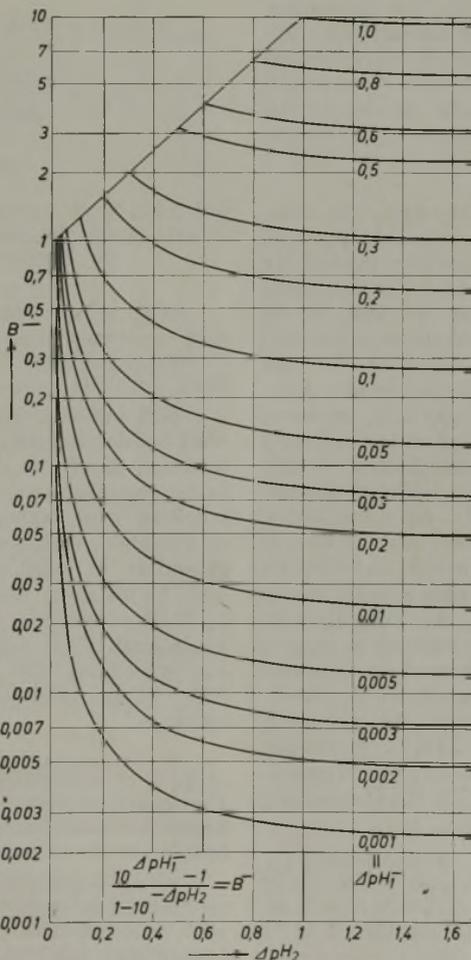
Wird eine Pufferkomponente B (Oxalat) aus einem Gemisch mit einer Puffersäure S (Oxalsäure) ausgefällt, so ergibt sich nach (18) und, da der  $p_H$ -Wert kleiner wird, mit (21) und (22)

$$B^- = G \cdot \frac{b}{b - n x' / v_0} \quad \text{bzw.} \quad B^+ = G \cdot \frac{b}{b - n x'' / v_0} \quad (28)$$

Die Regeltoleranz ist also unabhängig von der Konzentration der schwachen Säure und von der Dissoziationskonstante K ähnlich (26). B nimmt je nach der Richtung der Toleranz der Zugabe verschiedene Werte an.

e) Allgemeines Ergebnis.

Im allg. sind demnach alle Einzelgrößen, die für die Titration bestimmend sind, auch für die Größe der



c) Minustoleranz  $\Delta p_{H_1}^-$  für die Regelung größerer auf kleinere  $p_H$ -Werte ( $p_{H_2} > p_{H_1}$ ).

d) Plustoleranz  $\Delta p_{H_1}^+$  für die Regelung größerer auf kleinere  $p_H$ -Werte ( $p_{H_2} > p_{H_1}$ ).

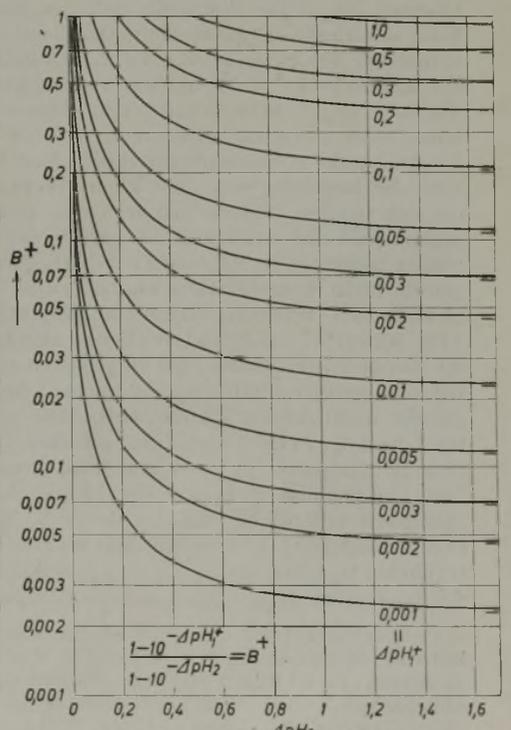


Abb. 5. Zusammenhang zwischen dem auszuregelnden  $p_H$ -Unterschied  $\Delta p_{H_2}$  und der Regeltoleranz  $\Delta p_{H_1}$  in Abhängigkeit von den aus den Titrationsgleichungen sich ergebenden Werten von A bzw. B.

Regeltoleranz maßgebend. In einigen Fällen ist die Regeltoleranz aber unabhängig von der Konzentration eines der Reaktionsteilnehmer sowie von der Dissoziationskonstante  $K$  eines Puffersystems. Lediglich für den wichtigen Fall der Regelung starker Säuren und Basen oder dann, wenn nur diese  $p_H$ -Wertbestimmend sind, hängt die Regeltoleranz allein von dem auszuregelnden  $p_H$ -Unterschied und der Stufigkeit des Zusatzmittels ab ( $A$  bzw.  $B = G$ ). Die Regeltoleranz ist dann unabhängig von der Konzentration der zu regelnden Säure und des Zusatzmittels.

Die Größen  $A$  bzw.  $B$  setzen sich nach obigen Gleichungen zusammen aus der Stufigkeit der Zugabe  $G$  und aus einem Faktor, der von den Einzelgrößen der Titration abhängt. Ist dieser Faktor größer als 1, so wird die Fehlertoleranz größer, als wenn nur der  $p_H$ -Unterschied  $\Delta p_{H_2}$  und die Stufigkeit der Zugabe  $G$  maßgebend wäre, wenn also  $A$  bzw.  $B = G$  wäre. Dies ist meist bei der Regelung nach kleineren  $p_H$ -Werten der Fall. Wird dagegen der Faktor kleiner als 1, so wird die erzielbare Genauigkeit größer, wie dies z. B. der Fall ist bei der Regelung von Puffersalzen und Puffergemischen sowie von schwachen Säuren und Basen in dem Bereich, in dem sich Puffergemische ausbilden.

Allgemein wird ferner in Richtung des Neutralpunktes die Regeltoleranz mit zunehmendem auszuregelnden  $p_H$ -Unterschied größer, so daß in vielen Fällen eine Regelung in einem einzigen Regelkreis überhaupt unmöglich wird (bei der Regelung einer starken Säure von 4 auf 6  $p_H$  beträgt  $\Delta p_{H_1}^- = 0,47$  und  $\Delta p_{H_1}^+ = 2,08$ , wenn die Stufigkeit der Zugabe 2% beträgt (Abb. 6a). Man muß dann eine Kaskadenregelung mit mehreren Regelkreisen anwenden oder durch Pufferzusatz die Regelgenauigkeit verbessern<sup>1)</sup>.

### 5. Sonderfälle der Regelung und Berechnung der Regeltoleranzen.

An einigen für die Regelung besonders wichtigen Beispielen soll nun noch gezeigt werden, in welcher aus den Näherungsformeln sich ergebenden Weise, wie also mittels der Abb. 5a...d die Regeltoleranz zweckmäßig berechnet wird, wenn der Neutral- bzw. Äquivalenzpunkt durch die Ausnutzung der Regeltoleranz  $\Delta p_{H_1}^+$  überschritten wird, und wie bei Kaskadenregelung in mehreren Regelkreisen die zweckmäßigste Einstellung der Regler bei gegebenen Stufigkeiten des Regelorgans erfolgt. Für den speziellen Regelfall lassen sich diese Regeltoleranzen bzw. die Einstellungen der Regler in den einzelnen Regelkreisen am besten unmittelbar aus der experimentell aufgenommenen Titrationskurve bestimmen (vgl. Abb. 2 und 1)<sup>4)</sup>.

Von besonderer Bedeutung ist die Bestimmung der Plus-toleranz  $\Delta p_{H_1}^+$  für den Fall, daß der einzuregelnde  $p_H$ -Wert noch unterhalb des Neutralpunktes liegt, daß aber infolge der Stufigkeit des Regelorgans der Neutralpunkt bei Ausnutzung der Plus-toleranz überschritten werden kann. In Abb. 5b ist alsdann  $\Delta p_{H_1}^+$  unbestimmt. Um diesen Wert zu ermitteln, kann man zunächst annehmen, daß die Regelung bis zum Neutralpunkt vorgenommen würde. Von hier aus müßte dann aber die Regelung mit einer kleineren Stufigkeit  $G_2$  erfolgen, die sich aus dem Unterschied der Gesamtstufigkeit  $G$  des Regelorgans und der Stufigkeit  $G_1$  ergibt, die eingehalten werden müßte, wenn bei der Regelung auf den Sollwert der Neutralpunkt gerade nicht überschritten werden sollte. Da die Stufigkeiten  $G$  nach den Toleranzgleichungen proportional den Größen  $A$  bzw.  $B$  in (19)...(22) sind, muß man also zunächst aus Abb. 5b die Größe  $A_1$  feststellen, die eingehalten werden müßte, damit bei dem auszuregelnden  $p_H$ -Unterschied  $\Delta p_{H_2}$  der Neutralpunkt gerade nicht überschritten wird. Die einzusetzende Regeltoleranz  $\Delta p_{H_1}^{+'}$  ergibt sich dabei aus dem Unterschied zwischen dem Neutralpunkt  $p_{H_N} = 7$  und dem einzuregelnden  $p_{H_1}$ -Wert. Der Unterschied zwischen der Größe  $A$ , die der gesamten Stufigkeit entspricht, und der Größe  $A_1$  bis zum Neutralpunkt ergibt dann aus Abb. 5a mit dem bis zum Neutralpunkt auszuregelnden  $p_H$ -Unterschied  $p_{H_N} - p_{H_2} = \Delta p_{H_2}'$  die Überschreitung des  $p_H$ -wertes  $\Delta p_{H_1}^{+'}$  über den Neutralpunkt.

Beispiel: (Abb. 6a). Eine starke Säure ist von 4 auf 6  $p_H$  mit einer Stufigkeit der Zugabe  $100 G = 2$ , also nach (23)  $A = 0,02$  zu regeln. Es ist also  $\Delta p_{H_2} = 2$ . Die Minustoleranz beträgt nach Abb. 5a  $\Delta p_{H_1}^- = 0,47$ . Die Plus-toleranz  $\Delta p_{H_1}^+$  ist aus Abb. 5b nicht mehr bestimmbar. Nun ist  $p_{H_N} - p_{H_1} = \Delta p_{H_1}^+ = 7 - 6 = 1$ . Damit ist mit  $\Delta p_{H_2} = 2$  nach Abb. 5b  $A_1 = 0,009$ , also  $A - A_1 = 0,02 - 0,009 = 0,011$ . Der Unterschied  $p_{H_N} - p_{H_2}$  beträgt  $7 - 4$

= 3, also wird mit  $\Delta p_{H_2}' = 3$  und  $A - A_1 = 0,011$  nach Abb. 5a  $\Delta p_{H_1}^{+'} = \Delta p_{H_1}^{+'}$  vom Neutralpunkt aus = 1,08. Die gesamte Plus-toleranz beträgt demnach  $1 + 1,08 = 2,08$ , und der  $p_H$ -Wert wird auf  $6 + \frac{2,08}{0,47} p_H$  eingeregelt.

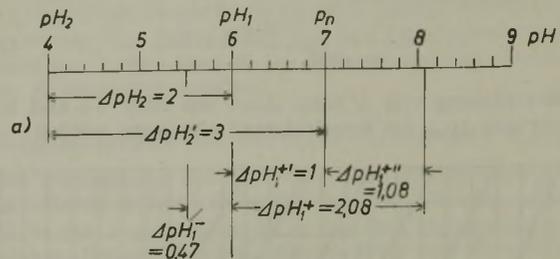


Abb. 6a. Regelung einer Säure auf einen  $p_H$ -Wert unterhalb des Neutralpunktes, der aber durch die Plus-toleranz  $\Delta p_{H_1}^+$  überschritten werden kann.

Aus den Kurvenbildern 5a...d lassen sich auch die  $p_H$ -Werte berechnen, auf die die einzelnen Regelkreise bei Kaskadenregelung einzustellen sind, wenn Überschreitungen des Sollwertes und damit die Zugabe eines entgegengesetzt wirkenden Zusatzmittels vermieden werden sollen. Die Regelung jeder Stufe wird dann auf einen solchen  $p_H$ -Wert eingestellt, daß durch den auszuregelnden  $p_H$ -Unterschied in jeder Stufe, vermehrt um die in gleicher Richtung liegende Regeltoleranz der einzuregelnde Sollwert gerade nicht überschritten wird.

Beispiel: (Abb. 6b). Eine starke Säure soll von 3 auf 4,5  $p_H$  mit 2% Zugabegenauigkeit ( $G = A = 0,02$ ) eingestellt werden. Nach Abb. 5b ergibt sich:  $1,5 \Delta p_{H_2} = 1,3 \Delta p_{H_2}' + 0,2 \Delta p_{H_1}^{+'}$ . Für  $1,3 \Delta p_{H_2}'$  und  $A = 0,02$  ist nach Abb. 5a die Minustoleranz  $\Delta p_{H_1}^{-'} = 0,15$ .

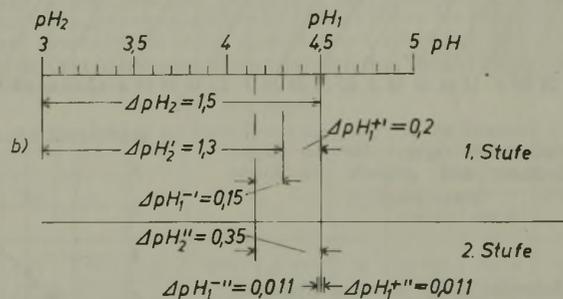


Abb. 6b. Kaskadenregelung einer Säure auf einen  $p_H$ -Wert  $< 7$  in zwei Stufen (Regelkreisen). Bestimmung der  $p_H$ -Werte, auf die die Regelung in jeder Stufe einzustellen ist.

In der zweiten Stufe ist der gesamte maximal gegenüber 4,5  $p_H$  noch auszuregelnde  $p_H$ -Unterschied  $\Delta p_{H_2}'' = 0,2 + 0,15 = 0,35 p_H$ . Es wird deshalb mit  $G = 0,02$  nach Abb. 5a und b  $\Delta p_{H_1}^{-''}$  und  $\Delta p_{H_1}^{+''} = 0,011$ .

Soll auf den Neutralpunkt  $p_H = 7$  geregelt werden, so wird bei der Regelung in den einzelnen Regelkreisen die Plus-toleranz, durch die der einzuregelnde  $p_H$ -Unterschied in jeder Stufe festgelegt wird, damit der Neutralpunkt nicht überschritten wird, unbestimmt. Man muß dann näherungsweise so vorgehen, daß man statt dessen die Minustoleranz für den gesamten, in jeder Stufe auszuregelnden  $p_H$ -Unterschied aus Abb. 5a feststellt, und die Regelung auf den so sich ergebenden  $p_H$ -Wert einstellt. Diese Toleranz ist dann etwa gleich der Plus-toleranz von dem in jeder Stufe einzuregelnden  $p_H$ -Wert aus gerechnet. Die Minustoleranzen lassen sich dann nach Abb. 5a aus dem jeweils auszuregelnden  $p_H$ -Unterschied bestimmen.

Beispiel: (Abb. 6c.) Eine starke Säure soll von 3 auf 7  $p_H$  ( $\Delta p_{H_2} = 4$ ) neutralisiert werden bei einer Stufigkeit von  $G = 0,01$ . Für  $\Delta p_{H_2} = 4$  ergibt sich jetzt nach Abb. 5a  $\Delta p_{H_1}^{+'} = 2,0$ . Der Regler der ersten Stufe ist also auf  $7 - 2 = 5 p_H$  einzustellen. Mit  $\Delta p_{H_2}' = 5 - 3 = 2$  ergibt sich nach Abb. 5a  $\Delta p_{H_1}^{-'} = 0,3$ .

In der zweiten Stufe ist deshalb der größte noch auszuregelnde  $p_H$ -Unterschied  $\Delta p_{H_2}'' = 2,0 \Delta p_{H_1}^{+'} + 0,3 \Delta p_{H_1}^{-'} = 2,3$ . Hierfür wird jetzt mit Abb. 5a  $\Delta p_{H_1}^{+''} = 0,5$  und der Regler ist in der zweiten Stufe auf  $7 - 0,5 = 6,5 p_H$  einzustellen. Da  $7 - 2,3 = 4,7 p_H$  der kleinstmögliche  $p_H$ -Wert in der zweiten Stufe ist, so wird  $\Delta p_{H_2}''' = 6,5 - 4,7 = 1,8$  und deshalb nach Abb. 5a  $\Delta p_{H_1}^{-''} = 0,2$ .

In der dritten Stufe ist dann noch ein maximaler Unterschied von  $0,5 \Delta p_{H_1}''' + 0,2 \Delta p_{H_1}'' = 0,7 \Delta p_{H_2}''''$  auszuregulieren. Dafür ergibt sich aus Abb. 5a  $\Delta p_{H_1}''''$  und  $\Delta p_{H_1}'''$  zu  $0,017$ . In der dritten Stufe läßt sich also der  $p_H$ -Wert mit einer Toleranz von  $\pm 0,017 p_H$  einregeln.

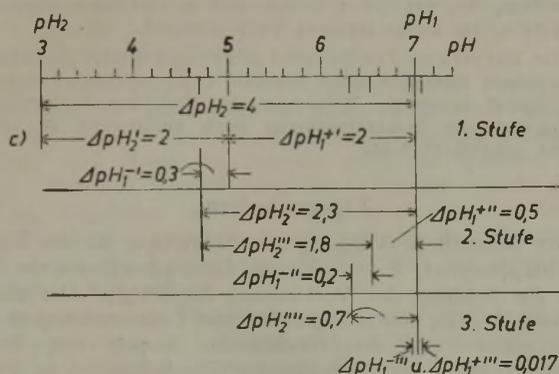


Abb. 6c. Kaskadenregelung einer Säure auf 7  $p_H$  in drei Stufen (Regelkreisen). Bestimmung der  $p_H$ -Werte, auf die die Regelung in jeder Stufe einzustellen ist.

### Zusammenfassung.

Die  $p_H$ -Wert-Regelung ist eine Regelung auf eine bestimmte H-Ionenkonzentration. Die Regelgenauigkeit hängt in erster Linie von der Stufigkeit des Regelorgans ab, d. h. etwa von der Stufigkeit, mit der das Zusatzmittel der zu regelnden Lösung zugesetzt werden kann. Durch den logarithmischen Zusammenhang zwischen  $p_H$ -Wert und H-Ionenkonzentration ist es bedingt, daß bei der Regelung auf einen bestimmten  $p_H$ -Wert eine gleich große Änderung der Menge des Zusatzmittels, welche der Stufigkeit der Zugabe entspricht, verschiedene Toleranzen ergibt, je nachdem die Änderung eine Erhöhung oder Erniedrigung des  $p_H$ -Wertes zur Folge hat. Man hat

deshalb die Plustoleranzen in Richtung größerer  $p_H$ -Werte von den Minustoleranzen in Richtung kleinerer  $p_H$ -Werte scharf zu unterscheiden. Ferner ergeben sich für die Plus- und Minustoleranzen verschiedene Werte, wenn die Regelung auf größere oder kleinere  $p_H$ -Werte vorgenommen werden soll.

Die sich ergebenden Regeltoleranzen können durch Aufnahme der Titrationskurve experimentell ermittelt werden. Aus den analytischen Ausdrücken für die Titrationskurven, die den allgemeinen Zusammenhang zwischen  $p_H$ -Wert und den den  $p_H$ -Wert bestimmenden Einzelgrößen bei der Regelung wiedergeben, lassen sich für die verschiedenartigsten Regelfälle die die Größe der Regeltoleranz bestimmenden Einflußgrößen berechnen. An einer Reihe von Beispielen der Regelung starker und schwacher Säuren und Basen sowie von Puffersalzen und Puffergemischen wird gezeigt, daß i. allg. alle Einzelgrößen der Titration die Größe der Regeltoleranz bestimmen. In einigen Fällen ist sie jedoch von einigen wichtigen Größen, z. B. der Dissoziationskonstante schwacher Säuren, unabhängig. Bei der Regelung starker Säuren und Basen ist sie lediglich von der Stufigkeit der Zugabe des Zusatzmittels und dem auszuregulenden  $p_H$ -Unterschied abhängig, unabhängig von der Konzentration bzw. dem  $p_H$ -Wert der zu regelnden Lösung und vom zugesetzten Volumen sowie der Normalität des Zusatzmittels. Mit zunehmendem auszuregulenden  $p_H$ -Unterschied wird die Regeltoleranz größer, so daß u. U. eine Regelung in einem einzigen Regelkreis völlig unzureichend wird. Man verbessert dann die Regelgenauigkeit entweder durch Pufferzusatz oder man wendet die Kaskadenregelung mit mehreren Regelkreisen an. An einigen Beispielen wird ferner gezeigt, wie in einfacher Weise die Regeltoleranz berechnet wird, wenn der Neutralpunkt überschritten wird, und auf welche Werte bei Kaskadenregelung die Regler in den einzelnen Regelkreisen einzustellen sind. Diese Werte können auch aus der experimentell aufgenommenen Titrationskurve abgelesen werden.

Eingeg. 25. März 1942. [22.]

## Über die Herstellung eines neuen Zinkphosphatzementes höchster Volumkonstanz

Von Dr. ALFRED DOBROWSKY, Köln, Laboratorium Ehrenbrunn-Wien-Schwechat.

Zinkphosphatzemente zeichnen sich durch rasche Erhärtung und hohe mechanische Festigkeit aus; sie werden von zahlreichen Dentalfabriken hergestellt. Außerhalb des medizinischen Anwendungsgebietes können sie für den Physiker und Physikochemiker bei den verschiedensten Arbeiten eine wertvolle Hilfe bilden, die aber bisher, anscheinend infolge des hohen Preises dieser Zemente, beschränkt blieb. Die Verwendungsgebiete der Phosphatzemente sind durch ihre Eigenschaften gegeben: Gießfähigkeit in den ersten zwei Minuten, danach Verformbarkeit ( $\sim 6$  min) und nach weiteren 6—12 min Erhärtung; der Zement ist nach 1 h wasserbeständig. Gegossene oder geformte Stücke können durch Sägen, Bohren, Feilen und Drehen leicht bearbeitet werden, auch ist das Material polierfähig. Beschränkt wird die Anwendungsfähigkeit durch die Säure- und Alkaliempfindlichkeit. Erhitzen auf  $100^\circ$  hält die Masse ohne weiteres aus. Durch Glühen wird die mechanische Festigkeit vermindert und die Imbibitionsfestigkeit herabgesetzt.

Phosphatzemente sollten daher in der Experimentiertechnik weitaus höhere Beachtung finden. Ist man erst gewohnt, im Laboratorium mit ihnen zu arbeiten, so werden sie bald unentbehrlich. Sie können Verwendung finden als (u. U. durch Säure entfernbare) Kitten — den oft empfohlenen Zinkoxychloridkitten<sup>1)</sup> sind sie weit überlegen — für die Herstellung von Formstücken, die bequem bearbeitbar sind, für Matrizen usw. Auch in der Elektrotechnik und im Kunstgewerbe könnte sich ein im technischen Maßstab hergestellter billiger Zement weitere Gebiete erschließen.

Da ihre Herstellung weder in der chemischen Literatur beschrieben, noch in der Patenliteratur niedergelegt ist, dürfte die genaue Herstellungsvorschrift eines Phosphatzementes von Interesse sein, der die im Handel befindlichen in mechanischer Festigkeit, Volumbeständigkeit und Imbibitionsfestigkeit übertrifft. Da jedes Schrifttum fehlt, läßt sich nicht angeben, auf welche Besonderheiten der Vorschrift die Überlegenheit des so hergestellten Zementes zurückzuführen ist.

Das Pulver aller Phosphatzemente besteht im wesentlichen aus schwerem Zinkoxyd, das durch thermische Zersetzung von Zinknitrat erhalten wird. Als Nebenbestandteile finden sich oft Magnesiumoxyd ( $\sim 2\%$ , in den amerikanischen Zementen auch 6—10%) und kleine Mengen Tonerde und Kieselsäure.

Der flüssige Teil besteht aus einer phosphorsäuren Lösung mit wechselndem Gehalt an Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure, der kleine Mengen Zinkoxyd und Aluminiumoxyd beigefügt sind. Metaphosphorsäure läßt sich durch Eiweiß-Lösung nachweisen, Orthophosphorsäure durch das gelbe Silber-Salz. Pyro- und Metaphosphorsäure reagieren mit Zinkoxyd träger und bewirken so eine längere Abbindezeit, die es ermöglicht, die Zementmischung in bequemer Weise verformen zu können.

### Herstellung.

Unter dem Abzug füllt man in eine V2A-Schale 1 kg Zinkoxyd (Zinc. oxydat. DAB. 6 oder mit dem gleichen Ergebnis das billigere Zinkoxyd Marke Grünsiegel) und läßt aus einem Tropftrichter  $1760 \text{ cm}^3$  Salpetersäure D 1,40 in dünnem Strahl einlaufen, die 105 % der zur Nitrat-Bildung notwendigen Menge entsprechen. Die Temperatur steigt von selbst auf  $135^\circ$ , wobei aber noch nicht alles Oxyd in Lösung geht. Nun stellt man die Heizung an: Bei  $155^\circ$  ist alles gelöst, bei  $240$ — $250^\circ$  beginnt die noch flüssige Masse braune Stickoxyd-Dämpfe auszustoßen, über  $300^\circ$  werden Teile der Oberfläche fest, wobei durch kraterähnliche Löcher die Gase mit großer Geschwindigkeit ausströmen. Wenn sich keine Stickoxyde mehr entwickeln, stellt man die Heizung ab; beim Erkalten geht das heiße citronengelbe Zinkoxyd in eine blaß weißlichgelbe Masse über, die sich infolge ihrer Sprödigkeit leicht aus der Schale entfernen läßt. Die weitere Zerkleinerung wird auf der Kugelmühle vorgenommen, u. zw. so lange, bis sich eine Probe zu 80—90 % durch ein sehr feinmaschiges Sieb durchpinseln läßt<sup>2)</sup>. Hat das Mahlgut diese Feinheit erlangt, wird die ganze Menge auf ein großes Phosphorbronzesieb geschüttet und der feine Anteil durch Verstreichen mit einem Pinsel durchgetrieben. Wahrscheinlich könnte man bei einer Darstellung im technischen Maßstab statt mit Sieben mit der bequemeren Windsichtung arbeiten. Würde man das Mahlgut noch länger auf der Kugelmühle laufen lassen, so ließe sich

<sup>1)</sup> Hierfür hat sich das Phosphorbronzedrahtgewebe Nr. 325 der Seiden- und Feindrahtgaze G. m. b. H., Raguhn i. Anhalt, bewährt, deren Netz aus Draht von  $0,035 \text{ mm}$  Dmr. in der Kette und  $0,030 \text{ mm}$  Dmr. im Schuß gefertigt ist. Bei einer Fadenzahl von  $120/\text{cm}$ , also  $14400 \text{ Maschen}/\text{cm}^2$ , ist die Lochweite  $0,054 \times 0,049 \text{ mm}$ .

das Pulver später schlecht anrühren (Krümelbildung) und würde auch infolge der übermäßig vergrößerten Oberfläche zu schnell reagieren, wodurch die Wärmeentwicklung gesteigert und damit die Abbindezeit des Zements in unliebsamer Weise verkürzt würde.

Das gesiebte Mahlgut (800—900 g) stellt ein schweres Pulver vom Schüttgewicht 3,2 dar, das sich im Gegensatz zum ungemahlten Produkt nicht sandförmig aufstreuen läßt, sondern in kleinen Sternchen agglomeriert niederfällt. Auch diese Probe kann als ein gutes Kriterium des richtigen Vermahlungsgrades gelten.

Sodann befreit man schweres Magnesiumoxyd (Magnesiumoxydatum ponderosum Merck, erhalten durch Erhitzen von Magnesit auf 1100°) durch Glühen im elektrischen Ofen von seinem Kohlensäure-Gehalt, läßt im Ofen erkalten und siebt die Masse durch das Phosphorbronzesieb. Dies muß schnell geschehen, da Magnesiumoxyd aus der Luft begierig Kohlensäure anzieht und der daraus hergestellte Zement von Hohlräumen durchsetzt ist, die die mechanische Festigkeit vermindern.

Zu 98 Teilen des gesiebten Zinkoxyds setzt man nun 2 Teile des erhaltenen Magnesiumoxyds und mischt durch Drehen auf der Kugelmühle (ohne Mahlkugeln). Zur Entfernung der beim Sieben und Mischen aufgenommenen Kohlensäure glüht man das Gemisch nochmals im elektrischen Ofen bei 1100° und füllt in luftdicht schließende Gefäße.

Will man gelbe Farbtöne erhalten, so ist ein Zusatz von Cadmiumgelb oder basischem Mercurisulfat zu empfehlen. Da beide Farben nicht hitzebeständig sind, muß das Einmischen nach dem Glühen erfolgen. Wegen der erheblichen Gefahr der CO<sub>2</sub>-Aufnahme aus der Luft während des Einmischens verreibt man rasch z. B. 2 g der gelben Substanz in der Reibschale mit nur 40 g des Zinkoxyd-Magnesiumoxyd-Gemisches und setzt dieses innige Gemenge der Hauptmenge zu, worauf man durch Schütteln der geschlossenen Flasche die homogene Durchmischung beendet.

Manchmal wird bei der Zinknitrat-Zersetzung unter anscheinend gleichen experimentellen Bedingungen ein rotes Zinkoxyd erhalten, dessen Bildung aus sauren Zinknitrat-Lösungen in der Literatur noch nicht beschrieben wurde. Rotes Zinkoxyd wurde erstmalig von *Mylius* u. *Fronm* gelegentlich der Zersetzung ammoniakalischer Zinknitrat-Lösungen erhalten, ohne daß diese jedoch die Versuchsbedingungen, die sicher zu rotem Zinkoxyd führen mußten, genau angeben konnten. Später haben *Beutel* u. *Kutzelnigg* und dann *Kutzelnigg* die Eigenschaften und die Bildungsweise des roten Zinkoxyds gründlich untersucht. Zinkoxyd wird demnach in geschmolzenem Ammonitrat gelöst, worauf beim Überhitzen unter Verpuffung der Schmelze rotes Zinkoxyd entsteht. Für seine Bildung ist nach *Kutzelnigg* die vorübergehende Bildung basischen Zinknitrats notwendig. Die Farbe wurde von *Kutzelnigg* nach der *Ostwaldschen* Skala mit „5,2 ca“ angegeben, was auch der Farbe des von mir aus der salpetersauren Lösung erhaltenen roten Zinkoxyds entspricht. Es liegt keine neue Modifikation vor, da rotes und weißes Zinkoxyd röntgenographisch identische Gitter geben. Mit Diphenylamin-Schwefelsäure (Nitrat, Nitrit) ist die Reaktion positiv, mit Bismarckbraun und Kaliumjodid (Nitrit) negativ, mit Brucin (Nitrat) positiv. Somit dürften Spuren von Nitrat die Rotfärbung bedingen.

Durch Glühen geht rotes Zinkoxyd in gelbes über, das auch nicht mehr mit Diphenylamin-Schwefelsäure reagiert.

Die durch *Kutzelnigg* festgestellte Bildung des roten Zinkoxyds aus basischem Nitrat legte den Versuch nahe, seine Bildung aus saurer Lösung durch wechselnde Mengen Salpetersäure (75—120% d. Th.) zu erreichen, doch war bei einigen Versuchen stets nur gelbes Zinkoxyd zu erhalten. Die theoretisch interessante, praktisch aber unerwünschte Bildung von rotem Zinkoxyd ist weiter nicht störend, da das rote Zinkoxyd durch Glühen entfärbt werden kann.

Dann werden 265 cm<sup>3</sup> = 463,7 g Phosphorsäure reinst, spez. Gew. 1,750 mit 89% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, in einem 1-l-Erlenmeyer aus Jenaer Glas mit 337 cm<sup>3</sup> dest. Wasser versetzt und 54,6 g Aluminiumoxydhydrat (entsprechend 19,1 g Al) in kleinen Mengen unter Schütteln gelöst<sup>1)</sup>.

Zur teilweisen Umwandlung der Orthophosphorsäure in Pyro- und Metaphosphorsäure wird die Lösung auf einem Asbestnetz 1 h auf 215—225° gehalten. Nach dem Erkalten löst man mit kleinen Mengen Wasser und füllt im 500-cm<sup>3</sup>-Meßkolben mit Wasser auf, man erhält so 744,5 g einer Lösung vom spez. Gew. 1,489. In diese Lösung werden in einem *Erlenmeyer*-Kolben 63,6 g Zinkoxyd DAB. 6 unter dauerndem Schütteln allmählich eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 40° steigen darf (Kühlung), da sich anderenfalls Pyro- und Metaphosphorsäure zum Teil in Orthophosphorsäure umwandeln könnten. Man filtriert durch ein Faltenfilter, das man bedeckt hält, da die Flüssigkeit hygroskopisch ist.

Die klare Lösung vom spez. Gew. 1,613 hat die Zusammensetzung 37,0% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 4,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7,9% ZnO, 50,6% H<sub>2</sub>O. Bereits geringe Änderungen führen zu erheblichen Unterschieden in Abbindezeit, mechanischer Festigkeit und Härte des daraus hergestellten Zements. So enthielt die schnell erhärtende Lösung eines inländischen Phosphatzements 35,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 8,5% ZnO und 5,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die langsam erhärtende Lösung 39,6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 12,5% ZnO und 3,8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Benötigt man für Ausnahmefälle einen besonders langsam erhärtenden Zement, so fügt man der Lösung nach der Zugabe von Zinkoxyd 5% zerkleinerte Metaphosphorsäure zu (löst sich schwer, Rührwerk<sup>2)</sup>).

<sup>1)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 9, 156 [1895].

<sup>2)</sup> Mh. Chem. 61, 69 [1932].

<sup>3)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 208, 23 [1932], 221, 46 [1934].

<sup>4)</sup> Aluminiumoxyd, hydric, pur, pulv. subt. Merck hat einen Wassergehalt von 33—36%; Wasserlösliches, wohl Alkalien, ~3,5%. Man nimmt nach Bestimmung des Glühverlustes die 19,1 g Al entsprechende Menge.

<sup>5)</sup> Acid. phosphoric. glaciale Meta Merck enthält 36% H<sub>2</sub>O, das Präparat pro analysi sogar 40% Natriumpyrophosphat zur Stabilisierung, worauf wahrscheinlich die etwas geringere mechanische Festigkeit dieses Zements zurückzuführen ist.

Anwendung von destilliertem Wasser ist durchaus notwendig, da sonst beim Erhitzen der Aluminiumphosphat-Lösung bei 180—185° unter plötzlichem Aufschäumen der Kolbeninhalt zu einer eisähnlichen Masse erstarrt, die nicht weiterverarbeitet werden kann. Anscheinend bewirkt eine kleine Menge von Calcium-Ionen die Umwandlung des bei dieser Temperatur metastabilen Aluminiumphosphats in die wasserärmeren Verbindungen.

Die Bereitung der Zementmischung erfolgt in bekannter Weise, indem man auf einer Glasplatte Pulver und Lösung mit einem Spatel verrührt. Will man die Zeit der Verformbarkeit der angeriebenen Zementmischung noch verlängern, so arbeitet man auf gekühlter Platte.

### Eigenschaften.

Der wesentliche Vorgang der Abbindung ist die Bildung von Zinkphosphat, u. zw., da die Orthophosphorsäure überwiegt, die Bildung der Verbindung Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Der Zement zeigt auch bei der röntgenographischen Untersuchung dieselbe Gitterstruktur wie der rhombische Hopeit der Formel Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, der als mineralogische Seltenheit in Broken Hill in Rhodesia gefunden wird.

Die Härte liegt ebenso wie beim Hopeit bei ~3,0 nach der *Mohsschen* Skala.

Die mechanische Festigkeit wird am besten durch die Kugeldruckprobe festgestellt. Ein Eisenring von 10 mm Höhe und gleicher lichten Weite wird auf eine Glasplatte gelegt, mit Zement vollgegossen, nach 2 h von der Glasplatte genommen und in Wasser gelegt. Nach 24 h wird die Druckprobe an der ursprünglich dem Glas zugekehrten Fläche vorgenommen. Eine Stahlkugel von 7,50 mm Dmr. und 40 kg Belastung erzeugt durch einen 30 s währenden Druck einen Eindruckskreis (Delle) von 1,50—1,65 mm Dmr. Hier wie bei den folgenden Versuchen wurden je 10 Proben vorgenommen. Zur Messung des Dellendurchmessers überstreicht man das Probestück mit Carbonpapier. Die Fläche wird geschwärzt, die Delle bleibt hell.

Ein viel verwendeter inländischer Phosphatzement, der zum Vergleich herangezogen wurde, erlitt Dellen von 2,10 bis 2,24 mm Dmr., jedoch bildeten sich bei diesem Zement bei der Probe öfter Sprünge, wobei dann die Kugel unter Zerstörung des Probestückes tief einsank.

Von den beiden bekanntesten amerikanischen Zementen erhielt der eine (A1) Dellen von 1,60—1,90 mm Dmr., der andere (A2) zerbrach stets bei der Belastung.

Zemente mit bedeutender Volumkontraktion erleiden bei der Belastung Sprünge, die zum Zerbrechen des Probestückes führen, da der geschrumpfte Zylinder in der Form keinen Halt findet.

### Imbibitionsfestigkeit.

Es wurden Zementzylinder von 30 mm Länge und 5 mm Dmr. geformt, die nach 2 h in Wasser kamen, 24 h darin verblieben und weitere 24 h in einer 1%igen Methylenblau-Lösung lagen. Die Zylinder wurden gespült, getrocknet und zerschlagen. Am Querschnitt wurde die Eindringtiefe der Methylenblau-Lösung unter dem Mikroskop mit einem Vertikalilluminator und Okularmikrometer zu maximal 0,04 mm vermessen.

Der inländische Zement ergab Imbibitionswerte von 0,20—0,40 mm, die beiden amerikanischen Zemente von 0,05—0,08 mm (A1) und >2,50 mm (A2). Im letzteren Falle war also der ganze Querschnitt bis zur Mitte blau. Auch bei dieser Prüfung zeigte der von uns dargestellte Zement seine Überlegenheit.

### Volumkonstanz.

Zwischen den Enden einer Mikrometerlehre wird ein 20,00 mm langes, V-förmig gebogenes Blech mit parallel verlaufenden Enden eingespannt und mit Zement vollgegossen. Nach 2 h wird das Zementstück aus der Form genommen und für 24 h in Wasser gelegt. Eine Längenänderung von 0,01 mm wäre mit dem Mikrometer noch bequem beobachtbar gewesen, doch wurde stets die volle Volumkonstanz festgestellt. Der zum Vergleich herangezogene inländische Zement ergab eine Kontraktion von 0,07—0,08 mm, die amerikanischen Zemente von 0,03 mm (A1), bzw. 0,13 mm (A2). Auch eine Anzahl anderer Phosphatzemente ergab Kontraktionen von

0,05—0,15 mm; eine Expansion wurde in keinem Fall beobachtet.

Somit ist der Phosphatzement, dessen Darstellung beschrieben wurde, der einzige volumkonstante. In allen Fällen erreichte die Volumverminderung in den ersten 12 h ihren Endwert und blieb danach monatelang konstant. Desgleichen erhält man die gleichen Werte, wenn man die Zemente nicht der Berührung mit Wasser aussetzt.

Die Bedeutung der Volumkonstanz für die Festigkeit und Dauerfestigkeit des Zementes kann nicht hoch genug eingeschätzt werden, denn die durch Schrumpfung entstandenen Spalten und Risse im Zement sind die späteren Bruchlinien. Wie die Verwitterung des Gesteins durch Spaltenbildung eingeleitet wird, so liegt auch bei den Zementen eine Parallelität zwischen Erscheinungen der Volumkonstanz (und damit der Imbibitionsfestigkeit) und der mechanischen Festigkeit klar zutage.

Die Frage, ob Phosphatzemente eine Haftkraft an der Unterlage haben, ist entgegen anderen Meinungen entschieden zu verneinen für alle Unterlagen, die aus einem Stoff bestehen, der durch Phosphorsäure nicht angegriffen wird. Auf Glas haftet der Zement sehr hartnäckig, aber jedenfalls doch nur durch Adhäsion. Von einem wirklichen Haften kann man nur dort sprechen, wo der aufgetragene Stoff mit der Unterlage eine chemische Reaktion eingeht, z. B. bei den Wasserglas-kitten auf Glasunterlage.

Die vorliegende Arbeit wurde im Jahre 1939 begonnen und durch den Krieg unterbrochen, der auch die Auswertung der Arbeit verhinderte.

Eingeg. 26. Januar 1942. [25.]

## ZUSCHRIFTEN

### Schutz metallischer Oberflächen durch galvan. Chrom-Überzüge.

Unter dieser Überschrift berichtet *J. Fischer*<sup>1)</sup> über die erfreulichen Fortschritte, die auf dem Gebiete der Chrom-Überzüge in der letzten Zeit gemacht worden sind und an denen *J. Fischer* mitgearbeitet hat. Zweifellos kommt den Chrom-Überzügen eine immer mehr steigende Bedeutung zu, jedoch dürfte diese mehr auf dem Gebiete der allgemeinen Anwendung, also Schutz gegenüber den Atmosphären liegen als auf dem Gebiete des chemischen Apparatebaues. Die galvanischen Überzüge, die nie ganz porenfrei sind, erfreuen sich im chemischen Apparatebau keiner sehr großen Anwendung, da in der chemischen Technik in den meisten Fällen mit stark angreifenden Mitteln gearbeitet wird. Aus diesem Grunde können einige Angaben von *J. Fischer* nicht unwidersprochen bleiben. Chrom-Überzüge werden meiner Meinung nach niemals in der chemischen Technik Chrom-Nickel-Stähle ersetzen können. Wenn nun angedeutet wird, Chrom vielleicht auch dort zu verwenden, wo man es anzuwenden bisher nicht den rechten Mut hatte, und vorher von der Schwerlöslichkeit des Chroms in Halogenwasserstoffsäuren die Rede gewesen ist, so ist das ein Optimismus, der gefährliche Folgen haben könnte. Chrom ist gegen Halogenwasserstoffsäuren, insbes. Salzsäure, außerordentlich empfindlich. Das zeigen auch die Angriffswerte von *J. Fischer* selbst, welcher in seiner Arbeit feststellt, daß Chrom in seiner günstigsten Formgebung eine Abnahme von 69,1 g/m<sup>2</sup> Tag erleidet. In seiner Zusammenfassung trägt *J. Fischer* diesem Verhalten auch Rechnung, wenn er unter 6. schreibt: „Verchromtes Eisen in Lösungen zu verwenden, die saurer sind, als pH 4 entspricht, hat infolge starken Angriffs der Lösungen keinen Zweck; außer größeren Mengen Eisen gehen auch erhebliche Mengen Chrom mit der Zeit in Lösung.“ Diese Zeilen sollen den Wert der Verchromung nicht herabsetzen, sondern nur vor einer nicht gerechtfertigten Beanspruchung warnen. Dr. E. Rabald, Mannheim-Waldhof. (4)

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 15, 51 [1942].

## BERICHTE AUS DER CHEMISCHEN TECHNIK

### Haus der Technik, Essen.

Vortragstagung am 31. März 1942.

Thema der Vortragstagung:

#### Der deutsche Werkstoff Buna und seine technischen Eigenschaften und Anwendungen.

Tagungsleitung: Dr.-Ing. H. Roelig, Leverkusen.

Dr.-Ing. H. Roelig, Leverkusen: *Die Eigenschaften technischer Bunaummisorten und deren Einfluß auf die Formgebung von Gummiteilen.*

Der Einführungsvortrag gibt einen Überblick über die technologischen Eigenschaften des Bunaummis. Ihre zahlenmäßige Definition in technischen Einheiten liefert nicht nur exakte Unterlagen für die Konstruktion, sondern gibt auch Hinweise auf die Struktur des Kautschuks und so dem Chemiker die Möglichkeit zur Verbesserung und Abwandlung dieses Werkstoffes bei der chemischen Synthese.

Neben den Vorzügen der Bunaarten Buna S und Perbunan: ihrer Naturgummi überlegenen Alterungs-, Hitze- und Abriebfestigkeit, zu denen sich bei Perbunan eine überlegene Quellbeständigkeit gegen Fett, Öl und Benzin sowie eine geringere Gasdurchlässigkeit gesellt, interessiert den Ingenieur die Elastizität des Bunaummis. Die Elastizität wird in technischen Einheiten zahlenmäßig definiert aus statischen und dynamischen Versuchsergebnissen. Aus dem statisch ermittelten Federdiagramm (Kraft-Weg-Diagramm) und Fließdiagramm (Weg-Zeit-Diagramm) ergeben sich die Werte für die Federkonstante und den E-Modul bei Druck- und Schubbeanspruchung, ferner für das Fließen und den Formänderungsrest. Die Temperaturabhängigkeit des E-Moduls und des Fließens liefert Unterlagen für die Kältebeständigkeit und Wärmedruckbeständigkeit. Aus dynamischen Versuchen ergibt sich die reifentechnisch und schwingungstechnisch wichtige Dämpfung. Ihre Temperaturabhängigkeit kennzeichnet Betriebsverhalten und Struktur der Vulkanisate. Auf interessante Parallelen zwischen den mechanischen und dielektrischen Eigenschaften der Vulkanisate wird hingewiesen. Der Konstrukteur erhält ferner Aufschluß über die Werte der statischen und dynamischen Haftung von Weichgummi an Metall.

Schließlich werden am Beispiel typischer Federungsqualitäten aus Buna-Weichgummi die Beziehungen zwischen Formgebung und Schubmodul und Druckmodul behandelt, als Grundlage einer beachtlichen Normung von Weichgummi.

Direktor Kreibitz, Uerdingen: *Buna als Federwerkstoff.*

Ausgehend von den technologischen Grundlagen hat der Maschinenbau erste Erfahrungen bei der Gestaltung von Buna-federungen gesammelt, über die berichtet wird; sie beziehen sich auf die Abfederung von Fahrzeugen, für welche Weichgummi im Vergleich zu Stahl eine Reihe von Vorteilen bietet. Diese Vorteile

werden am Beispiel gebräuchlicher Schub- und Druckfedern erläutert. Vor allem unterscheiden sich bei gleicher Federcharakteristik hinsichtlich ihres Dämpfungsverhaltens reibgebremste Stahlfedern von Weichgummifedern dadurch, daß erstere beim Wechsel der Krafrichtung physiologisch lästig empfundene Kraftsprünge aufweisen, von welchen die Hystereseschleife des Weichgummi frei ist. An Massenketten elastisch verbundener Massen wird die Wirkung dieser Unterschiede auf die auftretenden Beschleunigungen mathematisch verfolgt und zugunsten von Weichgummi entschieden.

Die leichte Herstellbarkeit progressiver Federungen sowie die Möglichkeit, gleichzeitig in verschiedenen Richtungen abzufedern, sind weitere Vorteile der Weichgummi- und damit auch der Bunaummifederungen.

Direktor Prasse, Essen: *Erfahrungen mit Bunaummis im Straßenbahnbetrieb.*

Mit dem Ziel, das unabgefederte Gewicht zu verringern, wurden an Großraumwagen der Essener Straßenbahnen Versuche mit gummigefederten Radsätzen durchgeführt. Es wurden Schubfederungen aus Perbunangummi verwendet und damit Laufzeiten bis zu 100000 km erzielt. Auf die vor dem Einsatz im Betrieb erzielten Prüfstandsergebnisse bezüglich Haftfestigkeit, Dämpfung, Federdiagramm und Walkverluste wird eingegangen. Die an Achsen mit Trommelbremsen bezüglich Fahrtannehmlichkeit und Verschleiß erzielten günstigen Erfahrungen sollen nun an Achsen mit Scheibenbremsen nachgeprüft werden. Ferner wird über die Entwicklung von Perbunantragfedern zwischen Drehgestell und Wagenkasten und über die Aussichten der Gummifederung für die Motorenlagerung, für Stromabnehmer und Schalter berichtet.

Dr.-Ing. W. Benz, Köln-Deutz: *Buna als Werkstoff für elastische Kupplungen und Drehschwingungsdämpfer für Diesel- und Otto-Motoren.*

Torsionsfederungen aus Bunaweichgummi werden in der Form elastischer Kupplungen und Drehschwingungsdämpfer in ihrer Anwendung für Diesel- und Otto-Motoren, die besonders hohe Anforderungen an solche Maschinenteile stellen, beschrieben. In der Typenreihe der drehelastischen Kupplungen fehlt noch die schaltbare drehelastische Kupplung. Der Erfolg der Schwingungsisolierung durch elastische Kupplungen ist (wie bei allen elastischen Lagerungen) an gewisse Voraussetzungen geknüpft, die rechnerisch abgeleitet werden. Für solche Berechnungen ist die Kenntnis der Drehelastizität der Kupplungen und ihrer Dämpfung die Voraussetzung. Die Abhängigkeit der gummithechnisch wichtigen Wärmeentwicklung in elastischen Kupplungen von der Kupplungsgröße und Dämpfung wird abgeleitet.

Auch für Gummidrehschwingungsdämpfer werden gummithechnisch eindeutige Forderungen erhoben. Sie zielen — bei gegebener Schwungmasse — auf möglichst hohe Dämpfung und auf eine geringe Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls des Bunaummis ab.

Regierungsrat Dr. **Pfedorf**, Berlin: *Die elektrischen Eigenschaften von Buna und seine Anwendung in der Kabeltechnik.*

Auf die Bedeutung der dielektrischen Eigenschaften (Verlustwinkel und D.K.) der Weichgummisorten für ihre Kennzeichnung und Unterscheidung wird hingewiesen. Die meßtechnischen Grundlagen der Bestimmung dieser Eigenschaften werden dargestellt und durch einen Schmalfilm erläutert.

Direktor **Vossen**, Köln-Nippes: *Allerlei über Schutzbeläge aus Gummi und seinen Verschnitten.*

Die Reihe der für Auskleidungszwecke in Frage kommenden Werkstoffe ist sehr reichhaltig und umfaßt neben Weichgummi, halbhartem Gummi und Hartgummi aus Naturkautschuk und Buna auch vulkanisierbare Mischungen von Buna mit Igelit oder Oppanol sowie diese Thermoplaste selbst, entsprechend den zahlreichen in Frage kommenden angreifenden Agentien und Temperaturen. Außer gegen Korrosion und mechanischen Verschleiß dienen die Beläge auch als Schutz gegen Zerstörungen durch kritische Schwingungen. Häufig werden die Schutzbeläge auch verwendet, um teure Baustoffe durch gewöhnliche Eisen-Aggregate zu ersetzen. Die technischen Anforderungen an die Ausführung von Apparaten, welche gummiert werden sollen, sowie das Arbeitsverfahren selbst werden beschrieben. Schon bei der Konstruktion und Planung des Zusammenbaus der Apparate ist die Dicke des vorgesehenen Gummibelages zu berücksichtigen.

## Gesellschaft für Korrosionsforschung und Werkstoffschutz.

Sitzung am 11. Mai 1942.

Dr. A. **Spittgerber**, Berlin: *Über Korrosionen in Hochleistungs-Dampfkesselanlagen und ihre Verhütung.*

Der Vortrag<sup>1)</sup> bildet unter ausgedehntem Hinweis auf das bisher bekanntgewordene Schrifttum und unter scharfer Trennung in Angriffswirkung heißen Wassers und Wasserdampfes auf Eisen eine Erweiterung zu früheren Darlegungen des Verfassers anlässlich der Hauptversammlung<sup>2)</sup> des VDCh in Bayreuth<sup>2)</sup> und der 7. Korrosions-

<sup>1)</sup> Erscheint demnächst in Korros. u. Metallschutz.

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 51, 424 [1938].

tagung<sup>3)</sup> und bringt ergänzend insbes. eine Auseinandersetzung mit der im Höchstdruckkesselbetrieb auch bei legierten Stählen immer bedeutungsvoller werdenden pH-Frage.

Wichtig ist die Temperaturabhängigkeit des pH-Wertes und die daraus folgende wesentlich stärkere Angriffswirkung des Kessel-speisewassers bzw. Kesselwassers auf den Kesselwerkstoff trotz unveränderter Zahlengleichheit zwischen  $pH$  und  $pOH$ . Aus der graphischen Darstellung dieses Zusammenhanges werden aber die bei etwa  $100^\circ$  vor sich gehenden tiefgreifenden Veränderungen im Aufbau der Wassermoleküle nach *Ulrich*<sup>4)</sup> (Dissoziation der Großmoleküle bei Aufwärmung über  $100^\circ$  unter Wärmeaufnahme, Assoziation der Kleinmoleküle (Molekülschwärme) bei Abkühlung unter Wärmeabgabe) nicht ersichtlich. Das ist erst beim Ersatz der logarithmischen Darstellung ( $pH$ -Wert) durch die algebraische Zählung (H-Ionen-Konzentration), d. h. beim Ersatz des Logarithmus durch den Numerus, möglich. Die zwischen 0 und etwa  $100^\circ$  in der erst-erwähnten Darstellung sich ergebende gerade Linie läßt bei der zweiten Darstellung eine plötzliche Krümmung erkennen, die ebenso wie die gleichsinnige Abweichung im Verhalten des Absorptionskoeffizienten von Wasser für Luft und Sauerstoff auf sein Korrosionsverhalten gegenüber Eisen unmittelbaren Einfluß ausübt. Diese theoretischen Betrachtungen leiten über zur Besprechung der einzelnen Arten des Angriffs von Wasser auf Eisen, z. B. bei Gegenwart von Sauerstoff oder infolge von Wärmefluß, Einwirkung von Säuren, Phenolen, Zucker, sowie des Angriffs von Wasserdampf auf Eisen durch Dampfzersetzung und Abspaltung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff. Nicht jedes nachweisbare  $Fe_3O_4$ , wie es bei der Dampfzersetzung sich bildet, ist aber auf solche Dampf-spaltung zurückzuführen. Eine im Gegensatz zur Dampfspaltung allerdings in starken Säuren beim Erhitzen leicht lösliche Korrosionsablagerung mit der gleichen Summenformel  $Fe_3O_4$ , in Wirklichkeit aber  $Fe(FeO_2)_2$ , kann auch durch schwache Säure-Einwirkung des flüssigen Wassers zwischen den bei Zimmertemperatur gemessenen pH-Werten von 5,4—7,5 auftreten.

Der Vortrag schließt mit einer Besprechung der zurzeit als zweckmäßig erkannten Schutzmaßnahmen gegen die Korrosion.

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. 12, 248 [1939].

<sup>4)</sup> Angew. Chem. 49, 279 [1936].

## PATENTE

**Alle Patente, welche nicht die chemische Apparatur und den chemischen Betrieb, sondern rein chemische Verfahren betreffen, sind im Chemischen Zentralblatt referiert.**

### 1. Allgemeine chemische Technologie

D. Arbeitsgänge (Spezialapparaturen s. Kl. II bis XXV)

#### 2. Zerkleinern, Kolloidalisieren, Emulgieren

**Schwingmühle** zum Mahlen von Gut aller Art, deren Mahlbehälter außer mit dem zu mahlenden Gut mit Mahlkörpern gefüllt ist und planparallele Bewegungen auf kreis- oder ellipsenförmiger Bahn ausführt, nach Patent 684471<sup>1)</sup> mit stabförmigen Mahlkörpern von kreis- oder ellipsenförmigem Querschnitt, dad. gek., daß die Mantelfläche der Mahlkörper aufgerauht ist. — Dadurch gelingt es, auch zähe Stoffe zu zerkleinern. Weiterer Anspr. **Fried. Krupp Grusonwerk A.-G.**, Magdeburg-Buckau. (Erfinder: C. Mittag, Dipl.-Ing. G. Linke und W. Kirchhoff, Magdeburg.) (D. R. P. 718044, Kl. 50c, Gr. 17<sub>20</sub>, vom 24. 5. 1940, ausg. 28. 2. 1942.) Rr.

**Behandeln und Herstellen von Dispersionen, Emulsionen und Suspensionen mit Hilfe eines Magnetostruktionsschwingers.** Einrichtung zum —, wobei die zu behandelnde Dispersion mehrere in der Umgebung des Schwingers auftretende Kavitationszonen durchströmt, dad. gek., daß der Magnetostruktionsschwinger in an sich bekannter Weise hohl ausgebildet ist, jedoch derart, daß sowohl die Außenfläche als auch ein großer Teil der den Hohlraum des Schwingkörpers bildenden inneren Fläche mit der Dispersion in Berührung steht. 3 weitere Anspr. u. Zeichn. **Siemens-Schuckertwerke A.-G.**, Berlin-Siemensstadt. (Erfinder: Dr.-Ing. R. Schöfer, Falkensee-Finkenkrug.) (D. R. P. 718744, Kl. 12e, Gr. 4<sub>30</sub>, vom 6. 12. 1938, ausg. 19. 3. 1942.) Rr.

#### 3. Mischen, Rühren, Lösen

**Mischen von Anstrichmitteln.** Vorrichtung zum — mittels um eine senkrechte Welle drehbar in einem Rahmen angeordneter Rührorgane, gek. durch über Aussparungen der Rührorgane gespannte Drähte, die bei einem Rührorgan horizontal, bei dem zweiten vertikal gezogen sind, ferner durch Aussparungen in den Rührorganen, die den im Boden des Rührgefäßes eingesetzten Stiften entsprechen, und einer feststehenden, an der Wand des Rührgefäßes befestigten Prallfläche, die ebenfalls Durchlässe aufweist. — Dadurch wird ein vollkommeneres und schnelleres Mischen erreicht. Zeichn. **E. Froese**, Berlin. (D. R. P. 720492, Kl. 75c, Gr. 13<sub>03</sub>, vom 18. 1. 1941, ausg. 7. 5. 1942.) Rr.

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 13, 353 [1940].

### 4. Wärmeaustausch, Erhitzen, Kochen

**Wärmeübertragungsmittel**, bestehend aus oder enthaltend Oxalkylierungsprodukte von höher molekularen aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Oxyverbindungen oder von höher molekularen aliphatischen Sulfonamiden. — Als besonders geeignet haben sich die Umsetzungsprodukte von Äthylenoxyd mit Phenolen, die durch höhere Alkylreste substituiert sind, z. B. die Einwirkungsprodukte von Äthylenoxyd auf Isooctylphenol, erwiesen. **I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: O. Köhler, Frankfurt a. M.-Unterliederbach.) (D. R. P. 719737, Kl. 12a, Gr. 2, vom 24. 11. 1939, ausg. 21. 4. 1942.) Rr.

#### 5. Konzentrieren, Destillieren, Rektifizieren, Kondensieren, Extrahieren

**Innige Mischung von Dämpfen und Flüssigkeiten in Austauschsäulen.** Vorrichtung zur —, bestehend aus auf den Böden der Austauschsäulen vorgesehene zweiteilige Kammern, deren beide Teile oben miteinander in Verbindung stehen und in deren erstem Teil die Mischung der unten in geeigneter Weise zugeleiteten Dämpfe und Flüssigkeiten unter Abschluß von der übrigen Standflüssigkeit auf dem Boden erfolgt, während die Überführung des Gemisches vom ersten in den zweiten Teil durch entsprechende Umlenkung durch die gemeinsame Kammerdecke eine Trennung des Gemisches bewirkt und der zweite Teil der getrennten Ableitung von Dampf und Flüssigkeit in der Weise dient, daß die Ableitung der Dämpfe durch Öffnungen in den Kopfwänden dieses Kammerteils und die Ableitung der bei der Umlenkung durch die Zentrifugalkraft ausgeschiedenen Flüssigkeit durch Ablauf an der Innenseite der Außenwand erfolgt, ohne daß der Dampfstrom die Flüssigkeit nochmals kreuzt. — Durch die innigere Mischung und längere Berührungszeit zwischen Dämpfen und Flüssigkeiten wird die Austauschwirkung der Vorrichtung so gesteigert, daß für denselben Effekt kaum noch die Hälfte der bisher erforderlichen Bodenanzahl benötigt wird. 4 weitere Anspr. u. Zeichn. **I. G. Farbenindustrie A.-G.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: Dr. O. Kaessmann, Dortmund.) (D. R. P. 717851, Kl. 12e, Gr. 1<sub>02</sub>, vom 5. 5. 1940, ausg. 24. 2. 1942.) Rr.

#### 8. Gas-Behandlung, -Entwicklung, -Absorption, -Reinigung, -Kompression, -Verflüssigung

**Reinigungsanlage für Gaserzeuger**, insbes. Holzgaserzeuger bestehend aus einem unterhalb des Taupunktes des Wasserdampfes arbeitenden Absätzbehälter, Röhrenkühler und Nachreiniger, die nacheinander von dem Gas durchströmt werden, dad. gek., daß von dem Boden des Nachreinigers ein Kanal oder eine Rohrleitung mit natürlichem Gefälle in den Absätzbehälter geführt ist, die innerhalb des Absätzbehälters durch eine Rückschlagklappe verschlossen ist. — Diese ist innerhalb des Absätzbehälters so angeordnet, daß sie nicht beschädigt werden kann; ferner ist im Gasleitungssystem

und demnach auch im Absätzbehälter ein ständig wechselnder Unterdruck vorhanden, der die Rückschlagklappe öfter in Bewegung setzt und sie daher gängig hält. Weiterer Anspr. u. Zeichn. **Imbert-Generatoren Gesellschaft m. b. H.**, Köln-Braunsfeld. (Erfinder: Dipl.-Ing. H. Buscher, Köln-Braunsfeld.) (D. R. P. 716059, Kl. 26d, Gr. 1<sub>20</sub>, vom 16. 4. 1940, ausg. 12. 1. 1942.) Rr.

### 13. Trocknen, Darren

**Überführung des Gutes von einem Teller zum anderen bei Trocknern mit Tellern.** Anordnung und Arbeitsweise zur —, die mit radialen Durchfallschlitzten versehen sind und bei denen das auflagernde Gut der Wirkung der Trockenluft von oben ausgesetzt ist, dad. gek., daß das Gut nur an einer Stelle des Umfangs (Abstreicher) von den umlaufenden Tellerteilen abgestrichen wird und auf feststehende, zwischen den Tellern liegende Platten von geringer Winkelbreite fällt, von denen es mittels Abstreicher abgenommen wird, die mit den Tellern umlaufen und von denen je einer jedem Tellerteil zugeordnet ist. — Die Erfindung ist auch anwendbar bei Vorrichtungen mit übereinanderliegenden Tellern, die zum Calcinierten, Erwärmen oder Kühlen dienen. 2 weitere Anspr. u. Zeichn. **Benno Schilde Maschinenbau-A.-G.**, Hersfeld. (Erfinder: F. Eichhorn, Hersfeld.) (D. R. P. 720216, Kl. 82a, Gr. 12<sub>01</sub> vom 11. 12. 1937, ausg. 29. 4. 1942.) Rr.

### 17. Formgebung

**Aufteilung wasserhaltiger Massen.** Verfahren zur —, die trotz hohen Wassergehaltes von steifer Konsistenz sind und sich unter Druck in feste und flüssige Anteile entmischen, unter Durchpressung durch Lochplatten in dünne Stränge, dad. gek., daß man die mittels an sich bekannter Einrichtungen unter Vordruck gesetzte und an die Fadenbildungsvorrichtung herangeführte Masse unmittelbar vor den Austrittsöffnungen der Lochplatte mechanisch derart durcharbeitet, daß einerseits eine Entmischung und andererseits eine zu weitgehende Verflüssigung der Masse vermieden werden. — Es können z. B. hin und her gehende Stäbe, Gitter oder Formkörper oder sich drehende Flügelwalzen zur Anwendung kommen. 2 weitere Anspr. u. Zeichn. **Ruhrchemie A.-G.**, Oberhausen-Holten. (Erfinder: Dr. O. Roelen, Oberhausen-Holten.) (D. R. P. 718509, Kl. 12g, Gr. 1<sub>01</sub> vom 30. 9. 1937, ausg. 13. 3. 1942.) Rr.

### 19. Chemisch-technische Reaktionen und Verschiedenes

**Schaumbeseitigung bei Gärgefäßen, Verdampfungsvorrichtungen u. dgl.** Verfahren zur —, bei dem der Schaum der Wirkung der Fliehkraft unterworfen und gegen die Gefäßwand geschleudert wird, dad. gek., 1., daß der in einer der Fliehkraft entgegengesetzten Richtung zugeführte Schaum einem geringen Überdruck unterworfen wird; 2., daß zusätzlich Flüssigkeit, die gegebenenfalls dem Gärgefäß, der Verdampfungsvorrichtung od. dgl. entnommen wird, zugeführt und den eindringenden Schaumblasen entgegen geschleudert wird. 2 weitere Anspr. u. Zeichn. **W. Vogelbusch**, Wien. (D. R. P. 717601, Kl. 6a, Gr. 18, vom 15. 10. 1939, ausg. 18. 2. 1942.) Rr.

## II. Gewerbehygiene, Rettungswesen, Schutz- und Sicherheitsvorrichtungen

**Luftschaumerzeuger für Feuerlöschzwecke** mit einem an beiden Enden offenen Rohr, bei dem nahe dem einen Ende die zur Schaumbildung dienende Flüssigkeit durch einen Düsenkopf zerstäubt wird, und mit kegeligem Einsatzkörper in der Düsenöffnung, dad. gek., daß der sich in der Strömungsrichtung verjüngende kegelige Einsatzkörper in der sich ebenfalls in der Strömungsrichtung verjüngenden kegeligen Düsenöffnung so angeordnet ist, daß die einzelnen aus der Düsenöffnung austretenden Flüssigkeitsteilchen unmittelbar über der Düsenöffnung gegeneinanderprallen. — Dadurch wird gegenüber den bekannten Schaumerzeugern dieser Art ein kegelmantelförmiger Ringstrahl gebildet, dessen Spitze sich unmittelbar über der Düse befindet und so die gesamte dem Flüssigkeitsstrahl mitgeteilte Energie in der Hauptsache zur Zerstäubung benutzt wird. Zeichn. **Komet Kompagnie für Optik, Mechanik und Elektro-Technik G. m. b. H.**, Berlin-Halensee. (D. R. P. 714332, Kl. 61a, Gr. 21<sub>02</sub> vom 1. 8. 1936, ausg. 30. 3. 1942.) Rr.

## III. Elektrochemie, Galvanotechnik, Elektrotechnik

**Elektrolytabfluß bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallen.** Vorrichtung für den —, insbes. von Kupfer, wobei der Elektrolyt in den unteren Teil des Badbehälters eintritt und unter möglichst geringer Bewegung der Elektrolytoberfläche abgeführt wird, dad. gek., daß die Zuleitung zum Abfluß, dessen höchster Punkt in gleicher Höhe mit dem Elektrolytspiegel liegt, ungefähr bis 120 mm tief unterhalb des Elektrolytspiegels herabgeführt ist und außerdem noch eine kleine Öffnung in der Höhe des Elektrolytspiegels aufweist. — Vorteile: Es treten keine Anpressungen an den Elektroden auf, und die fast unbewegte Elektrolytschicht wirkt auf den anderen Elektrolytanteil als Schutzschicht gegen Abkühlung. 3 weitere Anspr. u. Zeichn. **Siemens & Halske A.-G.**, Berlin-Siemensstadt. (Erfinder: Dr. T. Meissl, Berlin.) (D. R. P. 717484, Kl. 40c, Gr. 3, vom 15. 1. 1938, ausg. 16. 2. 1942.) Rr.

## VIII. Metallurgie, Metallographie, Metallverarbeitung

**Reduktion von Eisenerzen.** Verfahren zur — mit anschließender Überführung des sich bildenden Eisenschwamms in Luppen im Drehrohrofen, dad. gek., daß das Erz durch die Reduktionszone des Drehrohrofens in sehr dicker Schicht und mit geringerer Durchlaufgeschwindigkeit als durch die übrigen Zonen des Ofens geführt wird. — Zu diesem Zweck ist der Ofen in der Reduktionszone mit einem kegelförmigen Futter oder mit erweitertem Durchmesser versehen. Weiterer Anspr. **Fried. Krupp Grusonwerk A.-G.**, Magdeburg-Buckau. (D. R. P. 716025, Kl. 18a, Gr. 18<sub>05</sub>, vom 2. 6. 1938, ausg. 12. 1. 1942.) Rr.

**Thermische Gewinnung von Metallen.** Verfahren zur — aus Metallverbindungen durch Reduktion mit Kohle oder anderen reduzierenden Stoffen, in Tiegeln oder als Preßling, dad. gek., daß das Reaktionsgemisch durch Glimmentladung bei Unterdruck von 0,01—20 mm Hg, vorzugsweise 0,05—5 mm Hg, auf die erforderliche Reaktionstemperatur erhitzt wird. — Dadurch wird eine genaue Temperatureinstellung auf jede gewünschte Temperatur ermöglicht. Die Glimmentladung kann dabei bei Spannungen von 200—5000 V durchgeführt werden. Der Tiegel oder Preßling kann isoliert gegen die Kathode in der Glimmentladung geschaltet werden; er kann aber auch als Anode in der Glimmentladung geschaltet werden. 9 weitere Anspr. u. Zeichn. **B. Berghaus**, Berlin-Lankwitz. (Erfinder: W. Burkhardt, Berlin-Grünwald.) (D. R. P. 716705, Kl. 40a, Gr. 12<sub>01</sub>, vom 9. 6. 1938, ausg. 27. 1. 1942.) Rr.

## XIX. Brennstoffe, Teerdestillation, Beleuchtung, Heizung

**Schwelven von staubförmigem Brennstoff.** Verfahren zur —, dad. gek., daß man den Brennstoffstaub im freien Fall durch ein von außen beheiztes Röhrenbündel herabfallen läßt und die fühlbare Wärme der das Röhrenbündel verlassenden Heizgase zur unmittelbaren Zerkleinerung und Trocknung des frischen Brennstoffes in einer Mahltrocknungsanlage ausnutzt. — Dadurch ist das Gesamtverfahren bedeutend wirtschaftlicher geworden. Zeichn. **Julius Pintsch Kom.-Ges.**, Berlin. (Erfinder: Dr.-Ing. C. Gerdes, Berlin-Lankwitz.) (D. R. P. 718409, Kl. 10a, Gr. 33<sub>01</sub> vom 4. 10. 1936, ausg. 11. 3. 1942.) Rr.

**Spülgasschmelverfahren**, bei welchem als Spülgase die bei der Schwelung anfallenden ungereinigten Gase benutzt werden, die in einem zwischen Schmelofen und Aufheizvorrichtung umlaufenden Kreislauf geführt sind, aus welchem lediglich eine dem anfallenden Schwelgas etwa entsprechende Gasmenge laufend entnommen und der Nebenproduktenanlage zugeführt wird, dad. gek., daß das in bekannter Weise von unten nach oben durch das Schmelgut hindurchströmende Gas anschließend wieder abwärts und unmittelbar durch den im unteren Teil des Schmelofens befindlichen heißen Schwelkoks hindurchgeleitet wird. — Dadurch werden die Gase im Schmelofen selbst in denkbar einfacher Weise derart aufgeheizt, daß eine vorteilhafte Vercrackung, d. h. Bildung niedrig siedender Kohlenwasserstoffe, herbeigeführt wird. 2 weitere Anspr. u. Zeichn. **F. J. Collin A.-G.**, Dortmund. (Erfinder: J. Schäfer, Dortmund.) (D. R. P. 718506, Kl. 10a, Gr. 24<sub>01</sub> vom 24. 1. 1939, ausg. 13. 3. 1942.) Rr.

**Brenngas aus Öl für Feuerungen.** Verfahren zum Erzeugen von —, nach dem ein Teil des Brennstoffs mit einem Teil der zugeführten Verbrennungsluft verbrannt wird und dem Feuerraum ein Gemisch aus den heißen Abgasen, durch diese erzeugten Brenngasen und Luft zugeführt wird, dad. gek., daß die heißen Abgase der Kammer in einer ersten Mischkammer mit der restlichen Verbrennungsluft vermischt werden und dieses Gasgemisch in einer zweiten Mischkammer mit der Hauptbrennstoffmenge, ohne zu verbrennen, vereinigt wird. — Durch die Trennung der Gemischbildung von Brenngas und Luft von dem eigentlichen Feuerraum erhält man vollkommen homogene Gemische, die sich explosionsartig rasch mit äußerst hohen Feuerraumwärmelastungen verbrennen lassen. Die Trennung der beiden Mischvorgänge erlaubt ferner eine sehr gute Konstanz der Mischgastemperatur. 3 weitere Anspr. u. Zeichn. **Dipl.-Ing. W. H. Fritsch**, Dresden. (D. R. P. 718853, Kl. 26a, Gr. 12, vom 8. 9. 1939, ausg. 23. 3. 1942.) Rr.

## XXII. Leim, Gelatine, Klebstoffe usw.

**Vorbereitung von Knochen für die Gelatinefabrikation.** Verfahren zur — durch Extraktion mit einem unter 100° siedenden organischen Lösungsmittel, dad. gek., 1., daß die in an sich bekannter Weise grob gebrochenen, luftgetrockneten oder bei Temperaturen bis zu 60° getrockneten Knochen mit dem organischen Lösungsmittel in der Wärme in der Weise extrahiert werden, daß in dem von dem Lösungsmittel im Kreislauf durchströmten Extraktionsgefäß eine gleichmäßige, 60° nicht übersteigende Temperatur eingehalten und die Extraktionsdauer so geregelt wird, daß in den Knochen etwa 1,0% Fett und 6% Feuchtigkeit verbleiben; 2., daß aus den zerkleinerten und extrahierten Knochen durch einen mechanischen Scheidungsprozeß, insbes. mittels eines Wind- oder Wurfisichters, die spezifisch schweren Knochenstücke aussortiert werden. **Dr.-Ing. E. Sauer**, Stuttgart. (D. R. P. 717910, Kl. 22i, Gr. 4, vom 22. 3. 1940, ausg. 25. 2. 1942.) Rr.

GEPLANTES UND BESCHLOSSENES

Die Regenerierung von gebrauchten Fetten und Fettstoffen in Frankreich aus Industrieabwässern wird vom Service de la Récupération et de l'Utilisation des Déchets et vieilles matières, Paris, geplant. (4256)

Zum Studium von Pflanzenkrankheiten und tierischen Schädlingen in Belgien wurde vom Landwirtschaftsverband eine besondere Abteilung eingerichtet, die u. a. besonders die Virus-Krankheiten erforschen und die Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung in landwirtschaftlichen Kreisen populär machen soll. Bauern und Gärtner werden aufgefordert, mitzuarbeiten, indem sie kranke Pflanzen anfordern und beobachten. (4305)

Zur Auswertung einheimischer Rohstoffquellen in Holland haben einige Unternehmer mit der Stadtgemeinde Amsterdam einen Vertrag auf Lieferung von Erdgas abgeschlossen. Kartoffelkraut, das 1942 in Höhe von etwa 130000 t anfallen wird, soll zur Herstellung von Papiercellulose verwandt werden. Gesetzliche Maßnahmen, die die Vernichtung von Kartoffelkraut verbieten, sollen in Vorbereitung sein. Geprüft wird zurzeit die Verwendbarkeit des Schilfs, der Pantoffelschnecke und auch der Wasserlinse, die als Viehfutter gebraucht werden soll. (4283)

Sumpferz in Dänemark, das bei Herning in Jütland im Gebiete des ausgetrockneten Suldasees in einer Mächtigkeit von etwa 1/2 Mio. t und mit 51% Fe-Gehalt vorkommt, will die Aalborg-Zementfabrik „Norden“ demnächst ausbeuten, wie die deutsche Handelskammer in Dänemark mitteilt. Die Fabrik verarbeitet bereits Rasenerz aus Nordschleswig. (4275)

Zur vermehrten Erzeugung von Gerbstoffen in Dänemark soll alle in den dänischen Wäldern anfallende Tannennrinde gesammelt (allerdings nur im Sommer, da das Entfernen der Rinde im Winter zu schwierig ist), getrocknet und in der im Bau befindlichen Gerbextraktfabrik in Hillerød bei Kopenhagen verarbeitet werden. Die Fabrik hat bereits Eichenstockholz aufgekauft, um Eichenrinde zu verarbeiten. (4266)

Zur Steigerung der norwegischen Torferzeugung wird die Torffabrik auf Vigra bei Aalesund ihre Kapazität von 60000 t im Vorjahr auf mindestens 120000 t 1942 erhöhen. (4232)

Die Herstellung von Gerbstoffen in Finnland aus Fichten- und Weidenrinde, die vom Arbeitshilfsdienst der Jugend im Sommer gesammelt wird, soll in einer im Bau befindlichen Fabrik in Siuro bei Tampere aufgenommen werden. 1 m<sup>3</sup> Fichtenholz ergibt rd. 45 kg Rinde. (4261)

Eine neue Eisenhütte in Finnland ist geplant. Die O. Y. Vuoksenniska A. B. will in Turku (Abo) einen Hochofen mit einer Jahreskapazität von 80000—90000 t Roheisen, ein Dampfkraftwerk (6000 kW) und eine Anlage zur Sinterung von Erzschlich (Jahreskapazität 150000 t) errichten. (4277)

Die Anbaufläche für Flachs im Generalgouvernement, die zur polnischen Zeit rd. 20000 ha betrug, soll um 10000—12000 ha vergrößert werden, entsprechend der Kapazität der 5 Spinnfabriken. Die Kapazität der 4 Flachsrösten soll durch eine fünfte, im Bau befindliche Anlage auf 200000 dz gesteigert werden. Auf Veranlassung der Hauptabteilung Ernährung und Landwirtschaft werden Versuche gemacht mit der Yucca-Pflanze, deren Fasern als Austauschstoff für Sisal-Hanf in Frage kommen; auf Veranlassung der Dienststelle des Vierjahresplanes soll das Unkraut Asklepias, dessen Fasereigenschaften erst kürzlich entdeckt wurden, systematisch angebaut werden. (4304)

Die Gründung einer Kunstdüngerfabrik in Bulgarien ist von dem Landwirtschaftsministerium geplant. Der Verbrauch an Kunstdünger<sup>1)</sup> betrug 1938/39 nur 0,044 kg/ha gegen 35,9 kg/ha in Deutschland. Der bulgarische Boden braucht vor allem Stickstoff und nur wenig Phosphor und Kali. Zur Kunstdüngerherstellung würde man noch mehr Schwefelsäure einführen müssen (Einfuhr 1940 1702 t); deshalb plant man, bei dem Staatlichen Kohlenbergwerk Pernik oder an einer anderen Stelle eine Schwefelsäure-Anlage zu errichten. (4251)

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 14, 345 [1941].

INSTITUTE, VEREINE UND FACHVERANSTALTUNGEN

Bezirksverband Oberrhein des VDCh im NSBDT.

Treibstofftagung

zum 60. Geburtstag von Dir. Dr. M. Pier.

Ludwigshafen, 18.—19. Juli; Konzertsaal des Pfalzbaues.

Aus dem Vortragsplan:

- Dir. Dr. Urban, Gelsenkirchen: *Hydrirung von Kohle und Teer.*
- Obering. Ralchle, Ludwigshafen: *Entwicklung der Hochdrucktechnik.*
- Dipl.-Ing. Penzlg, Ludwigshafen: *Beziehungen zwischen Motor und Treibstoff.*
- Dr. Lauffs, Berlin: *Der Kampf um die Weltmacht Öl.*
- Ing. Jantsch, Ludwigshafen: *Flüssige Kraft.* (Mit Film.)

Ausführliches Programm vergleiche Sitzungskalender (3. Umschlagseite). Keine gesellschaftlichen Veranstaltungen.

Unterbringung durch den Verkehrsverein Mannheim, Plankenhof.

AUS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE UND VERWANDTEN GEBIETEN

Der Anbau von Heil-, Gewürz- und Duftpflanzen in Großdeutschland betrug 1941 10374 ha, d. h. 5% mehr als im Vorjahr. Davon entfallen 13% auf neu hinzugekommene Gebiete, 20% auf die Provinz Sachsen, 19% auf die Provinz Hannover, je 8% auf die Provinzen Niederschlesien und den Reichsgau Danzig-Westpreußen, je 5% auf den Reichsgau Wartheland und die Provinz Schleswig-Holstein und Mecklenburg, je 4,5% auf Bayern und die Provinz Mark Brandenburg, 3,5% auf Thüringen. Von der Gesamtanbaufläche waren 3982 ha, d. h. 38%, mit Körnersenf bestellt (21% weniger als 1940; insbes. im Reichsgau Danzig-Westpreußen, Provinz Sachsen, Reichsgau Wartheland und Mecklenburg), 3668 ha oder 35% mit Kümmel (29% mehr als 1940; insbes. Regierungsbezirk Aurich, Provinzen Sachsen und Niederschlesien und Mark Brandenburg), 587 ha oder 6% mit Majoran (21% mehr als 1940; insbes. Provinzen Sachsen und Anhalt), 306 ha mit Dill (73% mehr als 1940; insbes. Provinzen Sachsen und Hannover). Der Anbau von Petersilie stieg gegen 1940 um 45% und wird hauptsächlich in der Provinz Sachsen, den Reichsgauen der Ostmark, der Provinz Brandenburg und dem Reichsgau Wartheland ausgeführt. (5170)

Die Olivenölerzeugung der europäischen Länder betrug, wie das Internationale Agrarinstitut in Rom meldet, 1941/42 (und den beiden Vorjahren) insges. 7,992 (6,463 u. 8,593) Mio. dz. Davon lieferten: Spanien 3,176 (2,841 u. 3,416) Mio. dz, Italien 2,000 (1,450 u. 2,285) Mio. dz, Griechenland 1,000 (0,992 u. 1,213) Mio. dz, Portugal 0,666 (0,345 u. 0,571) Mio. dz, Türkei 0,400 (0,300 u. 0,443) Mio. dz, Tunesien 0,350 (0,300 u. 0,420) Mio. dz, Algerien 0,250 (0,085 u. 0,115) Mio. dz, Franz.-Marokko 0,150 (0,150 u. 0,130) Mio. dz. (5215)

PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Kriegsauszeichnungen: Fachführer Dr. R. Kraul, Hamburg, Schriftführer des Bezirksverbandes Gau Hamburg des VDCh, erhielt das Luftschutz-Ehrenzeichen 1. Stufe. — Dr. E. Telschow, Berlin, geschäftsführendes Vorstandsmitglied der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, erhielt das Kriegsverdienstkreuz.

Ehrungen: a. o. Prof. Dr. W. Franke, Würzburg, Leiter des Inst. für organisch-chemische Technologie, erhielt auf der Mitteldeutschen Vortragsveranstaltung des VDCh in Kassel den von der I. G. Farbenindustrie gestifteten Carl-Duisberg-Gedächtnispreis. — Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. O. Knoblauch, München, wurde anlässlich seines 80. Geburtstags am 1. Juli in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Leistung (Technische Physik) vom Verein deutscher Ingenieure das VDI-Ehrenzeichen überreicht. — Prof. Dr., Dr. h. c. C. Krauch, Berlin, Leiter des Reichsamtes für Wirtschaftsausbau, Generalbevollmächtigter des Reichsmarschalls für Sonderfragen der chemischen Erzeugung und Vorsitzender des Aufsichtsrates der I. G. Farbenindustrie A.-G., erhielt anlässlich des Leibniz-Tages der Preußischen Akademie der Wissenschaften für seine Verdienste um die Zusammenarbeit von Forschung, Technik und Wirtschaft die Goldene Leibniz-Medaille.

Jubiläen: Dr. E. Fonrobert, Direktor der Chemischen Fabrik Dr. Kurt Albert G. m. b. H., Amöneburg, feiert am 1. August sein 25jähriges Dienstjubiläum.

Geburtstage: Dr. A. Schrimppf, München, Verleger und Herausgeber der Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen, feiert am 13. Juli seinen 65. Geburtstag.

Ernannt: Prof. Dr.-Ing. F. Kollmann, Lehrbeauftragter an der Forstl. Hochschule Eberswalde und Leiter der Mechanisch-technologischen Abteilung des Preuß. Holzforschungsinstituts in Eberswalde, zum Honorarprofessor.

Gestorben: o. Prof. Dr. W. Jander, Direktor des Instituts für anorgan. Chemie an der Reichsuniversität Straßburg, langjähriges Mitglied des VDCh, nach kurzer schwerer Krankheit an seinem 44. Geburtstag am 2. Juli. — Dr. phil. J. F. Sacher, Farbenchemiker, Düsseldorf, Mitglied des VDCh seit 1925, am 24. Juni im 67. Lebensjahr. — Beratender Chemiker H. Schröder, Berlin, von 1919—1929 technischer Direktor bei F. Heckmann, Maschinenfabrik u. Apparatebauanstalt, Berlin, Mitglied des VDCh seit 1917, am 20. Juni im Alter von 62 Jahren.

Redaktion: Dr. W. Foerst, Redaktion: Berlin W 35, Potsdamer Straße 111. Fernsprecher: Sammelnummer 219501, Nachruf 211606. — Geschäftsstelle des VDCh: Berlin W 35, Potsdamer Straße 111. Fernsprecher: Sammelnummer 219501, Nachruf 210134. Telegramme: Chemikerverein Berlin. Postcheckkonto: Verein Deutscher Chemiker, Berlin 78853. — Verlag und Anzeigenverwaltung: Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Woynschstraße 37. Fernsprecher: Sammelnummer 219736. Postcheckkonto: Verlag Chemie, Berlin 15275.

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Redaktion.