

Als obere Grenze kann ein Wert von 8 kcal angegeben werden. Es ist aber anzunehmen, daß die Reaktionen erheblich schneller verlaufen, als diesem Wert entspricht, und daß ihre Aktivierungsenergien nicht sehr von Null verschieden sein werden.

Reaktionen der Halogene bei gleichzeitiger Anwesenheit ungesättigter und gesättigter Verbindungen.

Belichtet man bei Anwesenheit von Halogenen ein Gemisch gesättigter und ungesättigter Verbindungen derart, daß sowohl Additions- als auch Substitutionsreaktionen auftreten können, so wird man i. allg. damit rechnen können, daß die Additionsreaktion die schnellere ist. Ein Olefin z. B. wird in einem solchen Falle bereits nahezu vollständig in die entsprechende gesättigte Halogenverbindung übergeführt sein, bevor eine Substitution von H-Atomen durch Hal-Atome in größerem Maße stattgefunden haben wird. In den in dieser Arbeit angegebenen Beispielen war z. B. nach vollständigem Ablauf der Reaktionen 14, 15, 16, 18, 20, 21 (Tab. 1) noch keinerlei Substitutionsreaktion festzustellen.

Dies ist offenbar dadurch bedingt, daß die Anlagerung von Halogenatomen an Mehrfachbindungen mit einer erheblich geringeren Aktivierungsenergie verläuft als die entsprechende Elementarreaktion: $RH + Hal = R + HHal$. Dieser Unterschied

in der Aktivierungsenergie hat zur Folge, daß, falls die übrigen Teilreaktionen des gesamten Kettenmechanismus gleich schnell verlaufen, die eine Gesamtreaktion praktisch beendet sein kann, bevor die andere in meßbarem Maße vonstatten gegangen ist. Dies bedeutet aber zunächst noch keineswegs, daß die eine (z. B. Substitution) durch die andere (Additionsreaktion) gehemmt wird. Eine Hemmung liegt erst dann vor, wenn durch die zusätzliche Anwesenheit der anderen Substanz auch der Kettenabbruch beschleunigt wird. Wenn z. B. durch das Beimischen eines Olefins zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff der Kettenabbruch bei der Halogenierung beschleunigt wird, etwa durch das Auftreten einer weiteren kettenabbrechenden Reaktion, dann wird die Halogenierung des gesättigten Kohlenwasserstoffs durch das Olefin gehemmt. Solche Fälle sind durchaus denkbar. Ist z. B. bei der einen Reaktion (gesättigter Kohlenwasserstoff) der Kettenabbruch durch Diffusion der Halogenatome an die Wand bzw. durch deren Rekombination im Dreierstoß bedingt und bei der anderen (Olefin) durch bimolekulare Reaktion der Radikale, so dürfte, da die letztere Reaktion i. allg. sehr viel schneller verlaufen wird als die erstere, in diesem Falle durch die Anwesenheit des Olefins eine Hemmung der Chlorierung des gesättigten Kohlenwasserstoffs bedingt sein. *Eingeg. am 3. Juli 1940. [A. 76.]*

Über die Bestimmung der Porengröße von porösen Stoffen, insbesondere nach dem Gasdurchströmungsverfahren von H. Adzumi*)

Von Dipl.-Ing. G. LOCHMANN, Anorganisches Institut der T. H. Berlin

An einem porösen Stoff ausgeführte Bestimmungen der Dichte, des Raumgewichtes und des Aufnahmevermögens für Flüssigkeiten erlauben die Berechnung des Porenvolumens und dessen Trennung in offene und geschlossene Poren, was J. A. Lavergne¹⁾ besonders eingehend darlegt. Wenn poröse Stoffe unter kaltem Wasser gelagert werden, so zeigt die Geschwindigkeit, mit der das Wasser allmählich die in den Poren anfangs vorhandene Luft ersetzt, Unterschiede auch bei Stoffen, die im Porenvolumen übereinstimmen; genauere Rückschlüsse auf verschiedene Bauarten des Porengefüges können hieraus jedoch nicht gezogen werden. G. Graue u. N. Riehl²⁾ verwandten bei der Dichtebestimmung als Pyknometerfüllung emanationshaltige Luft statt der sonst üblichen Flüssigkeiten und wiesen so an Zinksulfid nach, daß es im undeutlich kristallisierten Zustand feinere Klüfte enthält als sie bisher bekannt waren, bis zur Größe von Gitterstörungen herab.

Bei allen Meßverfahren für lineare Abmessungen der Poren bestimmt man nicht die meist sehr vielfältige wahre Form und Anordnung des Porengefüges; man wählt vielmehr ein Modell eines porösen Stoffes aus, das durch wenige Maßangaben beschrieben werden kann, z. B. denkt man sich, wie es H. Adzumi³⁾ tat, eine Platte n mal pro Quadratzentimeter senkrecht durchbohrt. Diese Porenzahl pro Quadratmeter, die Plattenfläche f, der Radius r der Bohrungen und die Länge l der Bohrungen (d. i. die Plattenstärke) genügen zur Beschreibung des Modells. Als dann besteht das Messen der Porengröße in folgendem: Man untersucht, welche Abmessungen das Modell besitzen muß, damit es sich bei dem jeweils benutzten Meßverfahren ebenso verhält wie der zu untersuchende poröse Stoff. Wenn die wahre Form und Anordnung der Poren anders ist als am Modell, so werden verschiedene Meßverfahren nicht immer übereinstimmende Abmessungen des Modells liefern können. Solche vergleichenden Messungen nach verschiedenen Verfahren sind, meist unter Darlegung der Störungsmöglichkeiten und Anwendungsgrenzen u. a. veröffentlicht worden von F. E. Bartell u. H. J. Osterhof⁴⁾, G. Jander u. J. Zakowski⁵⁾, P. H. Prausnitz⁶⁾, P. Haller⁷⁾ und jüngst von H. Witzmann⁸⁾, wo auch kompliziertere Modelle, wie sie besonders von E. Manegold⁹⁾ ersonnen worden sind, genannt werden. In diesen Arbeiten werden folgende Meßverfahren für Porenradien angeführt:

1. Man filtriert disperse Systeme bekannter Teilchengröße, z. B. Goldsol oder die neuerdings von H. Friess⁹⁾ benutzten isodispersen Aerosole von Titandioxyd.

2. Man mißt den Dampfdruck einer flüchtigen Flüssigkeit, die in dem porösen Stoff durch Capillarkondensation zurückgehalten wird. Die Entscheidung, ob Capillarkondensation oder molekulare Adsorptionskräfte das Zurückhalten verursachen, ist nicht immer leicht zu treffen; vgl. hierzu Messungen an porösen Kohlearten von W. Lemcke u. U. Hofmann¹⁰⁾.

3. Das Blasendruckverfahren: Man mißt den Gasdruck, der das capillare Aufsteigen einer Flüssigkeit von bekannter Oberflächenspannung eben zu verhindern vermag und aus dem benetzten Ende der Capillare eine halbkugelförmige Gasblase hervortreten lassen kann; hat der Gasdruck die Halbkugelform erzeugt, so vermag er auch die Blase weiter zu vergrößern bis zum Abreißen und Sichtbarwerden.

4. Man mißt die Steiggeschwindigkeit von capillar aufsteigenden Flüssigkeiten: Die Oberflächenspannung am Oberende der steigenden Flüssigkeitssäule liefert die bewegungserzeugende Kraft in der Steigrichtung. Entgegengesetzt gleich bildet sich eine Reibungskraft aus, die sich im jeweils mit Flüssigkeit erfüllten Teil der Pore (etwa von Rohrform) der Flüssigkeitsströmung darbietet und nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille mit der jeweils herrschenden Steiggeschwindigkeit verknüpft ist.

5. Man mißt die Geschwindigkeit, mit der eine Flüssigkeit bekannter Zähigkeit η durch den porösen Stoff hindurchgepreßt werden kann. An dem oben beschriebenen, von Adzumi benutzten Modell würde das Anlegen eines Druckes p_1 an die eine Plattenseite und eines kleineren Druckes p_2 an die andere Seite bewirken, daß in der Zeit t durch die n · f Poren des Modells folgendes Flüssigkeitsvolumen V durchgepreßt wird:

$$V = t \cdot (p_1 - p_2) \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{r^4}{l} \cdot n \cdot f \quad (1)$$

(Gesetz von Hagen-Poiseuille). Der Zahlenfaktor $\frac{\pi}{8}$ gilt, wenn alle

Größen in cgs-Einheiten gemessen werden, also η in Poisen und die Drucke in dyn/cm². Gleichgültig, ob man die Messung des Durchflußvolumens bei verschiedenen Druckdifferenzen oder nur einmal ausführt, erhält man nur eine Gleichung für die vier Modellabmessungen r, l, n, f. Unter der Voraussetzung, daß man einen wie das Modell gebauten porösen Stoff untersucht, kann man l und f an der Untersuchungsplatte ausmessen, die Porenzahl n [cm⁻²] durch den Porenradius und das gesondert meßbare Gesamtporenvolumen ausdrücken und endlich r als einzige noch unbekannte Größe errechnen.

6. Man mißt die Geschwindigkeit, mit der ein bestimmtes Gas durch den porösen Stoff hindurchgepreßt werden kann. Im laminaren Strömungszustand gilt die für Flüssigkeiten benutzte Gl. (1) auch für Gasmenigen, die durch das beschriebene Modell hindurchtreten, n. zw. zahlenmäßig genau, sofern das durchgetretene Gasvolumen V

*) Vorgetragen im Colloquium des Anorgan. Instituts der T. H. Berlin am 13. März 1940.

¹⁾ Rev. Matér. Construct. Trav. publ. 1937, 1 B—4 B, 17 B—21 B. Ref. Chem. Ztbl. 1937 I, 4412.

²⁾ Bull. chem. Soc. Japan 12, 304 [1937].

³⁾ Naturwiss. 25, 428 [1937].

⁴⁾ J. phys. Chem. 32, 1553 [1928].

⁵⁾ Membranfilter, Oella- und Ultrafilter, Leipzig 1929.

⁶⁾ Glas- und keramische Filter, Leipzig 1933.

⁷⁾ Diskussionsbericht 111 der Eidgen. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Zürich 1937.

⁸⁾ Chem. Fabrik 12, 345 [1939].

⁹⁾ Gasmaske 10, 29 [1938]

¹⁰⁾ Diese Ztschr. 47, 37 [1934].

bei dem Mittelwert p der an den Rohrenden herrschenden Drucke p_1 und p_2 gemessen wird.

$$p = \frac{p_1 + p_2}{2} \quad (2)$$

Will man das Volumen bei dem willkürlich festzusetzenden Druck P messen, so ergibt die Unrechnung:

$$V_L = t \cdot (p_1 - p_2) \cdot \frac{p}{P} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{\pi}{8} \cdot \frac{r^4}{l} \cdot n \cdot f \quad (3)$$

Diese Gleichung leistet für die Bestimmung von Porenradien nicht mehr und nicht weniger als die für den Flüssigkeitsdurchtritt benutzte Gl. (1): Der Radius ergibt sich aus Gasdurchlässigkeitsmessungen und aus der Annahme eines Modells von bekannter Durchströmbarkeit noch nicht, man muß vielmehr außerdem das Porenvolumen messen und für das Modell noch annehmen, wie das Porenvolumen von Porenzahl und Porenradius abhängt.

Hier bringt das Meßverfahren von H. Adzumi³⁾ einen Fortschritt: Es liefert, wenn man wieder ein Modell von bekannter Durchströmbarkeit annimmt, den Porenradius und die Porenzahl allein aus Gasdurchlässigkeitsmessungen an einer porösen Platte von bekannten Abmessungen; bei nicht genau feststellbaren Abmessungen ist das Verfahren ebenfalls anwendbar und liefert dann wenigstens den Porenradius. Es beruht auf der Tatsache, daß eine Gasströmung durch poröse Stoffe nicht immer nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz (3) verläuft, sondern daß die Verknüpfung von Durchflußvolumen und Druck anders dargestellt werden muß, was von J. Sameshima¹¹⁾ entdeckt wurde. Diese Arbeit ist im Schrifttum unbeachtet geblieben, bis H. Adzumi nach Strömungsmessungen an Gasen bei hohen, niedrigen und mittleren Drucken^{12,13,14)} die Erscheinungen deuten und der Porenmessung nutzbar machen konnte⁹⁾. Das Verfahren wird im folgenden wiedergegeben, wobei die Darstellung in Kleinigkeiten vom Original abweicht, um einfach zu bleiben.

Grundlagen des Verfahrens.

Das Gesetz von Hagen-Poiseuille (3) gilt nur, wenn die freie Weglänge der Gasmoleküle gegen den Porenradius so klein ist, daß sich die laminare Strömung ausbilden kann. Ist umgekehrt der Porenradius klein gegen die freie Weglänge, sei es, weil die Poren eng sind oder weil der Gasdruck niedrig ist, so bildet sich die „molekulare Strömung“ aus; Gl. (3) würde alsdann zu niedrige Werte für das übergeströmte Gasvolumen errechnen lassen und ist durch die Formel von M. Knudsen¹⁵⁾ zu ersetzen. Diese lautet für die $n \cdot f$ zylinderförmigen Poren der Modellplatte:

$$V_M = t \cdot (p_1 - p_2) \cdot \frac{1}{P} \cdot \sqrt{\frac{RT}{M}} \cdot \frac{4}{3} \cdot \sqrt{2\pi} \cdot \frac{r^3}{l} \cdot n \cdot f \quad (4)$$

Hiernach ist die übergeströmte Gasmenge, wieder gemessen in Kubikzentimetern beim willkürlich festzusetzenden Druck P , wie in Gl. (3) proportional der Zeit t und der treibenden Druckdifferenz $p_1 - p_2$, jedoch ist die Abhängigkeit vom Porenradius anders, und statt der Zähigkeit wird das Gas durch das Molekulargewicht M gekennzeichnet (R = allgemeine Gaskonstante, T = absolute Temperatur). Der Zahlenfaktor gilt, wenn alle Größen in cgs-Einheiten gemessen werden.

Es sei eingeschaltet, daß C. Schäfer¹⁶⁾ für den Zahlenfaktor den Wert $\pi \sqrt{\frac{\pi}{8}}$ ableitet; dies ist das 0,59fache von

Knudsens Wert $\frac{4}{3} \cdot \sqrt{2\pi}$; dieser letztere Wert ist jedoch durch die Messungen von Knudsen und besonders durch die neueren Messungen von P. Clausing¹⁷⁾ u. W. Klose¹⁸⁾ gesichert.

Sowohl beim laminaren Strömen als auch beim molekularen Strömen sind die übertretenden Gasmengen der angewandten Druckdifferenz und der Zeit proportional. Infolgedessen hat es Sinn, statt der von Zeit und Druckdifferenz abhängenden Gasvolumina V_L und V_M diejenigen Gasvolumina K_L und K_M zu betrachten, die in der Einheit der Zeit, d. i. in 1 s, und unter der Wirkung einer bestimmten Druckdifferenz, zunächst von 1 dyn/cm², übertreten:

$$K_L = p \cdot \frac{\pi}{8\eta P} \cdot \frac{r^4 \cdot n \cdot f}{l} \quad (5)$$

$$K_M = \frac{4}{3P} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \cdot \frac{r^3 \cdot n \cdot f}{l} \quad (6)$$

Wenn alle Größen in cgs-Einheiten eingesetzt werden, haben K_L und K_M folgende Benennung:

$$\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas, gemessen beim Druck } P}{\text{s} \cdot 1 \text{ dyn/cm}^2 \text{ Druckdifferenz}} \quad (7)$$

Für das Gebiet mittlerer Drucke, wo die laminare Strömung in die molekulare Strömung übergeht, hat die Theorie noch keine Strömungsformel liefern können. Adzumi errechnet in allen Druckbereichen das unter Einheitsbedingungen überströmende Gasvolumen K aus folgender Interpolationsformel:

$$K = K_L + \gamma \cdot K_M \quad (8)$$

Hierin ist die Zahl γ so zu bestimmen, daß die Formel richtig wiedergibt, was die Messungen zeigen: Bei hohen Werten des mittleren Druckes p ist $K = K_L$ und sinkt gemäß Gl. (5) mit abnehmendem Mitteldruck diesem proportional. Bei weiter abnehmendem Mitteldruck findet man K stets merklich größer als K_L ; daher ist bei demjenigen Mitteldruck, der nach Gl. (5) K_L ebenso groß wie K_M errechnen läßt, K größer als K_M . Bei noch weiter sinkendem Mitteldruck wird K kleiner als K_M , geht durch ein Minimum und wächst dann für die niedrigsten Mitteldrucke auf den Wert K_M . Hiernach muß die Zahl γ für die niedrigsten Drucke den Wert 1 annehmen, für höhere Mitteldrucke jedoch wechselnde Werte, um das Minimum von K wiederzugeben. Adzumi entnahm für verschiedene mittlere Drucke die Werte von γ aus eigenen Strömungsmessungen: Wenn der Mitteldruck p mehr als etwa 0,1mal so groß ist wie derjenige Mitteldruck, für den K_L und K_M gleich sind, so ist γ konstant und besitzt für reine Gase Werte von 0,86 bis 0,91. Adzumi kann daher die Abhängigkeit der strömenden Gasmenge K vom mittleren Druck p für einen weiten Bereich von p darstellen durch die in p lineare Gleichung

$$K = K_L + 0,9 \cdot K_M$$

$$K = p \cdot \frac{\pi}{8\eta P} \cdot \frac{r^4 \cdot n \cdot f}{l} + 0,9 \cdot \frac{4}{3P} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \cdot \frac{r^3 \cdot n \cdot f}{l} \quad (9)$$

Zwei oder mehr Messungen von K bei verschiedenen mittleren Drucken legen den Verlauf der linearen Funktion (9) fest und damit auch die Werte des Faktors von p im ersten Glied und des von p unabhängigen zweiten Gliedes. Diese Werte hängen von einigen Konstanten ab, vor allem aber von der Porenzahl n und von verschiedenen Potenzen des Porenradius r ; man kann daher die Größen von r und n aus dem Verlauf der Größe K mit dem mittleren Druck p herleiten. Man wird diesen Verlauf graphisch darstellen und die erhaltene gerade Linie durch folgende zwei Angaben kennzeichnen:

1. Für einen bestimmten Wert p des mittleren Druckes besitzt K den Wert K_p .
2. Für $p = 0$ zeigt die gerade Linie auf den Wert K_0 .

Aus K_p und K_0 berechnen sich dann r und n wie folgt:

$$r = \left(\frac{K_p}{K_0} - 1 \right) \cdot \frac{32 \cdot \eta \cdot 0,9}{3 \cdot p \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (10)$$

$$n = K_0 \cdot \frac{1}{r^3} \cdot \frac{3 \cdot l \cdot P}{4 \cdot f \cdot 0,9} \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (11)$$

Hier sind K_p und K_0 mit der Benennung (7) einzusetzen und alle anderen Größen in cgs-Einheiten. Wählt man trockene Luft von 23° als Meßgas und mißt man

die Plattenstärke l in cm,
die durchströmte Plattenfläche f in cm²,
den durch Gl. (2) definierten mittleren Druck p in atm,

K_p und K_0 in $\frac{\text{cm}^3 \text{ Luft von 1 atm}}{\text{s} \cdot 1 \text{ atm Druckdifferenz}}$,

so lauten die Endformeln:

$$r = \left(\frac{K_p}{K_0} - 1 \right) \cdot \frac{1}{p} \cdot 4,02 \cdot 10^{-6} [\text{cm}] \quad (12)$$

$$n = K_0 \cdot \frac{1}{r^3} \cdot \frac{l}{f} \cdot 1,14 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^{-2}] \quad (13)$$

Das Nichtauftreten von l und f im Ausdruck für r zeigt, daß man r auch aus Strömungsmessungen an ungleichmäßig dicken Platten von nicht genau festgestellter äußerer Form errechnen kann; Versuche z. B. mit einzelnen Aktivkohlekörnchen erscheinen hiernach aussichtsreich.

¹¹⁾ Bull. chem. Soc. Japan 1, 5 [1926]. ¹²⁾ Ebenda 12, 199 [1937].
¹³⁾ Ebenda 8, 285. ¹⁴⁾ Ebenda 8, 292. ¹⁵⁾ Ann. Physik [41] 28, 75 [1906].
¹⁶⁾ Einführung in die theoretische Physik, Bd. II, 444, Berlin und Leipzig 1929.
¹⁷⁾ Ann. Physik [5] 7, 569 [1930]. ¹⁸⁾ Ebenda [5] 11, 73 [1931].

Anwendungsgrenzen des Verfahrens.

Die Gültigkeit der grundlegenden Gleichung (9) mit dem konstanten Wert von $\gamma = 0,9$ ist von *Adzumi* an einer bestimmten Meßcapillare mit Wasserstoff und sechs organischen Gasen und Dämpfen durch Messungen erwiesen worden, u. zw. für mittlere Drücke vom 0,1fachen bis zum 2- oder 3fachen desjenigen Druckes p' , bei dem an der benutzten Capillare K_L und K_M nach Gl. (5) und (6) gleich werden. (Die Angabe, wieviel mal größer ein bestimmter Versuchsdruck gewesen sei als jener ausgezeichnete Druck p' , kennzeichnet die Versuchsbedingungen nicht anders als die Angabe, wieviel mal größer der Capillarradius gewesen sei als die freie Weglänge beim Versuchsdruck; die beiden Faktoren sind proportional und durch eine reine Zahl ineinander umzurechnen, unabhängig von der Art des Meßgases.) Bei niedrigen Werten des Mitteldruckes p kann Gl. (9) nicht mehr benutzt werden, da alsdann γ veränderlich sein muß, um das Minimum der K-p-Kurve darzustellen. Die Lage solcher Minima ist für verschiedene Gase und für verschiedene Rohrradien r gemessen worden: Von *Knudsen* für H_2 , O_2 , CO_2 bei $r = 3,3 \cdot 10^{-3}$ und $1,4 \cdot 10^{-2}$ cm, von *Adzumi* für H_2 , C_2H_2 und Propylen bei $r = 1,2 \cdot 10^{-2}$ cm, von *W. Klose*¹⁸⁾ für N_2 bei $r = 0,1$, $0,2$ und $0,35$ cm und für Luft¹⁹⁾ bei $r = 0,7$ cm, endlich von *H. Ebert*²⁰⁾ für Luft bei $r = 1,1$ cm. Mit Ausnahme dieser letzten Angabe für ein besonders weites Rohr und dementsprechend hohes Vakuum lassen sich alle Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen: Das Minimum von K wird beobachtet, wenn der Mitteldruck p etwa $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{40}$ desjenigen Druckes p' beträgt, bei dem K_L und K_M nach Gl. (5) und (6) gleich groß errechnet werden. Für größere Mitteldrucke über $0,1 p'$ fand *Adzumi* an einer bestimmten Capillare die Konstanz von γ . Die Vermutung liegt nahe, daß diese Kennzeichnung des Beginns der Konstanz von γ für alle möglichen Werte des Rohrradius gilt, da ja auch die Lage des Minimums der K-p-Kurve über einen großen Bereich der Rohrradien ähnlich zu kennzeichnen ist. Obwohl also bei feinporigen Stoffen mit 10^{-4} bis 10^{-5} cm Capillarradius bisher weder das Konstantwerden von γ noch das Auftreten eines Minimums von K durch Messungen bewiesen wurde, darf man den niedrigsten Mitteldruck, bei dem noch ein Punkt des linearen Teiles der K-p-Kurve erwartet werden kann, für beliebigen Radius r wohl ansetzen zu

$$0,1 p' = 0,1 \cdot \frac{32\eta}{3\pi r} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad [\text{cgs}] \quad (14)$$

$$= 4,5 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{r} \text{ atm für Luft,}$$

falls r in Zentimetern eingesetzt wird.

Bei Strömungsmessungen an Capillaren von 10^{-4} bis 10^{-5} cm Radius sollte hiernach an keiner Stelle der Capillare der Druck unter 0,05 bis 0,5 atm sinken, und man darf nicht bei noch niedrigeren Drücken gemessene Werte von K beim Extrapolieren auf K_0 berücksichtigen oder gar als K_0 ansehen, denn unter K_0 ist der aus dem linearen Teil der K-p-Kurve für $p = 0$ extrapolierte Wert von K verstanden und nicht der bei äußerst niedrigen Drücken wirklich gültige Wert von K; dieser letztere ist größer als K_0 , u. zw. um 10 bis 13% bei reinen Gasen und bis über 50% bei Gasmischungen. Auch die Zuordnung eines gemessenen Wertes K_p zu dem nach Gl. (2) berechneten Mitteldruck p ist nur dann richtig, wenn über die ganze Länge der Meßcapillare die für konstantes γ gültige Druckverteilung ausgebildet war.

Nach höheren Drücken hin bewies *Adzumi* die Konstanz von γ durch ausführlich wiedergegebene Messungen bis zum 0,5- bis 2,7fachen des Druckes p' ; er verweist dann auf eine Betrachtung von *Knudsen*, wonach die Konstanz von γ auch für die höchsten Mitteldrucke p gelten muß, bei denen der Wert von γ in der Summe (8) neben dem mit p anwachsenden Glied K_L überhaupt noch von Einfluß ist. Die Betrachtung ergibt gleichzeitig, daß der druckunabhängige Endwert von γ für alle Capillarradien derselbe sein muß:

Nach einer Formel, die auf *Helmholtz* u. *O. E. Meyer* zurückgeht, kann man die von der *Hagen-Poiseuilleschen* Gleichung (5) bei niedrigen Drücken zu klein gelieferten Werte von K dadurch zur beobachteten Größe aufhohen, daß man die rechte Seite von Gl. (5) mit dem „Gleitungsfaktor“ $\left(1 + \frac{4\zeta}{r}\right)$

multipliziert. Hierin ist der Gleitungskoeffizient ζ von der Größenordnung der freien Weglänge und wie diese dem Druck umgekehrt proportional. Die so vervollständigte Gl. (5) stellt in ihrem Gültigkeitsbereich K als lineare Funktion von p dar. Wenn *Adzumi*s Funktion (8) denselben Sachverhalt darstellen soll, so darf darin γ nicht von p abhängen, nur dann ist auch diese Funktion linear in p . In beiden linearen Funktionen ist der Faktor von p gleich, also müssen es auch die nicht von p abhängigen Glieder sein. Führt man diese Gleichsetzung aus, und benutzt für das Verhältnis von η zur freien Weglänge den von der Gastheorie gelieferten Wert, so folgt für γ eine reine Zahl in der Nähe von Eins, unabhängig vom Druck und vom Radius. Der genaue Wert von γ kann so nicht errechnet werden, da die Theorie keine strenge Beziehung zwischen dem Gleitungskoeffizienten und der freien Weglänge geliefert hat; auch die älteren Messungen von Gleitungskoeffizienten²¹⁾ kann man nicht heranziehen, da sie nicht genau genug einem bestimmten Beobachtungsdruck zuzuordnen sind.

An der Konstanz von γ bei höheren Drücken könnte man Zweifel hegen nur für einige organische Dämpfe wie Pentan und Tetrachlorkohlenstoff; hier stellten *W. M. Bleakney*²²⁾ u. *R. K. Day*²³⁾ Zähigkeitsmessungen nach der Methode der rotierenden Zylinder an und fanden die Zähigkeit η mit abnehmendem Gasdruck etwas steigend, während ein konstanter positiver Wert von γ durch ein Fallen von η in der reinen Laminarströmungsgleichung (5) wiedergegeben werden müßte. Bei niedrigem Gasdruck in der Nähe des Minimums der K-p-Kurve fand *Adzumi* bei Tetrachlorkohlenstoff keine Abweichungen vom normalen Verhalten.

Der konstante Wert von γ bei höheren Drücken ist 0,9 nur bei reinen Gasen; bei Gasmischungen fand *Adzumi* für die konstanten Werte der sinngemäß definierten Größe γ Werte um 0,9 nur bei ähnlich gebauten Molekülen der Mischungsbestandteile und führt als Beispiel Chloroform mit Tetrachlorkohlenstoff an. Bei unähnlich gebauten Molekülen gilt dagegen die Regel, daß γ kleiner ist, z. B. gleich 0,66 bei Wasserstoff mit Propylen. — Vielleicht sind die Ursachen für dieses auffallende Verhalten verwandt mit den Ursachen für das auffallende Abweichen auch vom *Daltonschen* Gesetz der Addierbarkeit der Partialdrucke, was gerade bei Mischungen aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen so stark werden kann, daß es in der gewöhnlichen Gasanalyse zu Korrekturen nötigt, worauf *L. Horstmann* u. *C. Scheffer*²⁴⁾ hinwiesen; auch hier sind die einschlägigen Formeln nicht restlos von der Theorie begründet worden. — Wenn man das Porenmeßverfahren mit Luft ausführt, dürfte man nach der *Adzumis*chen Regel den Wert $\gamma = 0,9$ wie für ein einfaches Gas anwenden; gemessen ist dieser Wert allerdings bisher nicht, und aus den mit Luft ausgeführten Strömungsmessungen von *Klose*¹⁸⁾ und *Ebert*²⁰⁾ kann man γ nicht errechnen, teils weil die Messungen sich nicht weit genug vom Minimum der K-p-Kurve entfernen, teils weil für $p \rightarrow 0$ nicht der von *Knudsen*s Formel (6) geforderte Wert von K gefunden wird. Diese letztere Schwierigkeit hatte *Adzumi* nicht, weil er bei seinen grundlegenden Messungen von γ den Capillarradius anscheinend nicht durch Auswägen mit Quecksilber bestimmte, sondern aus der rein molekularen Strömung von Gasen mit bekanntem Molekulargewicht errechnete.

Eine Entmischung der Luft durch molekulares Strömen wie bei dem bekannten Isotopentrennverfahren von *G. Hertz* ist bei der Ausführung des Porenmeßverfahrens nicht zu befürchten; *Adzumi* wies an der Mischung von Wasserstoff mit Acetylen nach, daß die Entmischung unmerklich wird, sobald man den Druck bis zum Konstantwerden von γ steigert. — Es wäre interessant, die *Adzumis*chen Messungen, die sich auf die Umgebung des Minimums der K-p-Kurve von Gemischen beziehen, zu wiederholen und hierfür ein Verfahren mit stationärer Gasströmung zu benutzen; *Adzumi* verwandte das unten geschilderte Aspirationsverfahren, wo die Entmischung des zu einer gewissen Zeit bereits durch die Capillare getretenen Gases auf den weiteren Verlauf der Strömung wohl einwirken kann.

Zusammenfassend kann man die Konstanz von γ bei höheren Drücken als gesichert ansehen und dementsprechend die beim Porenmesen neben K_0 erforderliche Größe K_p bei

¹⁸⁾ Physik. Z. 31, 505 [1930].

²⁰⁾ Ebenda 33, 149 [1932].

²¹⁾ Vgl. die Literaturübersicht in *Winkelmanns* Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. 1,2 S. 1400 [1908].

²²⁾ Physics 3, 123 [1932].

²³⁾ Physic. Rev. [2] 40, 281 [1932].

²⁴⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 51, 143 [1932].

beliebig hohem Mitteldruck feststellen. Man wird den Mitteldruck so hoch wählen, daß K_p wenigstens 1,5mal so groß wird wie K_0 oder noch größer; wollte man sich mit kleinerem K_p begnügen, so würden Meßfehler von K_p und K_0 eine große Unsicherheit des Faktors $\left(\frac{K_p}{K_0} - 1\right)$ erzeugen, der in Gl. (12) den Porenradius bestimmt.

Meßeinrichtungen für die Gasströmungsgeschwindigkeit.

Adzumi hat für seine Messungen an porösen Stoffen anscheinend dieselbe Einrichtung benutzt wie *Sameshima*:

An einem senkrecht gestellten Kugelrohr ist das Volumen der Kugel zwischen zwei Halsmarken zu 70 cm³ gemessen. Das Kugelrohr wird von unten her aus einer Niveaubirne mit Quecksilber gefüllt, und die beim Füllen verdrängte Luft durchströmt die Untersuchungsplatte. Sie wird auf ein Ende eines Rohres aufgekittet, und man setzt dieses Rohr mit der Platte voran in den weiten oberen Hals des Kugelrohres mit einem Stopfen dicht ein; das Ganze befindet sich in einem Wasserthermostaten. Beim Steiglassen des Quecksilbers im Kugelrohr muß man durch Anheben der Niveaubirne für einen gleichbleibenden Druck vor der Untersuchungsplatte sorgen, dort ist daher ein Manometerrohr seitlich angesetzt. Man bestimmt die Zeit, in der das Quecksilber das Volumen zwischen den Halsmarken anfüllt, in der also 70 cm³ Luft durch die Platte strömen, gemessen bei der Summe von Atmosphärendruck und dem abgelesenen Überdruck. Die treibende Druckdifferenz bei der Strömung berechnet sich aus ebendiesem Druck und aus dem Druck auf der Plattenrückseite.

Hier hielt *Sameshima* ein Vakuum aufrecht und konnte deshalb mit handlichen Quecksilbersäulen bis zu 2,5 atm Druckdifferenz erzeugen. Nach dem bei Gl. (14) dargelegten wird man jedoch volles Vakuum vermeiden, wenn die Strömungsmessungen zur Porengrößenbestimmung dienen sollen; ein bedeutender Fehler kann allerdings nicht auftreten, denn γ ändert sich bei niedrigen Drucken nur zwischen 0,9 und 1, außerdem kann der bei niedrigem Druck durchströmte Teil der Porenlänge nicht groß sein gegen die gesamte Porenlänge. Vom Niederdruckende der Capillare zum Hochdruckende hin steigt nämlich der Druck in der Capillare zunächst stärker als linear, ähnlich wie bei einer rein laminaren Gasströmung; geradlinigen Druckanstieg über der Rohrlänge hätte man nur bei rein molekularer Strömung.

Bei dem geschilderten Verfahren kann man den Mitteldruck p nur dadurch erhöhen, daß man die treibende Druckdifferenz erhöht. Will man von dieser Verkettung unabhängig sein, so wird man das sog. Aspirationsverfahren anwenden, mit dem *Knudsen* und *Adzumi* ihre Messungen an Glascapillaren ausführten:

Zwei Glaskolben, jeder mit einem Manometer und absperrbaren Gaszuführungen versehen, sind durch die Capillare verbunden; man kann diese Verbindung an einem eingeschalteten U-Rohr unterbrechen, wenn man es von unten her mit Quecksilber versperren. Die beiden Kolben werden mit dem Meßgas so weit gefüllt, daß sich die gewünschte Druckdifferenz ergibt, und dann läßt man eine gemessene Zeit lang die Drucke sich durch die Capillare hindurch ausgleichen, etwa so lange, daß die Druckdifferenz bis auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ des Anfangswertes sinkt.

Bei diesem Verfahren ist also die treibende Druckdifferenz mit der Zeit veränderlich. Soll der mittlere Druck p trotzdem unveränderlich sein, so muß man die beiden Kolbenvolumina gleichmachen, eine wichtige Bedingung, auf die *H. Eger*²⁵⁾ hingewiesen hat. Bezeichnet man die vor und hinter der Capillare beim Versuchsbeginn herrschenden Drucke mit p_1

und p_2 , die nach der Versuchsdauer τ ausgebildeten Drucke mit p_1' und p_2' , so ist der während des Strömungsvorganges bestehende Mitteldruck p aus Gl. (2) zu berechnen und ergibt sich bei Gleichheit der beiden Kolbenvolumina übereinstimmend aus p_1 und p_2 oder aus p_1' und p_2' . Die pro Sekunde und pro Einheit der Druckdifferenz übergeströmte Gasmenge K berechnet man aus den Versuchsdaten wie folgt:

$$K = \frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot \frac{1}{\tau \cdot P} \cdot \ln \frac{p_1 - p_2}{p_1' - p_2'} \quad [\text{cgs}]$$

$$K \text{ gemessen in } \frac{\text{cm}^3 \text{ Gas, gemessen beim Druck } P}{\text{s} \cdot 1 \text{ dyn/cm}^2 \text{ Druckdifferenz}}$$

Hierin bedeuten V_1 und V_2 die (möglichst gleichgroß gemachten) Volumina der Kolben vor und hinter der Capillare. Will man K mit der für Gl. (12) und (13) passenden Benennung erhalten und den gewöhnlichen Logarithmus benutzen, so ist

$$K = \frac{V_1 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \cdot \frac{2,303}{\tau} \cdot \log \frac{p_1 - p_2}{p_1' - p_2'}$$

Die Versuchsdauer τ setzt man in Sekunden ein und die Drucke in beliebigem Maß, alsdann folgt K in

$$\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas, gemessen bei 1 atm}}{\text{s} \cdot 1 \text{ atm Druckdifferenz}}$$

oder, was dieselbe Maßzahl ergibt, in

$$\frac{\text{cm}^3 \text{ Gas, gemessen bei 1 mm Hg}}{\text{s} \cdot 1 \text{ mm Hg Druckdifferenz}}$$

Messungsergebnisse.

Adzumi und *Sameshima* untersuchten insgesamt fünf unglasierte keramische Massen, u. a. eine Tonzelle für galvanische Elemente. Sie benutzten Platten von 0,15 bis 0,4 cm Dicke und 0,27 bis 2,2 cm² durchströmter Fläche. (Die Angaben für die Platten II und III scheinen durch Druckfehler entstellt zu sein.) Der lineare Verlauf der K-p-Kurve ist durch je drei oder vier Messungen erwiesen, wobei Mitteldrucke p zwischen 0,5 und 1,25 atm benutzt worden sind. Das Verhältnis K_p/K_0 liegt für $p = 1$ atm zwischen 1,4 und 3. Die Porenradien werden zwischen 10^{-4} und 10^{-5} cm gefunden, die Porenzahlen für 1 cm² zwischen 10^6 und 10^8 .

Es sei nochmals daran erinnert, daß an den keramischen Massen die berechneten Porenradien und Porenzahlen nicht wirklich vorzukommen brauchen; die Zahlen geben nur an, wie eine Modellplatte in der Richtung des Gasstromes zu bohren wäre, wenn sie beim Strömungsversuch sich ebenso verhalten soll wie eine gleichgroße Platte aus dem untersuchten Stoff. Bei anderen Untersuchungsverfahren werden sich Platte und Modellplatte verschieden verhalten; z. B. würde wahrscheinlich ein gemessener Wert des Gesamtporenraumes nicht mit dem Porenraum der Modellplatte übereinstimmen.

Für Rechnungen mit komplizierteren Modellen liegen einige Vorarbeiten vor: Der Widerstand von nicht kreiszylindrischen Röhren gegen molekulare Strömung ist von *Knudsen* berechnet worden; über ähnliche Arbeiten für die Laminarströmung berichtet *L. Schiller*²⁶⁾. Das Minimum der K-p-Kurve dürfte sich nach einer Beobachtung von *W. Klose*¹⁹⁾ bei nicht kreisförmigem Rohrquerschnitt nach höheren Drucken verschieben. Endlich bewies *Adzumi* im Gültigkeitsbereich der Gl. (9) eine Formel für die Gasströmung durch ein System aus vielen verschiedenen Capillaren, die in beliebiger Weise parallelgeschaltet und hintereinandergeschaltet sind.

Eingeg. 8. April 1940. [A. 58.]

²⁵⁾ Ann. Physik 27, 823 [1908].

²⁶⁾ Physik in regelm. Ber. 5, (8) [1937].

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Physikalisches Institut der Universität Berlin.

Colloquium am 13. September 1940.

Sauerwein: Über H^3 und He^3 .

In der Reihe der Atomgewichte fehlt die Massenzahl 3. Wenn ein stabiles Atom dieser Masse existiert, muß es in außerordentlich geringer Menge vorkommen. Das fragliche Atom müßte ein Isotop des Wasserstoffs oder des Heliums sein. Der Kern des 3H muß aus einem Proton und zwei Neutronen, der des 3He aus zwei Protonen und einem Neutron bestehen. Wegen der abstoßenden Kräfte zwischen den zwei Protonen des 3He -Kerns wurde die Existenz eines stabilen 3H für wahrscheinlicher gehalten.

Die Beschießung von Deuterium mit Deuteronen (*Oliphant, Harteck u. Rutherford* 1934) liefert folgende beiden Prozesse: 1. ${}^3H +$

${}^3H \rightarrow {}^2He^3 + {}^0n^1$. 2. ${}^3H + {}^3H \rightarrow {}^3H^3 + {}^3H^1$. Ihre Auswertung ergibt (aus den gemessenen Energietönungen und unter Benutzung der neuesten Daten für die bekannten Massen ${}^0n^1$, ${}^3H^1$, ${}^3H^3$) die Massen ${}^3He^3$: $3,01708 \pm 0,00014$ und ${}^3H^3$: $3,01705 \pm 0,00002$.

Addiert man die Massen der einzelnen Kernbestandteile, so findet man 1. 2 Protonen + 1 Neutron = 3,02521

2. 1 Proton + 2 Neutronen = 3,02603.

Aus dem Vergleich mit den obigen Ergebnissen folgen die Massendefekte

bei ${}^3He^3$ zu $\Delta m = 0,00821$, entsprechend etwa 8 MeV, und bei ${}^3H^3$ zu $\Delta m = 0,00898$, entsprechend etwa 9 MeV.

Die Bindungsenergie ist also bei ${}^3H^3$ etwas größer. Es ist aber daraus noch kein eindeutiger Schluß zu ziehen, welches Atom stabiler ist. Da ein stabiles 3H wahrscheinlicher ist, wurde spektroskopisch danach gesucht. *Blakely* untersuchte 0,5 g aus 75t Wasser durch Elektrolyse gewonnenes schweres Wasser, ohne eine zur Masse 3 gehörige Linie zu finden. Auch *Aston* fand kein Anzeichen