

von derselben Firma, dessen Auflösung hier vollständig genügt.

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 μ .

335,2 m μ .

2. Kenntnis der Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses eines oder mehrerer Linienpaare von dem Prozentgehalt.
3. Art der hierbei benutzten Platten.
4. Einige Standardlegierungen¹⁰⁾ 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.]

¹⁰⁾ 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 summarischen Porenvolumens zum Gesamtvolumen 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 Porenvolumen 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 Porenvolumen 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 Porenvolumen ungefähr das gleiche sein bei verschiedenem Verhältnis zwischen Porengrößen und Porenzahl in der Volumeneinheit des Körpers.

Demgegenüber 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 Porenvolumen 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 Capillarzylinder und beschränken uns auf die Messung mittlerer Radiengrößen für die einzelnen Teile des Porenvolumens.

Die Lösung unserer Aufgabe wäre ganz unmöglich, wenn uns nicht die vorzüglichen Arbeiten von Zsigmondy, Anderson und Bachmann¹⁾ 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 Minkowski²⁾ 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

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

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, σ 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

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

²⁾ Siehe Anderson, a. a. O.

klein ist im Vergleich mit dem ersten, kann es vernachlässigt und die Formel wie folgt geschrieben werden:

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

Für jede gegebene Temperatur haben T , s_0 , σ und p_0 konstante Werte und, von den natürlichen zu den dekadischen Logarithmen übergehend, können wir die Formel (?) so schreiben:

$$r = \frac{K}{\lg \frac{p_0}{p_1}} \quad (3)$$

wo

$$K = \frac{2T s_0}{\sigma p_0 2,303} \quad (4)$$

Es muß aber dabei in Betracht gezogen werden, daß die Messung von r nur dann möglich ist, wenn $\lg \frac{p_0}{p_1}$ einem nicht unendlich kleinen Wert entspricht. Wir nehmen an, daß $p_0 - p_1$ nicht kleiner als 0,05 mm sein darf. Es seien die Werte der Konstanten für drei Temperaturen angeführt:

t°	0°	$12,5^\circ$	$15,0^\circ$
$K \cdot 10^8$	5,19	4,84	4,79

Als Beispiel führen wir die einzelnen Werte, die zur Berechnung der Konstante bei 15° C nötig sind, an:

$$T = 73,26 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}; s_0 = \frac{18 \cdot 273 \cdot 12,74}{22,400 \cdot 760 (273 + 15)}; \sigma = 0,9994;$$

$$p_0 = 12,74 \cdot 13,596 \cdot 981,4 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}$$

Nach Einsetzung dieser Werte in (4) wird $K = 4,79 \cdot 10^{-8}$ erhalten. Unsere Messungen haben wir in folgender Weise durchgeführt: Die zu untersuchende Probe des porösen Materials teilten wir in eine Reihe ungefähr gleichgroßer Stücke, und wir waren dabei immer bestrebt, die Stücke von möglichst regelmäßiger Form mit glatten Grenzflächen zu erhalten. An die so erhaltenen Versuchsproben wurden Drähtchen zum Aufhängen befestigt (das Gewicht der Drähtchen wurde vorher bestimmt). Nachdem die Versuchsproben zuerst im Trockenschrank bei $110-120^\circ$ und dann längere Zeit im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet waren, wurden sie gewogen, numeriert und in einem Vakuum-Exsiccator über Wasser untergebracht. Der Exsiccator wurde dann mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt und durch Evakuieren das Wasser in ihm zum Sieden gebracht. Das Wasser brachten wir in den Exsiccator gewöhnlich vorgewärmt ($60-70^\circ$) ein. Durch Steigerung des Vakuums bis auf 25 mm Quecksilbersäule wurde das Wasser auch beim Abkühlen im Sieden erhalten. Die Wasserdämpfe füllten auf solche Weise die Poren der Objekte, die darin befindliche Luft ersetzend. Etwa nach einer halben Stunde wurden die Objekte durch entsprechenden Stoß des Exsiccators unter das Wasser gebracht und dort bis zum völligen Durchtränken mit Flüssigkeit behalten. War aus den Poren die Luft ganz entfernt, so konnte dabei ein etwaiges Aufsteigen von Luftbläschen durch die Flüssigkeit nicht bemerkt werden.

Das Vakuum ist für eine richtige Füllung der Poren von großer Wichtigkeit. Das wird durch folgenden Versuch gezeigt: Wir nahmen Glascapillaren von solchem Durchmesser, wie sie gewöhnlich beim Destillieren von hochsiedenden Flüssigkeiten verwendet werden. Die

Glascapillaren wurden unter Wasser gebracht, und es wurde versucht, aus ihnen durch Sieden die Luft zu entfernen. Wir beobachteten dabei, daß die Entfernung der letzten Luftspuren sehr viel Zeit beanspruchte (mehrere Stunden), während derselbe Versuch im Vakuum nur eine Viertelstunde dauerte. Die mit Wasser durchtränkten Objekte wurden vorsichtig mit Hilfe von Filtrierpapier von den an der Oberfläche haftenden Tröpfchen befreit und in gewogene, numerierte und gutschließende Wägegäser gebracht und so gewogen. Das Entfernen der oberflächlich haftenden Tröpfchen geschah immer auf gleiche Weise; bei einiger Übung war die Gewichtsdiskrepanz der eingesaugten Wassermenge, auf die Volumeneinheit des Materials bezogen, für verschiedene Versuchsobjekte des gleichen Materials nicht größer als 0,1%.

Dann wurde jedes Versuchsobjekt an den Stopfen einer großen weithalsigen Glasflasche von etwa zwei Liter Inhalt gehängt und mit dem Stopfen in die Glasflasche über eine verhältnismäßig große Menge Schwefelsäure gebracht. Die Menge der Schwefelsäure wurde stets so gewählt, daß die Verdünnung der Säure auf Kosten der trocknenden Objekte nicht 0,5% übersteigen konnte. Das Einbringen der Säure geschah mit großer Vorsicht, so daß die Glaswand in der Flasche oberhalb des Säureniveaus unbenetzt blieb. Die Flasche mit paraffiniertem Stopfen kam dann in einen Thermostat bzw. Kryostaten (0°).

Die Temperaturschwankungen im Thermostaten waren nicht größer als $0,2^\circ$, im Kryostaten waren sie kleiner.

Vollkommenes Gleichgewicht stellt sich erst nach Verlauf längerer Zeit ein; schneller für kleinere Objekte bei hoher Temperatur und langsamer, wenn die Objekte groß und die Temperatur tiefer ist.

Das Gewicht des Objektes im Gleichgewicht c erlaubt, das Volumen v_s derjenigen Poren zu berechnen, welche bei der gegebenen Dampfspannung mit Wasser gefüllt bleiben. a bezeichnet das Gewicht des trockenen Objektes, b das Gewicht des mit Wasser durchtränkten und v_s das Gesamtvolumen der Poren im Versuchsobjekt. Die Gleichung $\frac{c-a}{b-a} = \frac{v_s}{V_2}$

ergibt somit das Verhältnis der Poren, welche nach dem Entwässerungsvorgang über Schwefelsäure noch mit Wasser gefüllt sind, zu dem gesamten Porenvolumen des Objektes. Dieses Verhältnis ergibt folglich die Größe desjenigen Teiles der Poren, deren Radius kleiner oder gleich ist jenem Porenradius, bei dem die Dampfspannung des Versuchsobjektes gleich wird dem der Schwefelsäure von gegebener Konzentration.

In der Tabelle 1 bringen wir die Spannung der Wasserdämpfe über Schwefelsäure für die Konzentrationen, die wir verwendet haben, die Sättigungsspannung des Wasserdampfes und die entsprechenden Radien (nach Formel 3) für drei Temperaturen. Die Spannung des Wasserdampfes über Schwefelsäurelösungen ist durch graphische Interpolation aus den in den Tabellen von Landolt-Börnstein vorhandenen Zahlen erhalten worden, die Radien der Capillaren sind in Mikronen gegeben ($1 \mu\mu = 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$).

Tabelle 1.

t°	% H_2SO_4	8,0 %		15,27		19,19		21,53		26,24		41,13		42,12		53,21	
		$p_1 \text{ mm}$	$r \cdot 10^7 \text{ cm}$	$p_1 \text{ mm}$	$r \cdot 10^7 \text{ cm}$	$p_1 \text{ mm}$	$r \cdot 10^7 \text{ cm}$	$p_1 \text{ mm}$	$r \cdot 10^7 \text{ cm}$	$p_1 \text{ mm}$	$r \cdot 10^7 \text{ cm}$	$p_1 \text{ mm}$	$r \cdot 10^7 \text{ cm}$	$p_1 \text{ mm}$	$r \cdot 10^7 \text{ cm}$	$p_1 \text{ mm}$	$r \cdot 10^7 \text{ cm}$
0,0	4,58	4,5	68,3	4,13	11,54	4,0	8,84	3,9	7,4	3,65	5,27	2,3	2,13	2,24	1,67	1,18	0,88
12,5	10,83	10,7	93,0	10,1	15,75	9,6	9,26	9,47	8,31	8,8	5,37	5,9	1,83	5,67	1,72	3,4	0,96
15,0	12,74	12,6	99,8	11,9	18,0	11,3	9,19	11,12	8,10	10,3	5,18	7,0	1,84	6,74	1,73	3,9	0,93

Tabelle 2. Kohlen.

I. Fichtenkohle aus dem Ural³⁾.

t = 0°, d = 1,72, Porenvolumen 88,27%.

%H ₂ SO ₄	a	b	b-a	c	c-a	$\frac{c-a}{b-a} \cdot 100$	r · 10 ⁷ cm
1. 6,0	2,2616	11,6462	9,3846	9,5862	7,3246	78,10	68,3
2. 19,91	1,5283	7,8708	6,3425	4,0727	2,5444	40,20	8,84
3. 26,24	2,0804	10,7140	8,6336	2,1963	0,1159	13,4	5,27
4. 41,13	1,3725	7,0684	5,6959	1,4176	0,0451	0,79	2,13
5. 53,21	1,5894	8,1854	6,5960	1,5893	—	—	0,88
6. konz.	1,6204	8,3451	6,7247	1,6204	—	—	—

II. Birkenkohle aus dem Ural³⁾.

t = 12,5°, d = 1,72, Porenvolumen 93,65%.

%H ₂ SO ₄	a	b	b-a	c	c-a	$\frac{c-a}{b-a} \cdot 100$	r · 10 ⁷ cm
1. 6,0	1,3787	7,3105	5,9318	7,1548	5,7761	97,33	93,0
2. 19,91	1,5331	8,1382	6,6051	6,4020	4,8689	70,0	9,26
3. 26,24	1,2803	6,7951	5,5148	4,8480	3,5677	64,6	5,37
4. 41,13	1,5894	8,4324	6,8430	1,7012	0,1118	3,1	1,84
5. 53,21	1,6254	8,6211	6,9957	1,7046	0,0792	1,2	0,96
6. konz.	2,0531	10,8732	8,8201	2,0898	0,0367	0,53	—

III. Aktivierter Kohlen aus einer Gasmaske.

t = 12,5°, d = 1,78, Porenvolumen 87,0%.

%H ₂ SO ₄	a	b	b-a	c	c-a	$\frac{c-a}{b-a} \cdot 100$	r · 10 ⁷ cm
1. 6,0	1,7382	5,2186	3,4804	5,2096	3,4714	99,4	93,0
2. 19,91	2,0647	6,2002	4,1355	6,1443	4,0796	98,65	9,26
3. 26,24	1,6915	5,0685	3,7770	3,3770	2,1915	64,82	5,37
4. 53,21	2,0215	6,0712	4,0497	3,6082	1,5867	39,82	0,96
5. konz.	2,4726	7,4139	4,9413	3,4527	0,9801	19,85	—

Tabelle 3. Graphite.

I. Eine amerikanische Acheson-Graphitelektrode.

t = 0°, d = 2,23, Porenvolumen 24,6%.

%H ₂ SO ₄	a	b	b-a	c	c-a	$\frac{c-a}{b-a} \cdot 100$	r · 10 ⁷ cm
1. 6,0	11,1187	12,7467	1,6280	12,5507	1,4320	87,05	68,3
2. 19,91	11,6012	13,2984	1,6972	12,7463	1,1451	67,51	8,84
3. 26,24	11,6741	13,3820	1,7079	12,1557	0,4816	28,16	5,27
4. 41,13	11,3145	12,9735	1,6590	11,7063	0,3918	23,63	2,13
5. 53,21	13,8905	15,9226	2,0321	14,1387	0,2482	12,22	0,88
6. konz.	10,5303	12,0708	1,5405	10,5302	—	—	—

II. Eine Graphitelektrode deutscher Fabrikation.

t = 0°, d = 1,99, Porenvolumen 16,33%.

%H ₂ SO ₄	a	b	b-a	c	c-a	$\frac{c-a}{b-a} \cdot 100$	r · 10 ⁷ cm
1. 6,0	7,0292	7,5679	0,5387	7,5596	0,5304	98,65	93,0
2. 19,91	9,1909	9,9405	0,7496	9,9164	0,7255	92,00	9,26
3. 26,24	8,2898	8,9700	0,6802	8,5660	0,2762	40,70	5,37
4. 41,13	8,2119	8,8497	0,6378	8,2798	0,0679	10,64	1,84
5. 53,21	5,9217	6,4076	0,4859	5,9694	0,0477	9,83	0,96
6. konz.	7,7910	8,1056	0,3146	7,7912	0,0002	0,63	—

Tabelle 4.

I. Ein Kaolin⁴⁾, bei 900° gebrannt.

t = 0°, d = 2,37, Porenvolumen 36,9%.

%H ₂ SO ₄	a	b	b-a	c	c-a	$\frac{c-a}{b-a} \cdot 100$	r · 10 ⁷ cm
1. 6,0	1,3900	1,7620	0,3720	1,6434	0,2534	67,5	68,3
2. 19,91	1,1085	1,4034	0,2949	1,2090	0,1005	34,08	8,84
3. 26,24	2,1088	2,6697	0,5609	2,1237	0,0149	2,66	5,27
4. 41,13	1,6483	1,9976	0,3493	1,6542	0,0059	1,69	2,13
5. 53,21	1,3936	1,7643	0,3707	1,3977	0,0041	1,16	0,88
6. konz.	2,0153	2,5451	0,5298	2,0153	0,000	0,0	—

II. Hartes Porzellan, bei 1410° gebrannt⁴⁾.

t = 0°, d = 2,53, Porenvolumen 3,11%.

%H ₂ SO ₄	a	b	b-a	c	c-a	$\frac{c-a}{b-a} \cdot 100$	r · 10 ⁷ cm
1. 6,0	1,4283	1,4651	0,0368	1,4446	0,0163	44,3	68,3
2. 19,91	2,7966	2,8703	0,0737	2,8007	0,0041	10,97	8,84
3. 26,24	1,1768	1,2079	0,0310	1,1770	0,0002	1,5	5,27
4. 41,13	2,1104	2,1662	0,0558	2,1103	—	—	2,13
5. 53,21	2,0149	2,0682	0,0533	2,0150	0,0	0,0	—
6. konz.	2,2535	2,3131	0,0596	2,2537	0,0	0,0	—

Da bei der Interpolation kleine Fehler möglich sind, die aber die Radiengröße stark beeinflussen, dürfen die in der Tabelle für den Radius gebrachten Zahlen nur als

³⁾ Das Material hat uns Herr Prof. W. E. Wassiljew liebenswürdigerweise aus dem metallurgischen Laboratorium des hiesigen Polytechnikums zur Verfügung gestellt.

⁴⁾ Das Material hat uns Herr Prof. B. Lyssin aus dem Silicat-Laboratorium unseres Instituts liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt.

richtige Wiedergabe der Größenordnung angesehen werden, nicht aber als die wirkliche Größe. Die Konzentration der Säure, über welcher das Objekt getrocknet war, erlaubt somit, aus der Tabelle die maximale Radiengröße jener Poren abzulesen, welche im Gleichgewicht noch mit Wasser gefüllt bleiben.

Als Beispiele führen wir in den Tabellen 2—4 die Ergebnisse von Vergleichsmessungen an drei Kohlen, zwei Graphitelektroden und zwei keramischen Materialien an. Wir gebrauchen folgende Bezeichnungen: a = das Gewicht des trockenen Objektes, b = des mit Wasser durchtränkten, c = das Gewicht des getrockneten Objektes im Gleichgewicht, $\alpha = 100 \frac{c-a}{b-a}$ — das prozentuale Verhältnis des Volumens der Poren, die nach dem Trocknen gefüllt geblieben sind, zu dem gesamten Porenvolumen, d. h. das Verhältnis des Volumens der Poren, deren Radius kleiner oder gleich ist demjenigen, welcher der Konzentration der Säure, über welcher das Objekt getrocknet war, entspricht. — Für jedes Material werden noch sein spezifisches Gewicht (d), sein mittleres Porenvolumen (aus den einzelnen Werten von $\frac{(b-a) \cdot 100}{a + b - a}$ berechnet) und die Temperatur, bei der der Entwässerungsvorgang stattgefunden hat, gegeben.

Zwecks Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde das Objekt trocken gewogen (Gewicht a), und dann mit Wasser durchtränkt in Wasser (Gewicht e). Das Eigenvolumen der Substanz ist $a - e$ und das spezifische Gewicht $d = \frac{a}{a - e}$.

Das gesamte Porenvolumen erscheint somit als differenziert, und es wird uns ermöglicht, gesondert über das relative Volumen der Makro- und Mikroporen zu urteilen, und wir erhalten dabei Kenntnis über die Nähe-

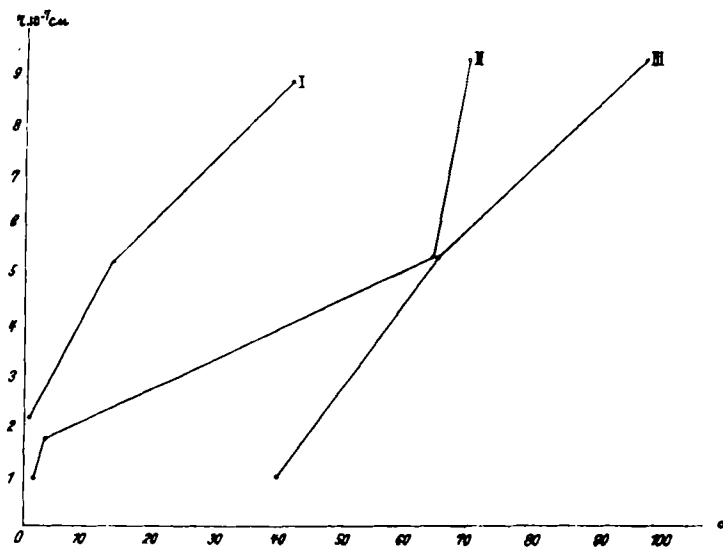


Abb. 1.

rungrößen der Porenradien für einzelne Teile des Mikroporenvolumens (Kurven I—III in Abb. 1, gezeichnet auf Grund der Zahlen in den Kolonnen 8—9 der Tabelle 2, Proben I, II und III).

Es ist möglich, daß eine große Zahl von Vergleichsuntersuchungen, an Proben eines und desselben porösen Materials von verschiedener Herkunft oder nach verschiedenen Methoden dargestellt, in Abhängigkeit von den Eigenschaften, die für das Material charakteristisch sind, uns auch Aufschluß über die Bedeutung und Rolle der Poren von dieser oder jener Größe gibt.

Wir wollen uns aber inzwischen nur auf eine Zusammenstellung des gesamten Porenvolumens, wie es gewöhnlich gegeben wird, mit dem relativen Volumen, welches nur auf die Mikroporen bezogen sein soll, beschränken. Zu den Mikroporen wollen wir diejenigen Poren zählen, deren Radius kleiner als $10 \mu\mu$ erhalten wird (bei uns $8,8 \cdot 10^{-7}$ cm oder $9,36 \cdot 10^{-7}$ cm).

Sei β das gesamte Porenvolumen und α das prozentuale Verhältnis des Volumens der Mikroporen zum gesamten Porenvolumen, dann ist das relative Mikroporenvolumen $\gamma = \frac{\alpha \cdot \beta}{100}$.

Aus den Zahlen in den Tabellen erhalten wir für β , α und γ der Kohlen folgende Werte:

	β	α	γ
Fichtenkohle . . .	88,27	40,20	35,4
Birkenkohle . . .	93,65	70,00	65,6
Aktivierter Kohle . .	87,00	98,65	85,8

Wir sehen hieraus, daß die β -Werte der drei verschiedenen Kohlen nicht sehr verschieden sind und daß, was besonders bemerkenswert ist, der kleinste Wert des gesamten Porenvolumens der aktivierten Kohle zukommt. Vergleichen wir dagegen die γ -Werte, so erhalten wir ein aufschlußreicheres Bild. Das relative Mikroporenvolumen in der Birkenkohle ist ungefähr um 85% größer als das der Fichtenkohle. Die aktivierte Kohle hat fast nur Mikroporen.

Die gleiche Berechnung für die Graphitelektroden ergibt folgendes:

	β	α	γ
Graphit I . . .	24,60	67,51	16,60
Graphit II . . .	16,33	96,30	15,75

Wir sehen, daß bei so sehr verschiedenem Gesamtporenvolumen die untersuchten zwei Graphite ein fast gleiches Mikroporenvolumen haben. Es ist sehr wahrscheinlich, daß im Graphit II die Makroporen nicht entleert sind. Vielleicht sind sie mit amorphem Kohlenstoff gefüllt; darauf dürften auch der im Vergleich mit Graphit I verringerte Wert der Dichte des Graphits II und sein höherer elektrischer Widerstand, wie es von uns ausgeführte Messungen zeigten, hinweisen.

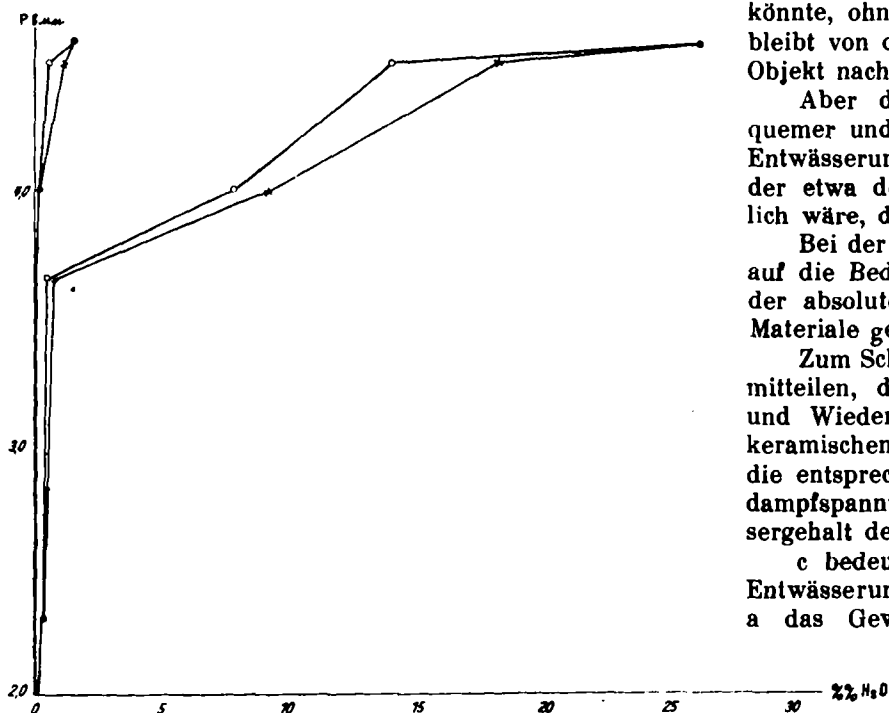


Abb. 2.

Eine solche Zusammenstellung für die angeführten keramischen Proben ergibt folgendes:

	β	α	γ
Kaolin	38,90	34,08	12,60
Porzellan	3,11	10,92	0,34

Der Porenunterschied, nach α verglichen, erscheint weniger groß, als wenn man die γ -Werte vergleicht. Der Porenunterschied der zwei untersuchten Proben ist hiermit nicht nur quantitativer Art sondern auch qualitativer Natur, die Mikroporen bleiben im Porzellan fast ganz aus.

Es sei aber ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die hier angewandte Methode das ganze vom Objekt eingenommene Wasser als Capillarenfüllung ansieht, also das Adsorptionswasser, das nur von der gesamten Oberfläche festgehalten wird, nicht berücksichtigt. Das birgt in sich einen Fehler. Wir nehmen aber an, daß die adsorptiv festgehaltene Wassermenge im Vergleich zu der, die die Capillaren füllt, klein ist und somit dieser Fehler nicht groß genug wird, um die Porositätscharakteristik zu entstellen. Wir wollen aber noch hinzufügen, daß auch bei der üblichen Bestimmung des relativen Porenvolumens dieser Umstand (die Adsorption) unberücksichtigt bleibt.

Die große Schwierigkeit der hier beschriebenen Untersuchungsmethode besteht darin, daß die Einstellung des Gleichgewichtes viel Zeit beansprucht. Aber für praktische Zwecke könnte das Trocknen, Objekte von annähernd gleicher Größe und Form vorausgesetzt, und insofern es sich um ein und dasselbe poröse Material handelt, noch vor der endgültigen Gleichgewichtseinstellung unterbrochen werden. Dem müßte aber eine Untersuchung der Geschwindigkeit des Entwässerungsvorganges vorangehen.

Wir führen die Geschwindigkeit der Entwässerung für zwei Proben Fichtenkohle bei 0°, je eine über verdünnter und über konzentrierter Schwefelsäure, an. (Tabelle 5). In der Kolumne 1 ist die Zeit in Stunden, vom Beginn des Trocknens, gegeben, in 2 wird für jeden Zeitpunkt das Gewicht des trocknenden Objektes angeführt, in 3 die Gewichtsabnahme zwischen zwei Wägungen, in 4 die Gewichtsabnahme vom Beginn des Versuches und in 5 für jede Wägung.

Wir sehen, daß man für das erste Objekt das Gleichgewicht als erreicht nach 140 Stunden, statt 428, ansehen könnte, ohne dabei einen großen Fehler zu machen (α bleibt von da an unverändert). Ähnlich für das zweite Objekt nach 72 Stunden.

Aber diese Untersuchungsmethode wird viel bequemer und schneller auszuführen sein, wenn man den Entwässerungsvorgang im Vakuum in einem Apparat, der etwa dem von Anderson*) beschriebenen ähnlich wäre, durchführen würde.

Bei der Mitteilung unserer Versuche wollten wir nur auf die Bedeutung und Rolle, die Näherungsmessungen der absoluten Porengröße für die Technologie poröser Materiale gewinnen könnten, hinweisen.

Zum Schluß möchten wir noch unsere Beobachtungen mitteilen, die wir beim Verfolgen des Entwässerungs- und Wiederwässerungsvorganges der hier angeführten keramischen Objekte gemacht haben. In Tabelle 6 sind die entsprechenden Zahlen für die Größen der Wasserdampfspannung in Abhängigkeit vom prozentualen Wassergehalt der Objekte zusammengestellt.

c bedeutet das Gewicht im Gleichgewicht bei der Entwässerung, c_1 dasselbe bei der Wiederwässerung, a das Gewicht des trocknen Objektes, p_1 die betreffende Dampfspannung. In den Kurven (Abb. 2) sind durch \circ -Punkte eingetragen, die sich auf die Wieder-

*) a. a. O.

wässerung, durch \times solche, die sich auf die Entwässerung beziehen.

Tabelle 5.

Trocknungsgeschwindigkeit der Fichtenkohle bei 0° und 6,0% H_2SO_4 . Objekt trocken 2,2616 g.

	1	2	3	4	5
1.	24,0	11,6462	—	—	—
2.	24,0	10,9304	0,7158	0,7158	92,37
3.	72,3	10,8301	0,1003	0,8161	91,88
4.	76,1	10,8011	0,0290	0,8451	90,98
5.	92,2	10,0456	0,7555	1,6006	82,99
6.	116,0	10,0296	0,0160	1,6166	82,83
7.	120,0	9,8926	0,1370	1,7536	81,30
8.	140,4	9,5867	0,3059	2,0595	78,10
9.	260,3	9,4865	0,0002	2,0597	78,10
10.	428,4	9,5862	0,0003	2,0600	78,10

Trocknungsgeschwindigkeit der Fichtenkohle bei 0° über konzent. H_2SO_4 . Objekt trocken 1,6204 g.

	1	2	3	4	5
1.	—	8,3451	—	—	—
2.	3,3	6,9264	1,4187	1,4187	78,92
3.	9,3	6,8884	0,0380	1,4567	78,35
4.	5,5	6,8169	0,0715	1,5282	78,32
5.	36,0	3,7324	3,0845	4,6127	32,5
6.	37,1	3,6874	0,0650	4,6777	30,7
7.	48,0	2,3466	1,3408	6,0185	19,0
8.	72,1	1,6219	0,7247	6,7432	0,20
9.	218,0	1,6210	0,0009	6,7441	0,20
10.	336,0	1,6208	0,0002	6,7443	0,20
11.	360,2	1,6204	0,0004	6,7447	0,20

Tabelle 6.

Kaolin, gebrannt bei 900°. $t = 0^\circ$. A. Entwässerung.

	% H_2SO_4	a	c	$c - a$	$\frac{c - a}{a} \cdot 100$	p_1
1.	6,0	1,3900	1,6434	0,2534	18,20	4,5
2.	19,91	1,1085	1,2090	0,1005	9,07	4,0
3.	26,24	2,1088	2,1937	0,0149	0,71	3,65
4.	41,13	1,6483	1,6542	0,0059	0,36	2,30
5.	53,21	1,3936	1,3977	0,0041	0,29	1,18
6.	konzentr.	2,0153	2,0153	0,0	0,00	0,0

Kaolin, gebrannt bei 900°. $t = 0^\circ$. B. Wiederwässerung*).

	% H_2SO_4	a	c_1	$c_1 - a$	$\frac{c_1 - a}{a} \cdot 100$	p_1
1.	6,0	1,1085	1,2738	0,1653	14,9	4,5
2.	19,91	1,3900	1,4977	0,1077	7,74	4,0
3.	26,24	1,6483	1,6556	0,0073	0,44	3,65
4.	41,13	1,3936	1,3979	0,0043	0,31	2,30
5.	53,21	2,0153	2,0199	0,0046	0,23	1,18

*) Vor dem Versuch getrocknet über konz. H_2SO_4 .

II. Hartes Porzellan, gebrannt bei 1410°. $t = 0^\circ$.

A. Entwässerung.

	% H_2SO_4	a	c	$c - a$	$\frac{c - a}{a} \cdot 100$	p_1
1.	6,0	1,4283	1,4446	0,0163	1,14	4,5
2.	19,91	2,7966	2,8007	0,0041	0,15	4,0
3.	26,24	1,1768	1,1770	0,0002	0,02	3,65
4.	41,13	2,1104	2,1103	0,0	0,0	2,30
5.	53,21	2,0149	2,0150	0,0	0,0	1,18
6.	konzentr.	2,2535	2,2537	0,0	0,0	0,0

$t = 0^\circ$. B. Wiederwässerung.

	% H_2SO_4	a	c_1	$c_1 - a$	$\frac{c_1 - a}{a} \cdot 100$	p_1
1.	6,0	2,7966	2,8119	0,0153	0,55	4,5
2.	19,91	1,1768	1,1782	0,0014	0,12	4,0
3.	26,24	2,1104	2,1112	0,0008	0,04	3,65
4.	41,13	2,0149	2,0150	0,0001	—	2,30

Ein Vergleich der für das Kaolin und das Porzellan gewonnenen Bilder ergibt, daß sie sich zueinander etwa so verhalten, wie die Kurven der weniger gealterten Kieselsäuregele, bei denen das Hysteresisgebiet noch gut ausgeprägt ist, zu den Kurven für das stark gealterte Kieselsäuregele, das Hydrophan, bei dem die Hysteresis nicht wahrgenommen werden konnte*).

[A. 137.]

*) Vgl. v. B e m m e l n, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 18, 144 [1898] und B a c h m a n n, a. a. O.

Berichtigungen.

In dem Aufsatz von Dir. Dr. Mittasch „Über Misch- und Volldünger“, Heft 33, Seite 907, linke Spalte, 4. Zeile von unten, muß es heißen: „... in Abb. 6 führen wir den Kaliammonsalpeter vor ...“ (statt „Kalisalpeter“).

* * *

In dem Aufsatz von P. H. Prausnitz „Versuche mit explosiven Gasgemischen“ in Nr. 38, S. 1066, Spalte 2, in der obersten Zeile muß es heißen „Glasfilterdiaphragmen“ statt „Gasfilterdiaphragmen“. Außerdem fehlt ein Hinweis darauf, daß die Arbeit aus dem Laboratorium des Jenaer Glaswerkes Schott u. Gen. hervorgegangen ist.

Wo sollen der Briefnachlaß und die übrigen Andenken an unsere Chemiker gesammelt werden?

Von Prof. Dr. Dr.-Ing. B. Lepsius, Berlin.

Diese Frage stellt Herr H. Dekker in Heft 3 dieser Zeitschrift, indem er mit Recht auf die im größten Interesse der Geschichte unserer Wissenschaft liegende Pflicht hinweist, dafür zu sorgen, daß solche Nachlässe nicht verlorengehen, sondern an einer Stelle gesammelt werden, wo sie unter bewährter Verwaltung stehen und dem Interessenten leicht zugänglich sind.

Herr Dekker schlägt vor, für diesen Zweck eine Zentralstelle zu schaffen, und verweist z. B. auf die Darmstädtersche Autographensammlung in der Staatsbibliothek, auf das Deutsche Museum in München und auf die Deutsche Chemische Gesellschaft. Die Aufgaben der beiden ersten Institute stehen mit der vorliegenden nicht in Einklang; dagegen erinnere ich daran, daß diese Zentralstelle in der Deutschen Chemischen Gesellschaft, die jedenfalls der geeignete Ort ist, bereits besteht, und verweise auf den Beschluß des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom 7. Februar 1916¹⁾, im Hofmann-

¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 474.

haus ein Archiv für wissenschaftliche Nachlaßschriften, verbunden mit einer Sammlung künstlerischer Andenken an berühmte Chemiker zu begründen.

Unter dem Namen „Historische Sammlung“ besteht seitdem diese Einrichtung, die sich in eine literarische und eine künstlerische Abteilung gliedert. Sie enthält u. a. wertvolle Schenkungen der Frau v. Hofmann für die erste Abteilung, und in der zweiten nimmt besonders die Porträtsammlung, die noch bei der letzten Generalversammlung durch eine Schenkung aus Privatbesitz vermehrt wurde, einen bedeutenden Umfang ein.

Gelegentlich des kürzlich vollendeten inneren Umbaus wurde im Hofmannhause für eine zweckmäßige Unterbringung der Sammlung Raum geschaffen.

Die Zugänge werden in den „Berichten“ regelmäßig veröffentlicht.

Ich benutze diese Gelegenheit, namens der Deutschen Chemischen Gesellschaft an die Fachgenossen die Bitte zu richten, die Bemühungen, diese Sammlung zu vermehren, tatkräftig zu unterstützen; insbesondere ist es auch erwünscht, die nicht unbedeutende Medaillen- und Plakettensammlung möglichst zu vervollständigen.

Bemerkung zu der Arbeit: „Penta-erythrittetranitrat als Militärsprengstoff“ von A. Stettbacher.

Von A. Schleede, Greifswald.

Die Beschreibung der stereochemischen Konfiguration des Penta-erythrit-tetranitrats in dem Artikel von A. Stettbacher¹⁾ über jene Verbindung als Militärsprengstoff beruht offenbar auf einem Mißverständnis. Es heißt dort: „Diese ungewöhnliche Stabilität ist der eigentümlichen Lagerung der Methoxylgruppen um das zentrale quaternäre C-Atom zuzuschreiben, welches nach den neuesten röntgenologischen Untersuchungen an der Spitze eines Tetraeders sitzt, während die vier veresterten C-Glieder auf die vier Ecken der gegen-

¹⁾ A. Stettbacher, Ztschr. angew. Chem. 41, 716 [1928].