

Versuchen für möglich, daß auffallend große Verlustwinkel überhaupt für Hydroxydipole spezifisch sind.

Abweichend verhalten sich Carboxylgruppen. Hier steigt der Verlustfaktor mit der Temperatur an und geht durch ein Maximum (vgl. Abb. 16). Dieses Maximum, das bei geringer Viscosität auftritt, ist aber ganz anders zu deuten als die vorher besprochenen Frequenz- und Temperaturmaxima nach Debye.

Es ist bekannt, daß die Carbonsäuren im unpolaren Lösungsmittel zu Doppelmolekülen assoziiert sind und zwar so, daß sich die beiden Dipole gegenseitig aufheben; es sind daher bei Zimmertemperatur nur sehr wenig Dipolmoleküle vorhanden. Durch Temperaturerhöhung werden diese Doppelmoleküle zum Teil dissoziiert, und es entstehen freie Dipole, wodurch der DV wesentlich vergrößert wird; bei weiterer Erwärmung fällt entsprechend dem normalen Verhalten von Dipolen der DV wieder ab. Der DV ist hier, wie zu erwarten, bei Zimmertemperatur frequenzunab-

hängig; beim Auftreten von Dipolen nimmt der DV mit steigender Wellenlänge ab, wie es für Dipolstoffe bei geringer Viscosität charakteristisch ist. Wir sind mit der weiteren Klärung dieser sehr interessanten Verhältnisse nach der wissenschaftlichen Seite und technischen Anwendung hin beschäftigt. Von technischer Bedeutung scheint die Untersuchung des DV z. B. auch bei der Autoxydation von Leinöl zu sein.

Mit den vorstehenden Ausführungen sollten die Aufgaben einer Erforschung der Verhältnisse in nichtleitenden Flüssigkeiten mit Hilfe von Verlustwinkelmessungen nur kurz angedeutet werden. Auf die bisher erzielten Meßergebnisse und die weiteren Anwendungen werden die Verfasser in kurzer Zeit noch ausführlicher zurückkommen¹⁵⁾. [A. 56.]

¹⁵⁾ Die bisherigen Untersuchungen ergaben sich aus einer Zusammenarbeit von L. Rohde mit P. Wulff u. H. Schwindt und werden von den letzteren weitergeführt werden.

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium XXXII¹⁾. Eine neue Methode der quantitativen Emissionsspektralanalyse, verwendbar auch als Mikromethode.

Von Prof. Dr. G. SCHEIBE und A. RIVAS.

(Eingeg. 15. Juni 1936.)

Aus dem Physikalisch-chemischen und Elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.

Die chemische Emissionsspektralanalyse erfreut sich in den letzten Jahren einer steigenden Beliebtheit, wie allein aus der großen Anzahl der Veröffentlichungen zu diesem Thema hervorgeht. Da von einzelnen Benutzern die Genauigkeit der quantitativen Spektralanalysenmethoden verschieden angegeben wurde, haben sich einzelne Arbeiten²⁾ auch mit der Untersuchung der Fehlerquellen befaßt. In einer eingehenden systematischen Arbeit wurden von G. Scheibe und A. Schöntag³⁾ die physikalischen Ursachen der Fehler bei der Untersuchung von Legierungen aufgedeckt und Mittel zu ihrer Beseitigung angegeben. Man muß danach unterscheiden einerseits Unterschiede zwischen Ergebnissen der chemischen Analyse und der Spektralanalyse, andererseits wirkliche Fehler der Spektralanalyse. Die erwähnten Unterschiede stammen daher, daß die chemische Analyse infolge ihres erheblich größeren Materialverbrauchs über die Zusammensetzung der Gefügebestandteile summiert, während die Spektralanalyse bei Vorliegen größerer Kristallite in Legierungen u. U. die von Ort zu Ort verschiedene Zusammensetzung wahrheitsgemäß anzeigt (Beispiele: Iridium in Platin⁴⁾ und Magnesium in Aluminium⁵⁾). Unter den wirklichen Fehlern der Spektralanalyse wurden von Scheibe und Schöntag die in der optischen Apparatur, ferner in der photographischen Platte und schließlich in der Photometrierung begründeten i. allg. als unter 2-3% liegend erkannt. Dagegen wurde von diesen Autoren festgestellt, daß die Anregung einer Legierung im elektrischen Funken aus einer ganzen Reihe von gekoppelten Vorgängen besteht: Durch die örtliche Erhitzung im Funken wird je nach den Entladungsbedingungen eine verschieden starke oberste Schicht abgetragen, in feine Kugelchen umgeschmolzen,

¹⁾ Vgl. Aufsatz XVII dieser Reihe von Scheibe, Linström u. Schnettler, „Ein Verfahren zur Steigerung der Genauigkeit in der quant. Emissionsspektralanalyse u. seine Prüfung“, diese Ztschr. 44, 145 [1931].

²⁾ P. Klinger, O. Schlüemann u. K. Zänker, Arch. Eisenhüttenwes. 6, 487 [1932/33]; W. Gerlach, ebenda 7, 353 [1933/34].

³⁾ Ebenda 8, 533 [1934/35].

⁴⁾ Wa. u. We. Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse, II. Teil, S. 73 Leipzig 1933.

⁵⁾ G. Scheibe u. A. Schöntag, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 15, 139 [1936].

dabei in die verschieden flüchtigen Bestandteile teilweise fraktioniert und schließlich von den Elektroden abgeschleudert. Nur ein Bruchteil gelangt zur Emission der Spektrallinien in der Funkenbahn. Je nach den elektrischen Entladungsbedingungen (Verhältnis von Kapazität, Selbstinduktion, Dämpfungswiderstand im Sekundärkreis) schreitet die Fraktionierung mehr oder weniger weit fort, und es ändern sich denizufolge die Intensitätsverhältnisse der Linien der einzelnen beteiligten Elemente. Diese Änderung tritt zusätzlich zu der von Gerlach aufgezeigten, vom Atombau abhängigen „Varianz“ der Linien auf. Daß hier tatsächlich eine vom Materialabbau abhängige Erscheinung vorliegt, zeigt der zeitliche Ablauf. Vom ersten Augenblick der Ingangsetzung des Funkens an stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Bereitstellung neuen Elektrodenmaterials, Fraktionierung und Abschleudern erst nach einer gewissen Zeit ein, so daß das Intensitätsverhältnis der Linien verschiedener Elemente eine Zeitfunktion darstellt, die sich nach einer gewissen Zeit (2-8 min) einen konstanten Wert nähert, der dann für eine genaue Analyse der festen Legierung gut brauchbar ist. Da bei diesen Verhältnissen auch die Erwärmung der Elektroden eine Rolle spielt, so sind, wenn auch in geringerem Maße, noch die Form und Größe der Elektroden von Einfluß.

Die Methode des Abfunkens von Legierungen krankt gewissermaßen an zu hoher Konzentration des Materials. Hierdurch wird seine gleichmäßige Zuführung in die Anregungszone erschwert, besonders da auch noch chemische Reaktionen mit den Elementen der Luft eintreten können, und außerdem wird der Charakter der Entladung durch die hohe Konzentration des Dampfes rückwirkend verändert. Es gibt nur eine Methode, die diesen Fehler zu vermeiden erlaubt: Die Anregung durch eine Flamme und die Zuführung des Analysenmaterials in zerstäubtem Zustand mit den Verbrennungsgasen. Von Lundegårdh wurde diese Methode zu einer hohen Vollkommenheit ausgebildet⁶⁾. Doch ist sie in ihrer Anwendung immerhin beschränkt und erfordert eine teure und komplizierte Apparatur. Versuche, die Zuführung des Analysenmaterials als Lösung mit der Anregung durch den elektrischen Funken oder Bogen zu verknüpfen, konnten für genauere

quantitative Analysen nicht zu befriedigenden Ergebnissen führen. Der Grund ist, daß die Lösung an den Elektroden immer teilweise und zwar unkontrollierbar verdampft, und damit große Schwankungen unvermeidlich sind. Dadurch, daß größere Mengen Wasserdampf in die Anregungszone kommen, treten auch unerwünschte Bandenspektren stark auf. Von den Methoden dieser Art, die praktisch bereits durchgeprobt sind, seien erwähnt die Teller-elektrode⁷⁾ von Gerlach und der Tauchfunken von Lundegårdh⁸⁾.

Wir haben versucht, eine Methode auszuarbeiten, bei der

1. die zu analysierende Substanz in Lösung gebracht wird, wodurch örtliche Verschiedenheiten ausgeglichen werden. Ein weiterer Vorteil der Lösung ist, daß man die Absolutkonzentration leicht in ein günstiges Gebiet bringen kann, fremde Elemente mit günstig liegenden Vergleichslinien in bestimmten Prozentsätzen bequem zusetzen kann und schließlich, daß die Herstellung einer Reihe von Standardlösungen dem Chemiker keine Schwierigkeiten macht, im Gegensatz zu den großen Schwierigkeiten bei Standardlegierungen.

Bei der Methode sollte

2. die Anregung nicht mehr in der Lösung erfolgen, sondern im festen Zustand und weiterhin sollte unter Berücksichtigung der Erfahrungen von Scheibe und Schöntag die Analysensubstanz in dem Material der Elektrode verteilt („verdünnt“) werden.
3. Sollte ein völliger Abbau des Elektrodenmaterials mit der Analysensubstanz erfolgen, so daß keine lokalen Anreicherungen entstehen können.
4. Sollte die Trägerelektrode ein Schmelzen unmöglich machen, da die größten Schwankungen immer dann auftreten, wenn die Oberflächen der metallischen Elektroden angeschmolzen waren.

Das Material, das alle diese Eigenschaften vereinigt, ist die als Elektrode schon von anderen Seiten verwendete Kohle. Die Kohle hat noch den weiteren Vorteil, daß sie nur sehr wenig störende eigene Linien besitzt und nach dem Verfahren von Heyne⁹⁾ heute in sehr guter Reinheit im Handel zu haben ist. Wodurch sich unser Verfahren von den bisherigen unterscheidet, dürfte am besten aus seiner Schilderung hervorgehen.

Die Substanz wird in Lösung gebracht, die Kohle (Spektralkohle von Ruhstrat, Göttingen, 5 mm Dicke, 20 cm Länge) wird in Stücke von 8 mm geschnitten mit völlig ebenen Endflächen (Abdrehen auf der Drehbank). Mit einer Capillarpipette wird eine möglichst konstante Flüssigkeitsmenge in der Größenordnung von 0,01 cm³ sowohl auf die obere als auch auf die untere Kohle gebracht, nachdem der Funke zwischen den reinen Kohlen erst 1 min in Gang gesetzt war¹⁰⁾. Der Abstand der Elektroden wird mittels einer Glasplatte immer auf genau 2 mm gehalten. Die Lösung trocknet sehr rasch ein, und nun wird die erste Spektralaufnahme mit der Ingangsetzung des Funkens begonnen und z. B. 30 s belichtet. Mit einem Blitzdrahtinstrument wird die Stromstärke im Sekundärkreis gemessen und (durch einen Widerstand im Primärkreis) konstant gehalten. Während der Funken weiter-

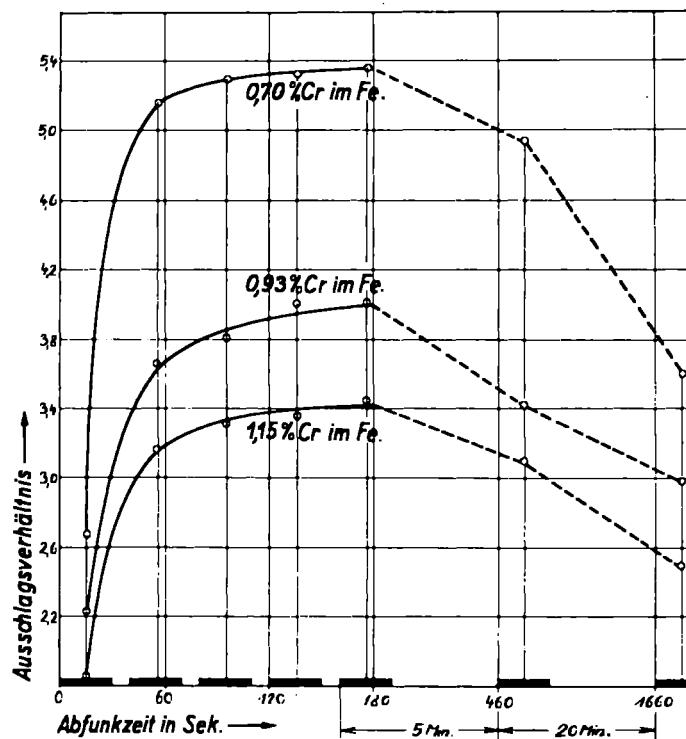


Abb. 1. Aufgetragen ist das Ausschlagsverhältnis $\frac{\alpha \text{ Cr } 2677 \text{ Å}}{\alpha \text{ Fe } 2667 \text{ Å}}$ die ausgezogenen Stücke auf der Zeitskala bedeuten die Belichtungszeiten.

läuft, wird durch einen Verschluß der Spektrograph 10 s abgedeckt, die Kassette verschoben und anschließend wieder eine Aufnahme von 30 s Belichtungsdauer gemacht. So verfährt man drei- bis siebenmal hintereinander. Die Platte wird nun im thermoelektrischen Photometer¹⁰⁾ ausgewertet und

¹⁰⁾ G. Scheibe, C. F. Linström u. O. Schnettler, diese Ztschr. 44, 146 [1931]. Konstruktion von R. Fuess, Berlin-Steglitz.

Tabelle 1.

Mit zugeschalteter Selbstinduktion 310 m Wellenlänge; Kapazität 3000 cm; Dämpfungswiderstand 0; Belichtungszeit 30 s. Stromstärke im Primär 1,2 A, im Sekundär 0,6 A; Elektrodenabstand 2 mm. Geklamerte Aufnahmen sind auf derselben Kohlenoberfläche und einmal aufgebrachter Flüssigkeitsmenge (auf jeder Kohle 0,009 cm³) gemacht.

Aufnahme Nr.	nach Zeit in s	Konzentration	Ausschlagsverhältnis	Mittelwert
			$\frac{\alpha \text{ Mg } 2852 \text{ Å}}{\alpha \text{ Al } 2816 \text{ Å}}$	
		% Mg in Al		
1	0	0,70	2,92	4,87
2	40	0,70	5,00	
3	80	0,70	5,38	
4	120	0,70	5,42	
5	160	0,70	5,10	
6	200	0,70	5,07	
7	240	0,70	5,17	
8	0	0,92	2,36	3,87
9	40	0,92	4,05	
10	80	0,92	4,22	
11	120	0,92	4,16	
12	160	0,92	4,17	
13	200	0,92	4,12	
14	240	0,92	4,02	
15	0	1,00	2,20	3,61
16	40	1,00	3,78	
17	80	1,00	3,92	
18	120	1,00	3,82	
19	160	1,00	3,79	
20	200	1,00	3,95	
21	240	1,00	3,78	
22	0	1,15	1,99	3,16
23	40	1,15	3,08	
24	80	1,15	3,36	
25	120	1,15	3,56	
26	160	1,15	3,49	
27	200	1,15	3,22	
28	240	1,15	3,45	

^{a)} H. Lundegårdh: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, II. Teil, Jena 1934.

^{b)} Gerlach u. Schweitzer: Die chemische Emissionsspektralanalyse. Leipzig 1930.

^{c)} Diese Ztschr. 45, 612 [1932].

^{d)} Die Apparatur bestand bei einigen Versuchen aus dem Funkenerzeuger von H. Magnus, Transformatoren- u. Apparatefabrik, Nürnberg, bei den übrigen Versuchen einfach aus einem Streustransformator derselben Firma bei etwa 12000 V Sekundärspannung und einer Kapazität von 3000 cm. Mittels eines großen Widerstands wurde der Transformator mit dem Sekundärkreis auf Resonanz gebracht. In einigen Fällen wurde auch eine Selbstinduktion im Sekundärkreis zugeschaltet.

direkt das Galvanometerausschlagsverhältnis für eine Linie des Grundelements und des Zusatzelements bestimmt ($\frac{zG}{zZ}$)^{11).}

Für das Beispiel Cr in Fe ist in Abb. 1 dieses Ausschlagsverhältnis in Abhängigkeit von der Abfunkzeit und für mehrere Konzentrationen aufgetragen; zunächst tritt ebenso wie bei den Legierungen eine Veränderung des Ausschlagsverhältnisses mit der Zeit ein, dieses Verhältnis strebt aber einem konstanten Wert zu, um schließlich nach sehr langen Zeiten wieder abzunehmen. Das Wichtige ist nun, daß diese Abhängigkeit des Ausschlagsverhältnisses von der Zeit erstaunlich genau reproduzierbar ist. Ferner sind die Ausschlagsverhältnisse von der Konzentration des Zusatzelements so stark abhängig¹²⁾, daß sehr genaue Analysen möglich sind.

Es sind nun zwei Analysenverfahren denkbar, die beide gute Ergebnisse liefern. Einmal interpoliert man eine unbekannte Lösung zwischen zwei oder besser drei bekannten jeweils bei den gleichen Abfunkzeiten. Die Interpolation soll bei größeren Abständen der Standardlösungen vom Prozentgehalt der unbekannten Lösung nicht linear vorgenommen werden, sondern geschieht bei drei unbekannten am besten graphisch. Das andere Verfahren besteht in einer Mittelbildung des Ausschlagverhältnisses für eine Reihe von aufeinanderfolgenden Aufnahmen derselben Konzentration und der Interpolation mittels dieser gemittelten Werte. An sich ist es auch möglich, mit nur einer Spektralaufnahme auszukommen und die Mittelung dadurch herbeizuführen, daß man durch Entfernung des Funks vom Spalt die Belichtungszeit so groß wählt, wie sie für die Summe der einzelnen Aufnahmen

gewesen wäre. Bei diesem Verfahren kommen aber die örtlichen Fehler der photographischen Platte stärker zum Vorschein und bei genaueren Analysen ist daher eins der zwei ersten Verfahren vorzuziehen. Das Verfahren ist abhängig von der Reproduzierbarkeit der oben genannten Zeitfunktion, sowohl was ihre Form als ihre absolute Höhe anlangt. Für diese Reproduzierbarkeit spielt die Art der Entladung keine so maßgebende Rolle wie bei Legierungen. Die Entladung darf sich nur nicht an einem Punkt der Kohlenoberfläche festbrennen¹³⁾. Zweitens muß die Konzentration des Grundelements in der bekannten und der unbekannten Lösung möglichst gleich sein, eine Bedingung, die sich leicht einhalten läßt, und schließlich muß auch die absolute Menge der aufgebrachten Flüssigkeit immer die gleiche sein, was mittels einer Capillarpipette leicht zu bewerkstelligen ist.

Tabelle 1 soll ein Bild von der Genauigkeit bei der Analyse von Magnesium in Aluminium geben. Unter „Mittelwert“ ist eine Zahl angegeben, die gewissermaßen das Integral über die ganze Abfunkzeit von 240 s darstellt. Sie ist jeweils aus sieben aufeinanderfolgenden Aufnahmen gewonnen. Wenn man die Lösungen Nr. 1, 2 und 4 als bekannt annahm und Nr. 3 als unbekannt aus den 3 übrigen interpolierte, ergaben sieben derartige Aufnahmen, wie sie Tabelle 1 darstellt, folgende Fehlerwerte:

-0,43%	bezogen auf den Mg-Gehalt
+1,10%	" " "
-2,50%	" " "
-2,00%	" " "
+1,20%	" " "
-0,10%	" " "
+1,70%	" " "

Der Fehler beträgt also kaum über 2%. Aber auch bei der Verwendung von Einzelaufnahmen, wobei jedesmal wieder drei in der Aufnahmezeit entsprechende als bekannt und eine als unbekannt angenommen wurden, erhielten wir befriedigende Ergebnisse. Sämtliche Analysen wurden der Reihe nach, wie sie gemacht wurden, auch ausgewertet.

¹³⁾ S. Note 8).

Tabelle 3.

Ohne zugeschaltete Selbstinduktion 275 m Wellenlänge; Kapazität 3000 cm; Dämpfungswiderstand 0; Belichtungszeit 60 s. Stromstärke im Primär 1,0 A, im Sekundär 0,6 A; Elektrodenabstand 2 mm. Geklammerte Aufnahmen sind auf derselben Kohlenoberfläche und einmal aufgebrachter Flüssigkeitsmenge (auf jeder Kohle 0,009 cm³) gemacht.

Aufnahme Nr.	nach Zeit in s	Konzentration	Ausschlagsverhältnis		Mittelwert
			$\frac{\% \text{ Cr in Fe}}{\alpha \text{ Cr } 2677 \text{ Å}}$	$\frac{\% \text{ Fe } 2667 \text{ Å}}{\alpha \text{ Fe } 2667 \text{ Å}}$	
1	140	0,67	5,23	5,31	
2	210	0,67	5,38		
3	140	0,67	5,03	5,07	
4	210	0,67	5,12		
5	140	0,67	5,32	5,37	
6	210	0,67	5,42		
7	140	0,67	5,35	5,38	
8	210	0,67	5,42		
9	140	0,91	4,05	4,11	
10	210	0,91	4,18		
11	140	0,91	4,07	4,07	
12	210	0,91	4,08		
13	140	0,91	4,06	4,04	
14	210	0,91	4,01		
15	140	1,022	3,65	3,67	
16	210	1,022	3,70		
17	140	1,022	3,67	3,70	
18	210	1,022	3,74		
19	140	1,022	3,73	3,67	
20	210	1,022	3,62		
21	140	1,022	3,53	3,55	
22	210	1,022	3,57		
23	140	1,14	3,18	3,17	
24	210	1,14	3,16		
25	140	1,14	3,21	3,22	
26	210	1,14	3,23		
27	140	1,14	3,27	3,32	
28	210	1,14	3,38		
29	140	1,14	3,38	3,37	
30	210	1,14	3,36		

Aufnahme Nr.	nach Zeit in s	Konzentration	Ausschlagsverhältnis		Mittelwert
			$\frac{\% \text{ Al in Fe}}{\alpha \text{ Al } 2816 \text{ Å}}$	$\frac{\% \text{ Fe } 2813 \text{ Å}}{\alpha \text{ Fe } 2813 \text{ Å}}$	
1	140	1	2,35		2,32
2	210	1	2,29		
3	140	1	2,34		2,30
4	210	1	2,26		
5	140	2	1,95		1,97
6	210	2	1,99		
7	140	2	2,01		1,97
8	210	2	1,92		
9	140	2	1,91		1,94
10	210	2	1,96		
11	140	2	1,89		1,88
12	210	2	1,87		
13	140	3	1,62		1,64
14	210	3	1,66		
15	140	3	1,63		1,62
16	210	3	1,62		
17	140	4	1,42		1,43
18	210	4	1,43		
19	140	4	1,42		1,41
20	210	4	1,41		
21	140	4	1,41		1,43
22	210	4	1,46		
23	140	4	1,39		1,39
24	210	4	1,38		
25	140	5	1,21		1,22
26	210	5	1,24		
27	140	5	1,23		1,24
28	210	5	1,25		1,24

Die Fehlerverteilung bei 45 Einzelanalysen ergibt die folgende Tabelle:

Einen Fehler zwischen	$\pm 8\%$	und	$\pm \infty$	ergaben	0 Analysen
" "	$\pm 7\%$	"	$\pm 8\%$	"	4 "
" "	$\pm 6\%$	"	$\pm 7\%$	"	4 "
" "	$\pm 5\%$	"	$\pm 6\%$	"	3 "
" "	$\pm 4\%$	"	$\pm 5\%$	"	9 "
" "	$\pm 3\%$	"	$\pm 4\%$	"	5 "
" "	$\pm 2\%$	"	$\pm 3\%$	"	6 "
" "	$\pm 1\%$	"	$\pm 2\%$	"	7 "
" "	0%	"	$\pm 1\%$	"	8 "

In Tabelle 2 sind jeweils 2 Aufnahmen hintereinander mit etwa 60 s Belichtungszeit gemacht, wobei die erste nach 140 s Vorfunkzeit, die zweite nach 210 s begonnen wurde. Dann wurden Lösung und Kohle gewechselt. Aus den Zahlen ist ersichtlich, daß hierdurch die Reproduzierbarkeit nicht leidet (Höchstfehler bei 4 Aufnahmen $\pm 2,4\%$, mittlerer Fehler $-0,4\%$ für 1,02% Cr in Fe).

Tabelle 3 bringt ein Beispiel mit höheren Prozentsätzen Al in Fe nach demselben Verfahren. Wie auch sonst bei der Emissionsspektralanalyse erlauben die höheren Prozentsätze nicht mehr die gleiche Genauigkeit wie eine chemische Analyse.

Tabelle 4 zeigt ferner, daß das Ausschlagsverhältnis stark von der Menge der aufgebrachten Lösung abhängig

Aufnahme Nr.	Belichtungszeit s	Lösung % Cr in Fe	Flüssigkeits- menge cm ³	$\frac{\text{a} \text{Cr} 2677 \text{ Å}}{\text{a} \text{Fe} 2667 \text{ Å}}$
				$\frac{\text{a} \text{Cr} 2677 \text{ Å}}{\text{a} \text{Fe} 2667 \text{ Å}}$
1	60	0,7	0,009	2,340
2	60	0,7	2 × 0,009	1,816
3	60	0,812	0,009	2,040
4	60	0,812	2 × 0,009	1,596
5	60	0,925	0,009	1,830
6	60	0,935	2 × 0,009	1,398
7	60	1,15	0,009	1,418
8	60	1,15	2 × 0,009	1,037

Einige verbrennungskinetische Vorlesungsversuche.

Von Prof. Dr. K. CLUSIUS u. Dr. H. GUTSCHMIDT.
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München.

(Eingeg. 22. Juni 1936.)

Die reaktionskinetischen Forschungen des letzten Jahrzehnts haben gezeigt, daß die Oxydation organischer Moleküle nach einem Kettenmechanismus erfolgt. Dieses Ergebnis hat größte Beachtung nicht nur in der Wissenschaft, sondern auch bei der Praxis gefunden, da die Verbrennungsvorgänge in unseren Motoren damit als Kettenreaktionen erkannt worden sind. Es gibt wohl keine Vorlesung über Reaktionskinetik und es wird kaum ein Vortrag über Verbrennungserscheinungen gehalten, bei denen nicht auf die allgemeine Bedeutung dieser rein wissenschaftlichen Erkenntnisse hingewiesen wird¹⁾.

Die hauptsächlichen charakteristischen Merkmale dieser organischen Kettenreaktionen sind folgende:

1. die Oxydation der Substanz wird in auffälliger Weise durch Sauerstoff gehemmt, durch einen Überschuß des Kohlenwasserstoffs dagegen gefördert;

2. die Oxydation wird durch bestimmte Stoffe, die Antiklopfmittel oder „chemischen Bremsen“ (z. B. Kisenpentacarbonyl, Selentetraäthyl), gehemmt, da die Reaktionsketten durch die Oxydationsprodukte dieser Mittel abgebrochen werden;

3. die Oxydation wird durch andere Stoffe, die Katalysatoren oder besser gesagt „Promotoren“, erleichtert, da durch sie neue Ketten gestartet werden.

Versuchsanordnung.

Zur einfachen Demonstration dieser Verhältnisse ist vorzüglich eine Anordnung zur Flammpunktsbestimmung verwendbar, die in der vorliegenden Form zuerst von

ist, jedoch tritt, wie man beim Auftragen der Werte feststellen kann, keine Veränderung der Neigung der Kurve und damit der Empfindlichkeit ein.

Beim Abfunken von metallischen Aluminiumelektroden treten bekanntlich neben den Al I-Linien auch solche von Al II und Al III stark auf. Auf der Kohle erscheinen fast nur Al I-Linien. Ähnlich verhält es sich bei anderen Elementen. Aus diesem Grunde, dessen Ursache an anderer Stelle noch näher behandelt werden wird, ist bei der neuen Methode das Heraussuchen von invarianten Linienpaaren nach unseren Erfahrungen i. allg. nicht notwendig. Dies bedeutet zusammen mit der leichten Herstellbarkeit von Standardlösungen bei der Neuausarbeitung von Analysen einen nicht zu unterschätzenden Vorteil.

Zusammenfassend kann man sagen, die neue Methode erreicht und übertrifft in ihrer Genauigkeit die bekannten quantitativen Verfahren. Sie benötigt nur Bruchteile eines Kubikzentimeters an Lösung. Die Herstellung von Standardlösungen ist weder schwierig noch zeitraubend. Die Auswahl der verwendeten Spektrallinien kann ohne besondere Vorarbeiten vorgenommen werden. Beschränkt ist die Methode durch die Bedingung, daß die Elemente, deren Spektrallinien man vergleichen will, auch gleichzeitig in der Lösung vorhanden sein müssen. Ob hierzu auch kolloidale Lösungen brauchbar sind (Si in Fe) sollen weitere Versuche klarstellen.

Zum Schlusse möchten wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft Berlin und dem Bund der Freunde der Technischen Hochschule München für die Bereitstellung von Mitteln und Herrn Dr.-Ing. A. Schöntag für mehrfache Hilfe bestens danken.

[A. 67.]

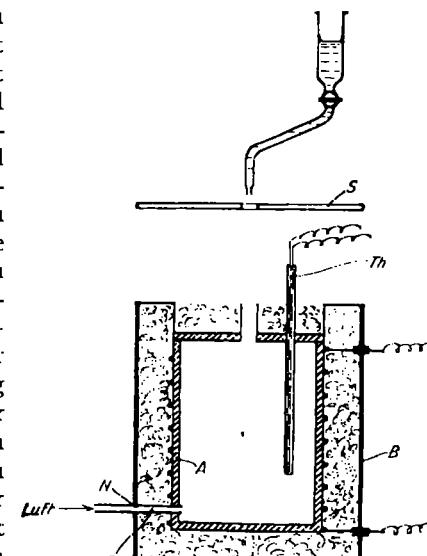


Abb. 1. Ofen zur Bestimmung der Entflammungstemperatur nach Egerton.

¹⁾ Vgl. hierzu die Vorträge auf der diesjährigen Bunsentagung. Hauptthema: „Verbrennungsvorgänge und Explosionen in der Gasphase“. Bericht in dieser Ztschr. 49, 37 u. ff. [1936].

²⁾ Egerton und Gates, J. Inst. Petr. Techn. 13, 244 (1927); s. a. Egerton, Weekly Evening Meeting of May 25th 1928 of the Royal Institution of Great Britain.