

und die Analysenwerte zeigten bei mehreren Aufnahmen erheblich kleinere Schwankungen als bei langsam abgekühlten Proben. Dieser Befund ist bei allen quantitativen Spektralanalysen von Wichtigkeit. Vermeiden läßt sich dieser Fehler dadurch, daß man die eine Elektrode an einer Blattfeder befestigt und sie während der Aufnahme hin und her schwingen läßt, so daß eine Mittelung über eine größere Fläche eintritt. Andererseits kann die Erscheinung gerade zur Untersuchung von Seigerungen benutzt werden. Hierfür eignet sich der Hochfrequenzfunken besonders, wie neuerdings auch Gerlach betont.

Der Funke wurde mittels eines Funkeninduktors erzeugt, der primär mit 1,2 A und 220 V betrieben wurde. Die Kapazität betrug 6000 cm. Die Selbstinduktion wurde so eingestellt, daß die Sn-I-Linie 3332 und die Sn-II-Linie 3351 für das Auge intensitätsgleich waren. Der Elektrodenabstand betrug 4,5 mm. Zwar würde eine Verkleinerung des Elektrodenabstandes die Genauigkeit der Analyse nicht beeinträchtigen, doch gerät dann der Funke leicht ins Zischen. Wie wir durch Versuche mit dem Drehspiegel feststellen konnten, läßt sich bei dieser Erscheinung der Kondensator nicht mehr auf, der Wechselstrom geht direkt durch den Funken. Daher wähle man den Elektrodenabstand so groß, daß das Zischen sicher vermieden wird.

Außerdem wurde die Methode auch mit dem Wechselstromtransformator geprüft. Wie schon die Intensitätsmessungen zeigen, besteht zwischen beiden Funkenerzeugern bei niedriger Primärstromstärke kein Unterschied.

Wichtig ist vor allem, auch der Elektrodenform einige Aufmerksamkeit zu schenken. Es muß vermieden werden, daß der Funke an irgendeiner Stelle festbrennt. Außerdem muß er auf einem möglichst großen Stück längs der optischen Achse hin und her tanzen können, damit man eine gute Mittlung des Analysenergebnisses erreicht. Wir haben die Elektroden 5–10 mm breit gemacht, oben zugespitzt und an den Ecken abgerundet, da sich der Funke gerade an den Ecken sehr leicht festsetzt. Der Grat war 1 mm breit.

Nicht zuletzt war auch der Herstellung der Standardlegierung große Sorgfalt zu widmen. Zwei Störungen mußten vermieden werden: Die Entstehung einer Oxydhaut während des Schmelzens und die Bildung großer Kristalle beim Erstarren. Daher wurden alle Legierungen im Vakuum in abgeschmolzenen Reagenzgläsern zusammengeschmolzen. Die Gläser wurden dann in eine Schale gelegt und sofort mit Wasser übergossen²¹⁾.

Entwickelt wurde stets mit 100 cm³ Entwickler (93 cm³ Wasser + 7 cm³ Rodinal und 7 Tropfen 10%ige Kaliumbromidlösung) 3 min lang bei 18°. Es ist zwar bei Benutzung unserer Methode nicht durchaus notwendig, die Entwicklungsbedingungen so konstant zu halten. Um aber immer sicher zu sein, daß man im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve arbeitet, empfiehlt sich die Einhaltung dieser Bedingungen. Wichtig ist auch, daß man die Platte vor dem Entwickeln 1 min lang wässert, damit der Entwickler überall gleichmäßig in die aufgeweichte Schicht eindringen kann.

Die Wirkungsweise des thermo-elektrischen Photometers wurde eingangs beschrieben. Um fehlerhafte Messungen zu

²¹⁾ Für die Hilfe bei der Herstellung der Standardlegierungen sind wir Herrn Dr. K. Schmidt zu Dank verpflichtet

vermeiden, muß man darauf achten, daß alle Linien parallel zum Spalt laufen, und daß auch die schwächste Linie den Spalt vollkommen bedeckt²²⁾. Außerdem muß die Platte selbst parallel am Spalt vorbeigeführt werden. Am einfachsten könnte man das dadurch kontrollieren, daß alle Linien beim Vorbeiführen scharf abgebildet werden. Da dies jedoch wegen des diffusen Charakters mancher Linien schwer zu erfüllen ist, empfiehlt es sich, auf beiden Seiten des gemessenen Wellenbereichs mit einer Nadel in der Gelatineschicht Striche anzubringen, die zur Scharfeinstellung benutzt werden.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß die photometrische Ausmessung und Auswertung von vier Aufnahmen (zwölf Linien) ungefähr 4–5 min in Anspruch nimmt. —

Die vorliegende Arbeit wurde durch Zuwendungen der Gute Hoffnungshütte, Oberhausen, der Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg und des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Düsseldorf, unterstützt. Ferner stellten die Firma R. Fueß, Berlin-Steglitz, optische, und die Firma H. Magnus, Transformatoren- und Apparatefabrik, Nürnberg, elektrische Apparate zur Verfügung, die teilweise nach unseren Angaben konstruiert wurden. Ferner ermöglichte uns die Deutsche Forschungsgemeinschaft Anschaffung des Stufenkeils. Wir möchten auch an dieser Stelle hierfür unseren Dank zum Ausdruck bringen.

Zusammenfassung.

Die Eigenschaften der photographischen Platte werden mit Rücksicht auf ihre Verwendbarkeit für spektrographische Analysen genauer untersucht, insbesondere wird die Abhängigkeit der Gradation von der Wellenlänge mit einem logarithmischen Sektor und mit einem Platinstufenkeil gemessen.

Mit einem thermoelektrischen Photometer, das auch für technische Zwecke geeignet ist, wurde das Verhalten der Intensität von Spektrallinien und die Beziehungen zum Termschema quantitativ untersucht.

Unter Verwendung geeigneter Spektrallinien der Grundsubstanz als Intensitätsmarken wird ein Verfahren zur spektrographischen Gehaltsbestimmung einer Zusatzsubstanz in beliebigen Prozentsätzen entwickelt, bei dem die wechselnden Eigenschaften der photographischen Platte ausgeschaltet werden. Bei Einzelbestimmungen wird eine Genauigkeit von $\pm 3\%$, für das Mittel aus mehreren Bestimmungen eine solche von 1–2% vom Gehalt der Zusatzsubstanz erreicht.

Die Auswertung geschieht mit einem einfachen graphischen Verfahren aus drei Galvanometerausschlägen des Photometers. Der Einfluß von Seigerungserscheinungen auf die Analyse wurde festgestellt.

[A. 7.]

²²⁾ Die Aufnahmen wurden bei einer Spaltbreite des Spektrographen von $\frac{5}{100}$ bis $\frac{7}{100}$ mm gemacht.

Über die Leitfähigkeit von Zirkondioxyd.

Von Dr. HANS SCHWEITZER,

Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Hannover.

(Eingeg. 14. Januar 1931.)

Bei den gemeinsam mit W. Jost durchgeführten Untersuchungen über die Überföhrungszahlen fester Körper bei höheren Temperaturen¹⁾ machte die Isolation der Versuchssysteme gegenüber den Haltevorrichtungen gewisse Schwierigkeiten, da die von uns verwen-

¹⁾ W. Jost und H. Schweitzer, Ztschr. physikal. Chem. B 10, 159 [1930].

deten Quarzplatten bei den Versuchstemperaturen eine gegenüber dem Versuchssystem nicht mehr völlig zu vernachlässigende Leitfähigkeit zeigten. Es schien nun nicht unmöglich, daß Zirkondioxyd dem Quarz gegenüber eine geringere Leitfähigkeit zeigte, und ich habe daher seine Leitfähigkeit in den Grenzen von etwa 200° bis 800° (450–1100 abs.) untersucht. Wegen der viel-

fachen Verwendung des Zirkondioxyds scheint eine Veröffentlichung der gefundenen Zahlenwerte von gewissem Interesse zu sein.

Zur Verfügung standen mir²⁾ bei den ersten Versuchen Proben der üblichen keramischen Massen mit einem Gehalt von etwa 2% MgO. Die an diesen gefundenen Werte der Leitfähigkeit κ (Ohm⁻¹ cm⁻¹) sind

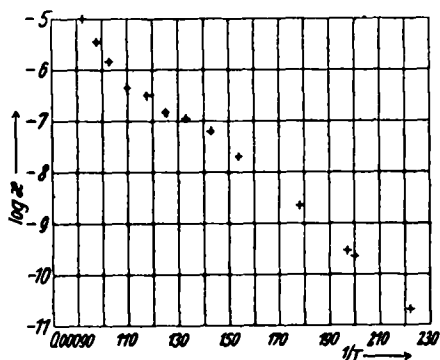


Abb. 1. Leitfähigkeit κ von ZrO₂ mit 2% MgO (bei 375 V/cm).

in Abb. 1 in üblicher Weise logarithmisch gegen die reziproke abs. Temperatur aufgetragen. Weiterhin wurden Proben ohne den Zusatz von MgO untersucht, die also nur mehr die Verunreinigungen des Ausgangsmaterials enthielten, Fe₂O₃, Spuren von TiO₂ usw. und 0,3% Wasser. Ihre Leitfähigkeiten ergeben sich aus Abb. 2. Beide Kurven zeigen Knicke bei der Messung mit steigender Temperatur etwa zwischen 450° und 550°. Mißt

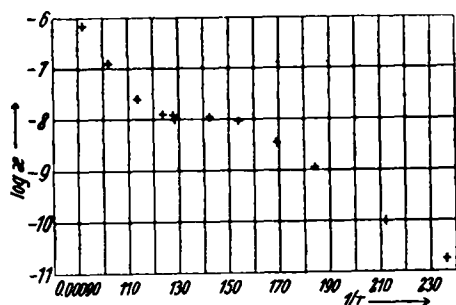


Abb. 2. Leitfähigkeit κ von Mg-freiem ZrO₂ (bei 510 V/cm).

man (Abb. 3) zuerst bei steigender Temperatur (stehende Kreuze) und sodann zurück bei fallender Temperatur (liegende Kreuze), so ergeben die zurückgemessenen Werte eine gerade Linie, die fallend gemessenen Werte tieferer Temperatur liegen recht bedeutend unter den

²⁾ Für die freundliche Überlassung der Proben von Zirkondioxyd sind wir der Auer-Gasglühlicht G. m. b. H., Berlin, zu besonderem Danke verpflichtet.

steigend gemessenen Werten der Leitfähigkeit. Es dürfte dies auf einer Wasserabgabe beruhen, die danach etwa bei den Proben reinen Materials bei etwa 510° bis 530° erfolgt.

An einer bei 800° ausgeglühten Probe des reinen Materials habe ich ferner die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Feldstärke gemessen und eine lineare

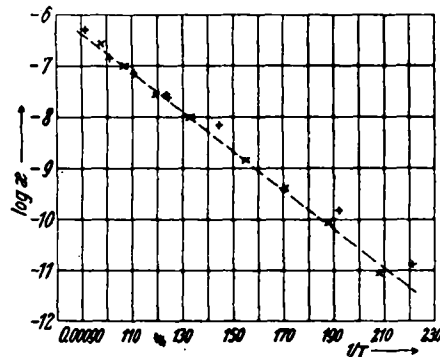


Abb. 3. Leitfähigkeit κ von Mg-freiem ZrO₂ (bei 940 V/cm).
+++ bei steigender Temp. ××× bei fallender Temp.

Abhängigkeit bis zu dem gemessenen Wert von 1500 V/cm gefunden (Abb. 4).

Ein Vergleich von κ bei den magnesiumhaltigen und den reineren Proben läßt eine starke Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Reinheit erkennen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß sie tatsächlich bei geschmolzenem, reinem Zirkondioxyd wesentlich geringer wäre

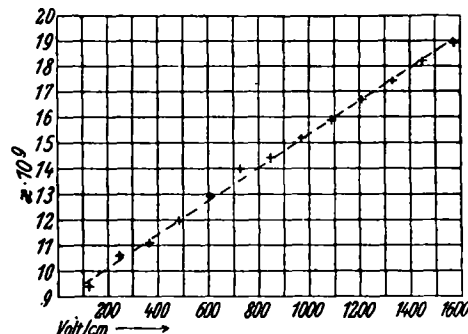


Abb. 4. Abhängigkeit von κ von der Feldstärke (bei T = 777 abs.).

als die von Quarz. Solche Proben standen uns leider nicht zur Verfügung.

Diese Messungen fallen in den Rahmen einer Untersuchung über die Leitfähigkeit fester Salze, die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch die Gewährung eines Forschungsstipendiums und durch Bereitstellung von Mitteln ermöglicht wird. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei dafür auch an dieser Stelle Dank ausgesprochen.

[A. 5.]

Analytisch-technische Untersuchungen

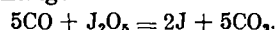
Über eine Bestimmungsmethode für Kohlenoxyd durch Verbrennen mit Sauerstoff unter Verwendung eines neuen Zweistoffkatalysators.

Von Dr. ALBERT SCHMIDT,

Chem.-Techn. Reichsanstalt, Abteilung für Sprengstoffe.

(Eingeg. 1. Dezember 1930.)

Von den quantitativen Bestimmungsmethoden für kleine Mengen Kohlenoxyd ist die Jodpentoxydmethode schon seit langer Zeit die gebräuchlichste. Sie fußt auf der Eigenschaft des Jodpentoxyds, Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd unter Abscheidung von Jod zu oxydieren, gemäß der Gleichung:



Diese Methode weist einige Mängel auf, die in erster Linie dadurch bedingt sind, daß in dem Temperaturbereich, in dem diese Reaktion rasch genug vor sich geht, um eine brauchbare Bestimmung des Kohlenoxyds zu ermöglichen, das Jodpentoxyd schon recht unbeständig ist.

Die von verschiedenen Forschern gemachten Angaben über die günstigste Reaktionstemperatur und über