

Acyde enthielten, so mußte sich die Frage entscheiden lassen. Dabei war außer dem intermediären Auftreten freier Radikale zu berücksichtigen: 1. daß primär gesättigte Zwischenprodukte entstehen, die dann in weiterer Reaktion zu den Umlagerungsprodukten führen; 2. daß sich die extremen Strukturveränderungen mehr aus Verlagerungen innerhalb der Bindungszone des Moleküls ergeben können, die aber nicht zu einer Dissoziation führen.

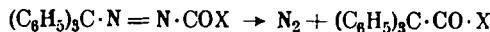
Wieland, Popper und Seefried zersetzen nun Verbindungen der Formel  $R \cdot N = N \cdot C(C_6H_5)_3$  durch Erhitzen in geeigneten Lösungsmitteln und konnten bei allen Spaltungen das Radikal Triphenylmethyl oft in beträchtlichen Mengen nachweisen. Aber es ergaben sich auch, besonders in den Fällen, wo  $R = \text{Acyl}$  war, Anzeichen für das Auftreten dieser Radikale in der viel intensiveren — meist karminroten — Farbe, die die Lösungen bei der Zersetzung annahmen. Triphenylmethyl bewirkt nur eine gelbe oder orangefarbene Färbung der Lösungen.

Was wurde aber in den verschiedenen Fällen aus dem Radikal  $R$  weiterhin? Als es Phenyl war, suchte man natürlich sofort nach Biphenyl, aber es konnte nie isoliert werden, und ähnlich war es bei substituierten Phenylen. Als auch hier keine Diphenylderivate, sondern Anzeichen dafür gefunden wurden, daß die Radikalvalenz durch Wasserstoff ersetzt war, blieb nur die Erklärung, daß bei der thermischen Zersetzung der Azokörper  $(C_6H_5)_3C \cdot N = N \cdot R$  primär zwar Radikale gebildet werden, daß sie sich aber unter Disproportionierung so zersetzen, daß sich immer ein Radikal auf Kosten des anderen hydriert.

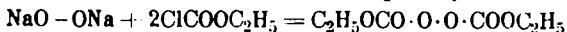
Um die Fälle zu studieren, wo  $R$  ein Acylradikal ist, stellte H. Wieland mit H. van Hove und Karl Börner Verbindungen dar, in denen die eine Azokomponente ein aromatisches Acylradikal (Benzoyl-p-Brombenzoyl u. a.) war, und mit A. Hintermaier und Ingefroh Dennstedt solche, bei denen sie aliphatische Acyle darstellte (Acetyl-Dimethylacetyl- und Trimethylacetyl).

Bei den aromatischen Azokörpern spaltete sich der Azostickstoff meist viel rascher ab, ja manche zersetzen sich in Lösung schon in der Kälte. Die dabei auftretenden Acylradikale suchte man durch Einwirkung von

Sauerstoff abzufangen, weil nach allen Erfahrungen die Oxydation zu Peroxyden,  $R \cdot O \cdot O \cdot R$ , geschwindiger verlief als die gewöhnliche thermische Zersetzung, nämlich die Pinakolinbildung:



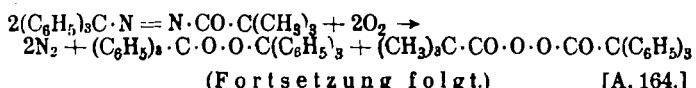
Tatsächlich gelang es bei der Zersetzung des Triphenylmethyl-azocarbonsäureesters den zu erwartenden Peroxydicarbonsäureester  $C_6H_5OCO \cdot O \cdot O \cdot COOC_6H_5$  nachzuweisen und seine Konstitution durch eine Synthese aus Chlorkohlensäureester und Natriumperoxyd:



sicherzustellen.

Damit war in einem einfachen Falle bewiesen, daß bei der oben besprochenen Azospaltung Radikale wirklich intermediär auftreten können. Andere Peroxyde, wie Benzoylperoxyd oder Peroxyde anderer aromatischer Acylradikale konnten bei der Zersetzung der entsprechenden Azokörper freilich nicht erhalten werden. Hier entstand bei Gegenwart von Sauerstoff immer ein Gemisch von Säure und Kohlendioxyd, Produkte, die bei Ausschluß von Sauerstoff nicht auftraten. Doch verriet sich das Radikal Benzoyl durch die Bildung von Benzoylchlorid, als die Zersetzung des Benzoyl-azo-triphenylmethyls in Tetrachlorkohlenstofflösung vorgenommen wurde. Dann konnten bei der Zersetzung von Azo-dibenzoyl und Benzoylazo-triphenylmethan Spuren von Benzaldehyd durch den Geruch nachgewiesen werden, nie aber Benzil  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

Von den drei Azoderivaten  $CH_3 \cdot CO \cdot N = N \cdot C(C_6H_5)_3$ ,  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot N = N \cdot C(C_6H_5)_3$  und  $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot N = N \cdot C(C_6H_5)_3$  ist das erste beständiger als die aromatischen Analogen, die beiden anderen mit verzweigter Acylkette sind aber sehr unbeständig und zersetzen sich in Lösung bei Zimmertemperatur bereits nach kurzer Zeit von selbst. Dabei tritt in allen drei Fällen die charakteristische karminrote Farbe auf, die man den freien Acylradikalen zuschreiben muß. Als Sauerstoff eingeschüttelt wurde, entstanden Diacylperoxyde, die auch gefaßt werden konnten neben Triphenylmethylperoxyd. Zum Beispiel:



## Die Schnellbestimmung von Legierungsbestandteilen in Eisen durch quantitative Emissionsspektralanalyse.

Von Prof. Dr. G. SCHEIBE und Dr. A. NEUHÄSSER, Erlangen.

Institut für angewandte Chemie, physikalisch-chemische Abteilung.

(Eingeg. am 2. Aug. 1928.)

Für die Eigenschaft vieler Stoffe, insbesondere der Legierungen, spielen kleine Zusätze bis hinauf zu einigen Prozent und auch herunter bis zu  $\frac{1}{1000}\%$  eine wichtige Rolle. In manchen Fällen ist die chemische Analyse zeitraubend und auch teuer wegen des großen Verbrauchs von Substanz, besonders, wenn es sich um Bestimmung sehr kleiner Zusätze handelt. Hier kann häufig die Spektralanalyse helfen, wobei noch die Vorteile eines sehr raschen Verfahrens, eines minimalen Substanzverbrauchs und schließlich bei photographischer Fixierung der Spektren die der Gewinnung eines Dokuments hinzukommen. Es sind zwei Probleme zu unterscheiden: 1. die qualitative Analyse, 2. die quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandteile. Um den Ausbau der Methode haben sich vor allem De Grammont<sup>1)</sup> in Frankreich und Hartley<sup>2)</sup> in England

verdient gemacht, während sie in Deutschland gänzlich vernachlässigt und erst nach dem Kriege von F. Löwe<sup>3)</sup> bei uns zur Geltung gebracht wurde. Die Methoden genannter Forscher, quantitativ einen Zusatz in einer Grundsubstanz zu bestimmen, hatten noch erhebliche Fehlerquellen, da die Resultate von der Anregungsapparatur und dem Spektrographen stark abhängig waren.

Im Prinzip handelt es sich immer darum, das Spektrum einer Substanz zu erregen, wozu sich am geeignetsten der kondensierte elektrische Funke erwiesen hat.

<sup>1)</sup> A. De Grammont, z. B. Compt. rend. Acad. Sciences 159, 6; 171, 1106.

<sup>2)</sup> W. N. Hartley, Philos. Trans. Roy. Soc. London 1884, 50.

<sup>3)</sup> F. Löwe: Optische Messungen, Dresden u. Leipzig 1925; dort auch weitere Literaturangaben.

Bei der Untersuchung von Metallen werden diese selbst als Elektroden benutzt. Es sind aber auch leitende Flüssigkeiten (Salzlösungen oder saure Lösungen) zur Untersuchung geeignet, wobei allerdings noch Hilfs-elektroden verwendet werden müssen, deren Spektrum dann das der zu untersuchenden Substanz überlagert. Das Licht eines solchen Funkens fällt auf den Spalt des Spektrographen, und die photographische Platte zeigt dann die Spektren sämtlicher Bestandteile an, sofern deren Menge eine gewisse untere Grenze nicht überschreitet. Die Stärke bestimmter Spektrallinien ist nun abhängig 1. von dem Prozentgehalt der betreffenden Substanz, aber keineswegs in linearer Funktion, 2. von der Natur der übrigen vorhandenen Elemente, 3. noch von den Entladungsbedingungen (Kapazität und Selbstinduktion). Auf die hierdurch entstehenden Fehler hat insbesondere Gerlach<sup>4)</sup> aufmerksam gemacht. Er und F. Schweitzer<sup>5)</sup> haben dann Methoden ausgearbeitet, nach denen mit beliebiger Apparatur absolute quantitative Bestimmungen von Legierungen gemacht werden können. Das Prinzip war, daß Linienpaare (je eine Linie des Zusatzstoffes und je eine der Grundsubstanz) aufgesucht wurden, die bei einem bestimmten Prozentsatz gleiche Intensität aufwiesen. Die Gehaltsbestimmungen konnten infolgedessen nur in Stufen ausgeführt werden, deren Abstand von der Existenz geeigneter Linienpaare abhängig war.

Wir haben uns nun zur Aufgabe gestellt, zu untersuchen, bis zu welcher Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit die Methode zu bringen ist, wenn man ein einfaches Mittel zur Photometrierung der Spektrallinien anwendet, und ferner, die Methode an einigen technisch wichtigen Beispielen zu prüfen. Als einfaches Mittel zur Photometrierung verwenden wir einen Sektor<sup>6)</sup>, dessen Ausschnitt in einer logarithmischen Funktion zunahm und der unmittelbar vor dem Spalt des Spektrographen angebracht war. Zur Intensitätsmessung von Multiplettslinien wurde diese Methode schon von Hamburg<sup>7)</sup> und Holst<sup>8)</sup> verwendet. Da die Schwärzungskurve der photographischen Platte ebenfalls nahezu logarithmisch ist, so wird die Länge der Linien auf der photo-

Linienpaar: Sn: 285,5 mμ.  
Pb: 283,3 mμ.

graphischen Platte ebenfalls etwa proportional ihrer Intensität sein. Die Linien werden nach dem einen Ende zunehmend schwächer, und es war die Frage, ob man den Endpunkt mit genügender Genauigkeit bestimmen konnte. Das war zu prüfen an einem Linienpaar von konstantem Intensitätsverhältnis, das man bei den verschiedensten Belichtungszeiten aufnahm. Es zeigte sich, daß, abgesehen von einem Gebiet der Unterbelichtung und einem der Überbelichtung, ein genügend großes Intervall ein konstantes Verhältnis der Linienlängen zeigte. Zum Beleg sei vorstehende kleine Tabelle angeführt.

Die unten und in den Kurventafeln angeführten Quotienten sind immer aus einer dergartigen Reihe von Einzelbelichtungen erhalten und nur dann benutzt, wenn bei einem Belichtungsintervall von 1—6fach dieses Verhältnis konstant blieb. Beim Verhältnis 1 ist die Intensität der beiden Linien gleich. Weichen die Verhältniswerte stark von 1 ab, dann bedingen die komplizierten Schwärzungsgesetze der photographischen Platte (Schwarzschild'scher Exponent), daß das Verhältnis der Linienlänge nicht gleich dem Inten-

Tafel I.

Kurven der Linienpaare der Legierung Sn—Pb[%].

Kurve I. Linienpaar Sn: 285,1 mμ Pb: 283,3 mμ

Kurve II. Linienpaar Sn: 266,1 mμ Pb: 266,3 mμ intensitätsgleich bei 10 Atom-% Pb in Sn.

Kurve III. Linienpaar Sn: 259,4 mμ Pb: 261,4 mμ intensitätsgleich bei 2 Atom-% Pb in Sn.

Kurve IV. Linienpaar Sn: 278,5 mμ Pb: 282,3 mμ intensitätsgleich bei 1,1 Atom-% Pb in Sn.

Kurve V. Linienpaar Sn: 278,5 mμ Pb: 287,3 mμ intensitätsgleich bei 0,6 Atom-% Pb in Sn.

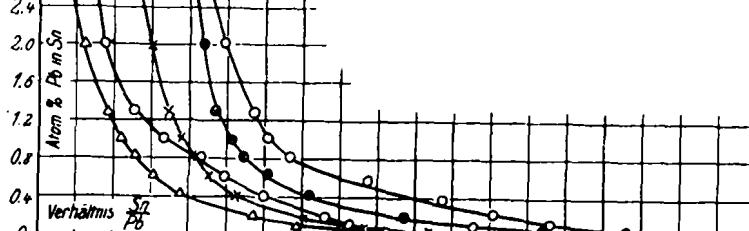
Atom %	Länge von Sn μ	Länge von Pb μ	Verhältnis Sn/Pb	Mittl. Wert	Belicht. Zeit sec.	Atom %	Länge von Sn μ	Länge von Pb μ	Verhältnis Sn/Pb	Mittl. Wert	Belicht. Zeit sec.
3,0	30	24	1,25	1,23	5	2,0	36	27	1,30	1,31	5
	37	30	1,23		10		41	31	1,32		10
	43	35	1,23		20		43	33	1,30		20
	47	40	1,17		x lang belicht.		46	40	1,15		40
1,3	30	22	1,36	1,34	5	1,0	35	24	1,45	1,45	5
	40	30	1,33		10		41	28	1,46		10
	40	30	1,33		20		42	29	1,44		20
	45	33	1,36		40		45	31	1,45		40
0,8	37	25	1,48	1,49	5	0,1	30	11	2,72	2,71	30
	43	29	1,48		10		43	16	2,70		60
	45	30	1,50		20		45	20	2,25		120
	45	30	1,50		40		45	25	1,80		180

<sup>4)</sup> W. Gerlach, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 142, 383 [1925].

<sup>5)</sup> Schweitzer, ebenda 164, 127; 165, 364 [1927].

<sup>6)</sup> Der Sektor für die Analysenwecke wird von der Firma R. Fuess, Berlin-Steglitz, hergestellt.

<sup>7)</sup> Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 17, 265 [1918].



sitätsverhältnis ist. Jedoch bleibt die Zahl immerhin zu Relativmessungen brauchbar. Daß durch verschiedene Beschaffenheit der Platten gleicher Emulsion keine erheblichen Fehler bedingt werden, zeigt die weiter unten angeführte Untersuchung von Platten verschiedener Gradation.

Zunächst wurde an einigen Linienpaaren, die von Schweitzer für das System Pb in Sn aufgesucht worden waren, der Gang des Intensitätsverhältnisses mit der Konzentration untersucht. Die Entladungsbedingungen (Kapazität und Selbstinduktion) wurden mittels der

Funkenserie  $338,1 \text{ m}\mu$  und der Bogenserie  $335,2 \text{ m}\mu$  von Sn abgeglichen<sup>a)</sup> und dann mit dem logarithmischen Sektor noch verfeinert.

Die Kurventafel I zeigt das Intensitätsverhältnis verschiedener Linienspaare. An ihr läßt sich am

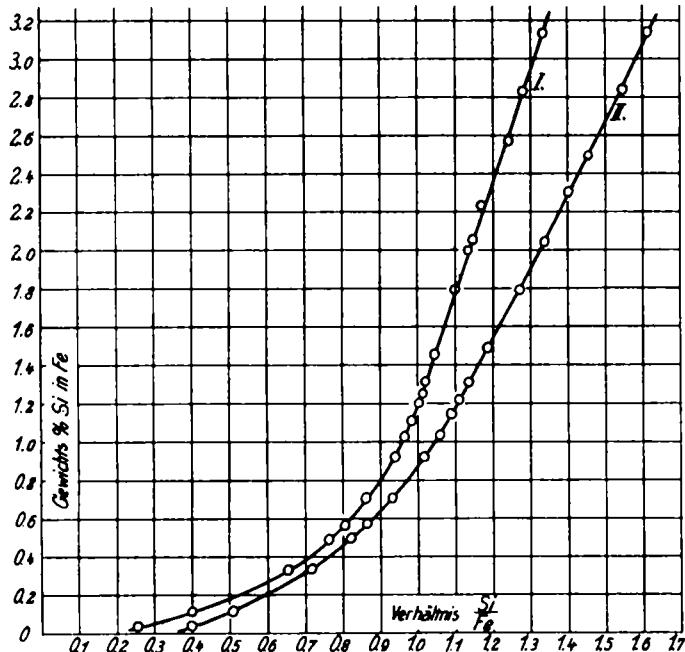
deutlichsten sehen, was man von der Spektralanalyse überhaupt erwarten kann. Der Fehler der auf obigem Wege ermittelten Resultate geht nicht über 5% des Intensitätsverhältnisses. Infolgedessen ist bei hohen Prozentsätzen, wo die Kurve sehr steil verläuft, der

Tafel II.

Kurven für die Linienspaare der Legierung Fe—Si[%].

Kurve I. Linienspaar Si:  $288,17 \text{ m}\mu$   
Fe:  $288,07 \text{ m}\mu$   
intensitätsgleich bei  $1,2\%$  Si in Fe.

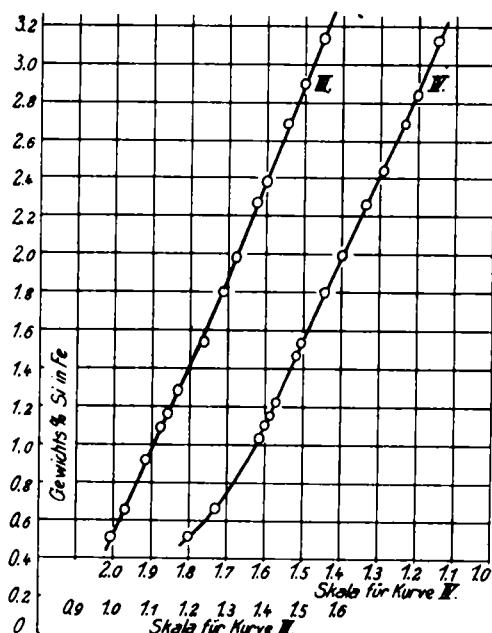
Kurve II. Linienspaar Si:  $288,17 \text{ m}\mu$   
Fe:  $292,66 \text{ m}\mu$   
intensitätsgleich bei  $0,88\%$  Si in Fe.



Tafel III.

Kurve für Linienspaare der Legierung Fe—Si[%].

Kurve III. Linienspaar Si:  $252,41 \text{ m}\mu$ ; Fe:  $252,36 \text{ m}\mu$ ; Verhältnis:  $\frac{\text{Si}}{\text{Fe}}$ ; intensitätsgleich b.  $0,5\%$  Si in Fe. | Kurve IV. Linienspaar Si:  $252,85 \text{ m}\mu$ ; Fe:  $252,17 \text{ m}\mu$ ; Verhältnis:  $\frac{\text{Fe}}{\text{Si}}$ ; intensitätsgleich b.  $8,74\%$  Si in Fe.

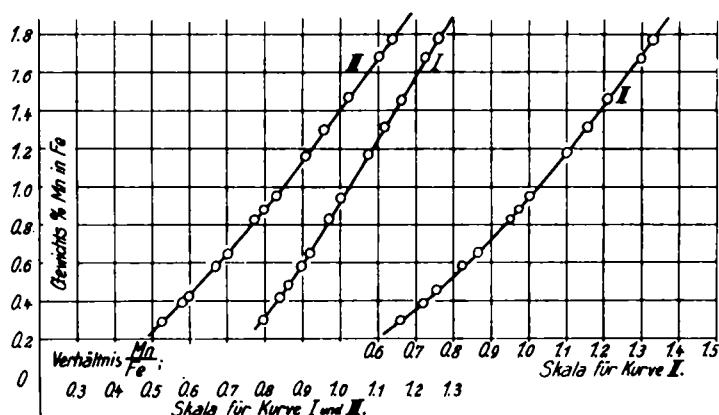


Tafel IV.

Kurven für Linienspaare der Legierung Fe—Mn[%].

Kurve I. Linienspaar Mn:  $294,94 \text{ m}\mu$ ; Fe:  $294,44 \text{ m}\mu$ ; Verhältnis:  $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$ ; Skala für Kurve I.

Kurve III. Linienspaar Mn:  $293,30 \text{ m}\mu$ ; Fe:  $292,88 \text{ m}\mu$ ; Verhältnis:  $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}}$ ; Skala für Kurve III.



Fehler für die Bestimmung der Verunreinigung verhältnismäßig groß, während er sich bei kleinen Prozentsätzen stark reduziert. Vielfach bleibt der prozentuale Fehler am Gesamtgehalt der Verunreinigung über ein ziemlich großes Gebiet fast konstant. Im Gegensatz dazu bleibt häufig bei einer chemischen Analyse der absolute Betrag des Fehlers konstant (bei gleicher Einwage), so daß kleine Prozentsätze mit geringerer Genauigkeit bestimmt werden können. Die Überlegenheit der Photometrierung mit dem logarithmischen Sektor gegenüber der Beurteilung der Intensitätsgleichheit von Linien mit bloßem Auge zeigt sich schon darin, daß die Prozentsätze, bei denen nach Schweitzer Intensitätsgleichheit herrscht, nicht immer völlig mit unseren Befunden übereinstimmen. Will man also alles, was sich durch die spektralanalytische Methode an Genauigkeit erreichen läßt, auch wirklich ausnützen, so muß man die Intensität der Linien photometrieren. Für viele Zwecke genügt nun die einfache Photometrierung mittels logarithmischen Sektors, die keine Verlängerung der zur Analyse benötigten Zeit bedingt.

Wir haben nun noch zwei weitere Beispiele, Silicium in Eisen und Mangan in Eisen, herangezogen, die erstens technisch von Interesse sind, und zweitens wegen der Grundsubstanz Eisen, dessen Spektrum sehr viele Linien besitzt, eher Schwierigkeiten erwarten lassen. Auch hier war aber die Bestimmung ebenso leicht möglich. Die Kurventafeln II, III, IV zeigen einige Linienspaare. Ferner sind noch ausgewertet: Linienspaar:

Fe:  $250,79 \text{ m}\mu$ .  
Si:  $250,69 \text{ m}\mu$ .

Die Genauigkeit folgt aus der großen Anzahl nahe beieinanderliegender Prozentsätze, die sich alle befriedigend auf der Kurve einordnen (siehe Kurve I und II, Tafel II). Dabei muß noch bedacht werden, daß die chemische Analyse des Siliciumgehaltes nur mit einer gewissen Fehlergrenze möglich ist. Die zur spektralanalytischen Untersuchung verwendeten Eisenproben wurden uns auf Veranlassung des Edelgußverbandes, Berlin, in liebenswürdiger Weise von der Firma Heinrich Lanz, Mannheim, durch Herrn Dr. Roll, Mannheim, zur Verfügung gestellt.

<sup>a)</sup> Siehe Schweitzer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 164, 127 [1927].

## Tafel V.

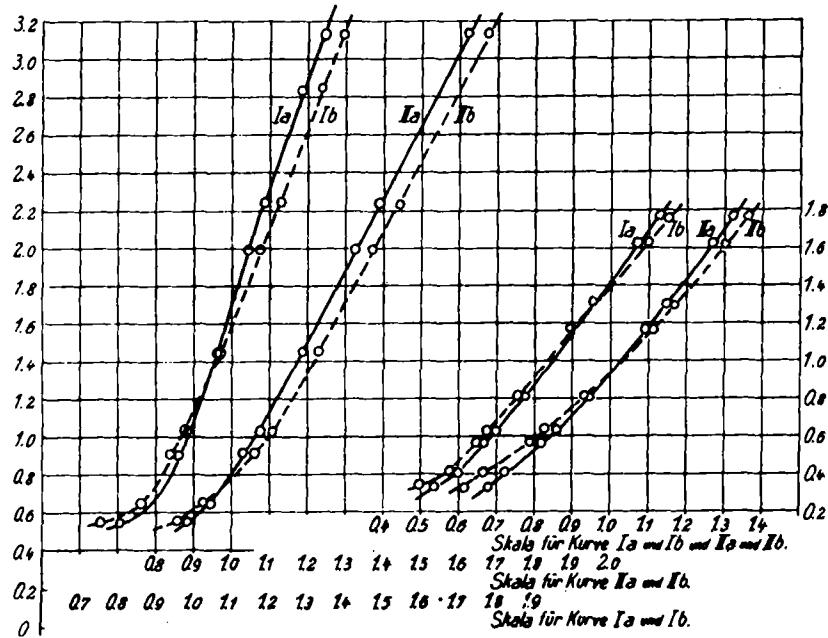
Kurven für Linienpaare der Legierungen Fe—Si, Fe—Mn, bei Anwendung verschiedener Plattensorten.

a) Normal (Extrarapid Agfa). b) Phototechnisch (Agfa).

Ia u. Ib. Linienpaar Si: 288,17 m $\mu$  Fe: 288,07 m $\mu$  || Ila u. IIb. Linienpaar Si: 288,17 m $\mu$  Fe: 292,66 m $\mu$

Mn—Fe.

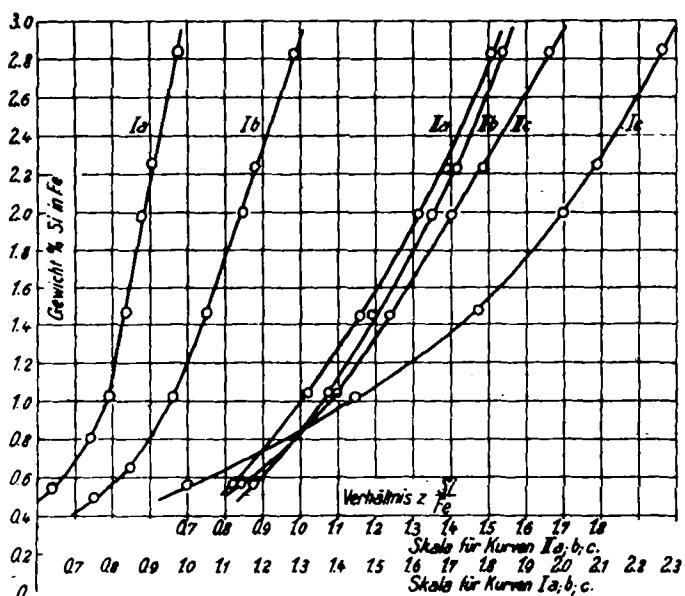
Ia u. Ib. Linienpaar Mn: 298,80 m $\mu$  Fe: 292,93 m $\mu$  || Ila u. IIb. Linienpaar Mn: 298,93 m $\mu$  Fe: 292,98 m $\mu$



## Tafel VI.

Kurven für Linienpaare der Legierung Fe—Si bei Änderung von Kapazität und Selbstinduktion.

Ia,b,c. Linienpaar Si: 288,17 m $\mu$  Fe: 288,07 m $\mu$  || Ila,b,c. Linienpaar Si: 288,17 m $\mu$  Fe: 292,66 m $\mu$



Änderung von Kapazität und Selbstinduktion.

I u. II a: Große und kleine Kapazität (C = 6000 u. C = 1500 cm); L = 0,0000023 Henry.

I u. II b: Normale Bedingungen. C = 3000 cm; L = 0,000015 Henry.

I u. II c: Große und kleine Kapazität (C = 6000 u. 1500 cm); L = 0,000056 Henry.

Das Linienpaar I ist variant, II invariant.

Ebenso zeigen die Kurven von Mangan in Eisen eine befriedigende Übereinstimmung (siehe Kurventafel IV). Ferner ist noch ausgewertet Linienpaar

Mn: 288,66 m $\mu$ .

Fe: 291,20 m $\mu$ .

Das Umbiegen der Kurven beginnt bei Silicium in Eisen erst bei den kleinen Prozentsätzen, so daß man bei sehr geringem Siliciumgehalt eine weitere Steigerung der Genauigkeit der Bestimmung erhält.

Eine Fehlerquelle konnte noch die verschiedene Beschaffenheit der Platten bilden. Um deren Größe abzuschätzen, untersuchten wir Plattensorten mit extrem verschiedener Gradation, und zwar Agfa-Extra-Rapid, Agfa Phototechnische Platten A und Kontrastplatten A. Die Kurven auf Tafel V zeigen für ein bestimmtes Linienpaar bei gleichbleibenden Entladungsbedingungen die Veränderung der Steilheit der Kurven durch die verschiedene Gradation der Platten. Wie man sieht, ist sie sehr gering, so daß bei Verwendung der gleichen Plattenart und besonders bei Platten gleicher Emulsionsnummer merkliche Fehler nicht auftreten können.

Schließlich wurden noch die Entladungsbedingungen stark variiert, wobei sich hier große Änderungen ergaben, die auch die Typen „variant“ und „invariant“ von Schweitzer\*) deutlich erkennen lassen (siehe Kurventafel VI).

Nachdem der logarithmische Sektor sich als sehr bequemes und exaktes Mittel zur quantitativen Untersuchung von Legierungen erwiesen hat, verwendeten wir ihn auch noch dazu, um die günstigsten Apparaturen zur Funkenerzeugung auszusuchen. Versuche wurden mit folgenden Apparaturen angestellt:

1. mit Funkeninduktor mit verschiedener Art von Unterbrecher,
2. Wechselstromtransformatoren,
3. Resonanztransformator.

Bei den Funkeninduktoren mit Unterbrecher macht sich unregelmäßiger Gang und geringe Intensität des Funkens störend bemerkbar. Der Resonanztransformator gab einen sehr intensiven gleichmäßigen Funken, jedoch waren die Entladungsbedingungen gänzlich verschieden von allen anderen Apparaturen. Bei Silicium in Eisen zeigte sich ferner, daß die Intensitätsverhältnisse für die gleichen Legierungen nicht sicher reproduzierbar waren. Vielleicht ist das auf die große Wärmeentwicklung des Funkens zurückzuführen, die auch ein rasches Schmelzen leicht schmelzbarer Metalle (Pb, Sn) bedingt. Am besten bewährte sich die Apparatur mit dem Zweiphasen-Wechselstromtransformator.

Für die Untersuchungen wurde mit einer Apparatur von Magnus, Nürnberg, gearbeitet, die Transformator, Kapazität und Selbstinduktion in einem handlichen Kasten zusammengebaut enthält. Für den Betrieb ist die Apparatur mit einigen Sicherungsvorrichtungen versehen.

Als Spektrograph wurde das Modell B von Fueß, Berlin, verwendet, für die Eisenuntersuchungen Modell C

\*) Variant: Bei einem Linienpaar ist die eine Linie eine Bogen-, die andere eine Funkenlinie. Invariant: Bei einem Linienpaar sind beide Linien Bogen- oder Funkenlinien.

von derselben Firma, dessen Auflösung hier vollständig genügte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß technische Analysen mit genügender Genauigkeit nach der spektrographischen Methode ausgeführt werden können, wobei die geringe Zeit und der Verbrauch von sehr wenig Substanz ins Gewicht fallen. Für die Siliciumbestimmung in Eisen z. B. beträgt die benötigte Zeit vom Einspannen der Elektroden bis zum Resultat 15—20 Minuten. Bei Reihenanalysen verringert sich diese Zeit noch erheblich.

Die Genauigkeit beträgt für das Intervall 0,8—4%  $\pm 0,1\%$ . Unterhalb 0,8% ist sie noch größer. Durch das Auswerten mehrerer Linienpaare, die ja bei einer Aufnahme gleichzeitig gewonnen werden, wird die Genauigkeit noch weiter gesteigert.

Für eine bestimmte Analyse sind an Angaben notwendig:

1. Feststellung der Entladungsbedingungen z. B. durch die Angabe der Intensitätsgleichheit der Sn-Linien  
333,1 m $\mu$ ,  
335,2 m $\mu$ .
2. Kenntnis der Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses eines oder mehrerer Linienpaare von dem Prozentgehalt.
3. Art der hierbei benutzten Platten.
4. Einige Standardlegierungen<sup>10)</sup> zur Kontrolle von Kurve und Platte.

Die quantitative Bestimmung anderer Legierungsbestandteile des Eisens wie W, V, Mo, Cr, Co, Ni usw. ist in gleicher Weise möglich und wird derzeit in unserem Laboratorium ausgearbeitet. [A. 178.]

<sup>10)</sup> Die Firma Fueß, Berlin, hat die Ausarbeitung derartiger Standardlegierungen übernommen.

## Näherungsbestimmung der absoluten Größe von Poren in porösen Materialien.

Von MARK RABINOWITSCH und NIKOLAI FORTUNATOW.

Polytechnisches Institut Kiew, Laboratorium für physikalische Chemie.

(Eingeg. 21. April 1928.)

Die Porosität technischer Materialien wird gewöhnlich durch das relative Porenvolumen, d. h. durch das Verhältnis des summaren Porenvolumens zum Gesamtvolume des Körpers charakterisiert.

Das relative Porenvolumen kann z. B. wie folgt erhalten werden: Eine Materialprobe von regulärer Form (z. B. ein Parallelepiped), deren Volumen sich aus Längenmaßen berechnen läßt, wird getrocknet und gewogen. Daraufhin wird die Probe, nachdem aus ihren Poren die Luft durch Evakuieren entfernt war, in Wasser gesenkt. Die mit Wasser durchtränkte Probe wird von den an ihrer Oberfläche haftenden Tropfen befreit und nochmals gewogen. So wird das Gewicht des von der Probe eingesaugten Wassers bestimmt, das dem gesamten Porenvolume der Probe gleichgesetzt wird.

Ist  $V_1$  das Volumen der Probe,  $V_2$  das ihrer Poren, so ergibt sich für das relative Porenvolumen, das wir einfach Porenvolume nennen wollen, der Ausdruck

$$\frac{V_2}{V_1} \cdot 100$$

Aber eine solche Charakteristik besagt nichts über die absolute Größe der Poren. Dabei kann aber das Porenvolume ungefähr das gleiche sein bei verschiedenstem Verhältnis zwischen Porengrößen und Porenzahl in der Volumeneinheit des Körpers.

Denigegenüber erscheint es als von vornherein wahrscheinlich, daß nähere Angaben für die absoluten Porengrößen für die technische Charakteristik poröser Stoffe dienlich sein müßten. So, z. B., wenn der poröse Stoff als Träger großer Oberflächen Verwendung findet, ist es gewiß nicht gleichgültig, welche absolute Größe die Poren besitzen. Bei gleichem Porenvolume ist die „spezifische Oberfläche“ des Stoffes um so größer, je kleiner die Poren selbst sind. Auch die mechanische Festigkeit poröser Materialien wird wahrscheinlich eine verschiedene sein, je nach dem Verhältnis zwischen mittlerer Porengröße und Porenzahl in der Volumeneinheit.

Die absolute Größe der Poren ist sehr wahrscheinlich von Bedeutung für die Charakteristik von Diaphragmen bei elektrochemischen Prozessen und in vielen anderen Fällen.

Anlässlich eines speziellen vor uns stehenden technischen Problems haben wir uns die Aufgabe gestellt,

die Methode der Porenbestimmung so zu gestalten, daß auch ein Bild von den absoluten Größen der Poren erhalten werden könnte.

Als erste Annäherung betrachten wir die Struktur poröser Stoffe als ein System untereinander kommunizierender Capillarzyylinder und beschränken uns auf die Messung mittlerer Radiengrößen für die einzelnen Teile des Porenvolume.

Die Lösung unserer Aufgabe wäre ganz unmöglich, wenn uns nicht die vorzülichen Arbeiten von Zsigmondy, Anderson und Bachmann<sup>1)</sup> als Ausgangspunkt vorgelegen hätten. Diese Forscher haben zum Beweis der Capillarstruktur von Gelen die Dampfspannung des Wassers im Verlauf der Entwässerung und Wiederwässerung der Gele studiert und dabei aus den Werten für die Dampfspannung die Radiengrößen der Capillaren berechnet. Für die Berechnung wurde eine Formel von Minkowski<sup>2)</sup> benutzt.

Der Sachverhalt ist folgender: Die Dampfspannung über einem Flüssigkeitsniveau in einem capillaren Zylinder ist stets kleiner als die Sättigungsspannung über einem Flüssigkeitsniveau in einem nichtcapillaren Gefäß, in dem der Krümmungsradius des Meniskus unendlich groß ist. Je kleiner der Capillarenradius ist, desto kleiner sind der Krümmungsradius des Meniskus und die Dampfspannung über ihm. Minkowski hat gezeigt, daß zwischen dem Capillarenradius und der Dampfspannung oberhalb des Meniskus folgende Beziehung besteht

$$r = \frac{2T s_0}{\sigma p_0 \ln \frac{p_0}{p_1} - s_0(p_0 - p_1)} \quad (1)$$

In dieser Formel bezeichnen  $T$  die Oberflächenspannung der Flüssigkeit,  $p_0$  die Dampfspannung über einer ebenen Oberfläche,  $p_1$  die Dampfspannung über der Oberfläche des Meniskus,  $\sigma$  die Dichte der Flüssigkeit,  $s_0$  die Dichte des Dampfes über einem ebenen Flüssigkeitsniveau. Sämtliche Werte beziehen sich natürlich auf irgendeine bestimmte Versuchstemperatur. Da in der Formel (1) das zweite Glied des Nenners sehr

<sup>1)</sup> I. S. Anderson, Ztschr. physikal. Chem. 88, 191 [1914].  
W. Bachmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 100, 1 [1917].  
R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1922.

<sup>2)</sup> Siehe Anderson, a. a. O.