In der Diskussion wurde hervorgehoben, daß auch die unter Volumenänderung ablaufende Reaktion einen Beitrag zur Durchmischung der betrachteten Systeme leistet.

## Besonderheiten von Wirbelschichten auf feinteiligen Feststoffen

Dr. M. Baerns, Hannover<sup>1</sup>)

Beim Fluidisieren feinteiliger Feststoffe treten insbesondere infolge von Gaskanalbildungen häufig Schwierigkeiten auf, die Zwischenteilchenkräften zugeschrieben werden. Es wurde daher die Möglichkeit der Wirbelschichtbildung aus verschiedenen Feststoffteilchen (Eisen, Nickel, Aluminiumoxid und hohle Glaskugeln) untersucht, deren Durchmesser allgemein unter 50  $\mu$ m lagen.

Für die einzelnen Feststoffe wurden Teilchenhaftkräfte aus dem Abrutschwinkel nach einer von Cremer eingeführten Methode ermittelt. Quantitativ wurde die Neigung zur Wirbelschichtbildung durch einen Index I der Fluidisierbarkeit erfaßt, der aus dem Quotienten der nach konventionellen Beziehungen (d. h. ohne Berücksichtigung von Zwischenteilchenkräften) berechneten Gasgeschwindigkeit am Wirbelpunkt und der experimentell beobachteten Wirbelpunktgeschwindigkeit gebildet wurde.

7) USAEC Report ANL-7086, Aug. 1965.

Es zeigte sich, daß der Index I von der Teilchenhaftkraft abhing: I wurde kleiner, wenn gleichzeitig das Verhältnis aus der Gravitationskraft und der Summe dieser und der Teilchenhaftkraft eines Feststoffteilchens abnahm. Solange dieses Verhältnis größer als etwa  $10^{-3}$  blieb, konnten die Feststoffteilchen im allgemeinen fluidisiert werden; wurde es jedoch kleiner, so bildeten sich keine Wirbelschichten mehr aus, sondern es kam zu ausgeprägter Kanalbildung ohne Feststoffbewegung. Weiterhin ergab sich hieraus, daß eine effektive Zwischenteilchenkraft, die mit der aus dem Abrutschwinkel ermittelten Teilchenhaftkraft zusammenhängt, berücksichtigt werden muß, um die Wirbelpunktgeschwindigkeit für kleine Teilchen zu berechnen.

Die Qualität der Wirbelschichten konnte in Beziehung zum Index I und dem obigen Kräfteverhältnis gebracht werden; eine Abnahme dieser Größen führte zu einer Qualitätsminderung, die auf die Bildung von größeren Teilchenagglomeraten sowie von Gaskanälen und damit beschränkte Teilchenbeweglichkeit zurückgeführt wird.

In der Diskussion wurde bemerkt, daß die bekannte Analogie Festbett/Kristall, Fließbett/Flüssigkeit, Flugstaubwolke/Gas und Strömungsgeschwindigkeit w/Temperatur T sich durch die Analogie zwischen der "Fälligkeit" (Funktion von Korndurchmesser d, Dichtedifferenz, Formfaktor) und Druck p ergänzen läßt. Die Blasenbildung in Gas-Fließbetten ist dem Geysir-Effekt analog, die Korngrößenverteilungen finden Analoga in Löslichkeit und Destillation.

[VB 1238] H. Kilger und U. Grigull

## **UMSCHAU**

Praktische Erfahrungen mit der Netzplantechnik beim Bau verfahrenstechnischer Großanlagen haben die beachtlichen Vorteile dieser Methode gezeigt. Schon in einem sehr frühen Stadium der Projektplanung ist es möglich, aus dem mathematischen Modell des Projektes, das der Netzplan darstellt, Aussagen über Projektdauer, Arbeitsablauf sowie erforderliche Arbeitskräfte und Geräte zu machen. An Hand des errechneten "kritischen Weges" kann geprüft werden, ob der errechnete Termin dem Wunschtermin entspricht. Ist dies nicht der Fall, so kann durch gezielte Maßnahmen bei den Tätigkeiten des kritischen Weges oder durch grundsätzliche Umdisposition des Arbeitsablaufes die Projektdauer dem Wunschtermin angepaßt werden. Wenn dieses durch keine Maßnahmen zu erreichen ist, so erhält man auf jeden Fall zu einem frühen Zeitpunkt realistische Aussagen über den Projekttermin, was für die Dispositionen von Produktion und Verkauf von großer Bedeu-

Durch die Möglichkeit, Netzpläne mit elektronischen Datenverarbeitungsanlagen zu berechnen, erhält man immer wieder in kürzester Zeit Aussagen über den augenblicklichen Projektstand und über die Auswirkung von Verzögerungen im Projektablauf. Da bei der Berechnung für jede Tätigkeit des Projektes eine "Pufferzeit" (d. h. eine Zeitspanne, um die jede Tätigkeit verzögert werden kann, ohne daß dadurch der Projektermin verschoben wird) ermittelt wird, ist bei jeder Verzögerung einer Tätigkeit sofort zu erkennen, wie sie sich auswirkt.

Die Frage nach der Kapazität an Arbeitskräften und Geräten ist bei einem Projekt von gleich großer Bedeutung wie die Frage der zeitlichen Abwicklung. Mit den heute vorhandenen Programmen ist es nicht nur möglich, die Anzahl der erforderlichen Arbeitskräfte und Geräte je Zeiteinheit zu ermitteln, sondern diese oft sehr unregelmäßige Belastungskurve einmal bei vorgegebenem Endtermin zu nivellieren oder bei vorgegebener Kapazität den Endtermin zu errechnen.

Gewisse Schwierigkeiten bei der Anwendung der Netzplantechnik bestehen z. Zt. noch darin, so komplexe Vorgänge wie die Rohrleitungsmontage einer Großanlage zu erfassen und zu überwachen. Dabei ist natürlich von Bedeutung, daß Anlagen dieser Art in der Regel nur einmal erstellt werden und deshalb Erfahrungen für den Arbeitsablauf und die Dauer der Tätigkeit in exakter Form kaum vorliegen. [U 02384] A. J.

A. Jochem, Z. Ver. dtsch. Ing. 108, 625/32 [1966].

Bestimmung der Leistung von Stromtrocknern. Ausgehend von der Bedingung konstanter Gesamtenthalpie in einem Stromtrockner wird für den ersten Trocknungsabschnitt (nach Abschluß des Anlaufvorgangs) eine dimensionslose Temperaturfunktion eingeführt, mit deren Hilfe sich der Temperaturverlauf im Stromtrockner im Fall konstanter Wärmeübergangszahlen berechnen läßt. Dabei wird auch der Einfluß des ausgetriebenen Wassers auf die Dichte und (näherungsweise) auf die kalorischen Eigenschaften des Trockenmittels berücksichtigt. Das Ergebnis ist ein nicht mehr ganz einfacher transzendenter Zusammenhang zwischen jener Temperaturfunktion, der Größe des Trockners und den die Trocknungsbedingungen bestimmenden Parametern, bei deren Kenntnis dann unter den angegebenen Voraussetzungen die in einem bestimmten Trockner ausgetriebene Wassermenge ermittelt werden kann.

Man vermißt einen kritischen Vergleich dieser Rechenmethode mit der üblichen und die Angabe von Hilfsmitteln zum praktischen Gebrauch. [U 02 380] W. Daus R. Pehrson, Z. Ver. dtsch. Ing. 108, 817/19 [1966].

Der Wärmeaustausch beim Einspritzen eines siedenden in ein heißeres, nicht siedendes Fluid, kann für die Abschätzung der Folgen von Bedeutung sein, die ein Rohrbruch in einem Wärmeaustauscher nach sich zieht. Da bislang wenig über diese Vorgänge bei der direkten Berührung von zwei verschiedenen Flüssigkeiten bekannt ist, wurde Wasser von Sättigungsdruck aus einem Behälter durch ein 170 mm langes Rohr von 10 mm Dmr. (Strömungsrichtung von oben nach unten) in einen zweiten, mit Terphenyl gefüllten Behälter gedrückt. Das Terphenyl hatte vor Versuchsbeginn einen geringeren Druck als das Wasser. Der Terphenyl-Behälter konnte durch ein oder zwei Entlastungsleitungen vor zu hohen Drucken während des Versuches geschützt werden.

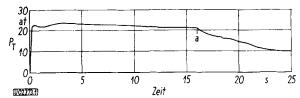


Abb. 1. Verlauf des Druckes  $P_{\rm T}$  im Terphenyl-Behälter als Funktion der Zeit. Daten vor Versuchsbeginn: Wasser 272 °C, 57,5 at; Terphenyl 238 °C, 1at. Vom Punkt a an sind nur noch geringe Terphenyl-Reste vorhanden

Der Druck im Terphenyl-Behälter, der für diesen Vorgang charakteristisch ist, erreicht nach 0,2 bis 0,45 s ein erstes Maximum, s. Abb. 1, bleibt dann, von unbedeutenden Schwankungen abgesehen, unverändert und sinkt ab, wenn nur noch geringe Terphenyl-Reste im Behälter sind. War der Terphenyl-Behälter nicht gefüllt, so bildete sich in dem Wasserrohr von 10 mm Dmr. durch den Druckverlust ein Zweiphasen-Strom, dessen Lavaldruck näherungsweise

$$P_{\rm L} = P_{\rm W}^{0,95}$$

beträgt ( $P_L = \text{Lavaldruck}$ ,  $P_W$  Druck im Wasserbehälter, beide in at). Der Mengenstrom  $\dot{m}$  [kg/cm² s] beträgt:

$$\dot{m} = 0.137 P_{W}^{0,7}$$
.

Bei den Versuchen mit Terphenyl-Füllung läßt sich der Druck im Terphenyl-Behälter berechnen, wenn man von folgender Modellvorstellung ausgeht: Nach dem Eintritt in das Terphenyl behält der mit Dampfblasen durchsetzte Wasserstrahl zunächst seine Geschwindigkeit bei, während sein Durchmesser infolge der Druckabnahme und der Wärmeaufnahme vom Terphenyl ansteigt, s. Abb. 2. Nimmt man an, daß der Wasserstrahl

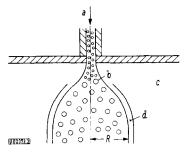


Abb. 2. Modell des in das Terphenyl eindringenden Wasserstrahles

a Wasser, b Dampf blasen, c Terphenyl,
 d Grenzschicht-Dicke,
 R maximaler Strahl radius

und eine Terphenyl-Grenzschicht ihre Wärme so lange austauschen, bis sie gleiche Temperaturen haben, so muß diese Grenzschicht die Dicke

$$d \approx 2.94 \cdot 10^{-4} / \sqrt{R}$$

haben (d Dicke der Grenzschicht, R Radius des Wasserstrahles in m). [U 02373] W. Sch.

W. Schnitker, Brennstoff · Wärme · Kraft 18, 301/06 [1966].

Die Untersuchung von Staubexplosionen mit dem photochronographischen Verfahren (photographische Registrierung des Weg/Zeit-Diagramms einer sich schnell bewegenden, selbstleuchtenden Erscheinung auf einem senkrecht zu ihrer Fortpflanzungsrichtung bewegten Film) ermöglicht es, die Flammenfortpflanzungsgeschwindigkeit zu ermitteln. Hierfür wurde ein Versuchsrohr nach Abb. 1 entwickelt (Länge 110 cm, inn. Dmr. 14 cm, Volumen 17 l), durch dessen Schlitzfenster der Explosionsvorgang beobachtet und registriert wird. Zur Staubaufwirbelung dienen acht Näpfchen, aus denen der Staub nacheinander durch Luftstöße (gesteuert über Elektroventile) ausgeblasen wird. An einem Rohrende befindet sich die elektrische Zündeinrichtung; das andere kann ebenfalls verschlossen oder auch mit Reißmembranen unterschiedlicher Größe und Dicke versehen werden. Das Rohr kann durch ein Zusatzstück auf die doppelte Länge gebracht werden, wenn der Explosionsversuch mit verlängerter Anlaufstrecke ausgeführt werden soll.

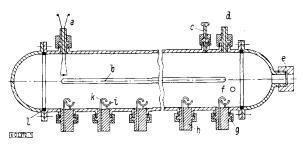


Abb. 1. Versuchsrohr zur Bestimmung der Flammengeschwindigkeit von Staub/Luft-Gemischen (horizontale Anordnung). a Zündung, b Beobachtungsschlitz mit Acrylglas-Fenster, c elektronischer Druckgeber, d Zündanschluß, e Reißmembran, f Vakuum-Anschluß, g Überwurfmutter, h Einsatzstück, i Staubnapf, k Einblaserohr, I Dichtung

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Flammenfront bei der Staubexplosion von Polyvinylalkohol, Lignit, Schellack, Korkmehl und Lykopodium liegen nach den Versuchsergebnissen bei Staubkonzentrationen von etwa dem 1,5fachen des stöchiometrischen Gemisches mit 10 bis 30 m/s in der gleichen Größenordnung wie bei der Explosion von Gas/Luft-Gemischen. Bei Druckentlastungsversuchen strömten die brennenden Schwaden — je nach den Versuchsbedingungen — mit Geschwindigkeiten bis zu 560 m/s ab. [U 02 372] J. Z.

J. Zehr, Staub 26, 70/72 [1966].

Den Einfluß der Eigenkonvektion auf die Temperaturverteilung im gleichmäßig beheizten, 1600 mm langen waagerechten Rohr von 16 mm Dmr. bei turbulenter Strömung von Wasser und bei überkritischem Druck wurde experimentell untersucht. Bei turbulenter Strömung in beheizten waagerechten Rohren mit Durchmessern d < 10 mm oder bei Medien mit hoher kinematischer Zähigkeit  $\nu$  und mit kleinem thermischem Ausdehnungskoeffizienten  $\beta$  ist der Einfluß der Eigenkonvektion auf die Rohrwandtemperatur vernachläs-

sigbar klein. Wesentlich anders ist der Vorgang in Rohren mit großen Durchmessern und bei Medien mit geringer Viscosität und hohen Werten von  $\beta$  sowie der spezifischen Wärme  $c_p$ . Hier können die für die Eigenkonvektion maßgebenden Kennzahlen Gr $=g\,d^3\,\beta\,\Delta t/\nu^2$  und  ${\rm Pr}=\nu/a$  sehr hohe Werte annehmen. Dies ist der Fall im unterkritischen Gebiet bei der Sättigungstemperatur und im überkritischen Gebiet bei der Temperatur  $t_{\rm M}$ , bei der  $c_p$  und  $g\,\beta/a\,\nu$  ihren Maximalwert erreichen.

Versuche wurden bei turbulenter Strömung von Wasser (Re  $> 10^4$ ), bei Drücken p von  $98 \cdot 10^5$  bis  $295 \cdot 10^5$  N/m², einem Mengenstrom w von rd. 375 kg/m² s und bei Flächenbelastungen q von 0,33 bis 0,45 MW/m² durchgeführt. Sie zeigten, daß z.B. bei  $p=245 \cdot 10^5$  N/m² und q=0,45 MW/m² der Temperaturunterschied zwischen dem inneren oberen Rohrumfang und dem unteren Rohrumfang am Rohrausgang 220 grd beträgt. Dabei betrug die Wassertemperatur 225 °C und die Rohrwandtemperatur rd. 500 °C.

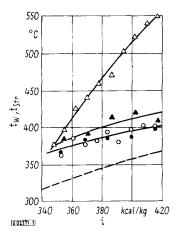


Abb. 1. Temperatur  $t_{\rm w}$  am inneren Rohrumfang (-----) und mittlere Temperatur  $t_{\rm str}$  des Wasserstromes (--------) als Funktion der Wasser-Enthalpie i. Messungen im waagerechten Rohr von 16 mm Dmr. und 1600 mm Länge;  $p=245\cdot 10^5$  N/m²;  $q\approx 0.48$  MW/m² und w=600 bis 644 kg/m² s. Versuche ohne Einsatz:  $\Delta$  oberer,  $\blacktriangle$  unterer Rohrumfang; Versuche mit Einsatz: 0 oberer,  $\bullet$  unterer Rohrumfang.

Mit Einsätzen zur Steigerung der Turbulenz kann der Wärmeübergang verbessert und die Temperaturschichtung verringert werden, s. Abb. 1. Der Verf. stellt ferner empirische Gleichungen zur Wiedergabe der Versuchswerte auf.

[U 02371] G. S.

M. E. Schizman, Teploenergetika 13, Nr. 7, 51/56 [1966].

Feuerbeständige Polyester. Aus Tetrachloro-p- und -m-xyloldichlorid wurden durch Umsetzen mit Athylenglykol, Trimethylenglykol und Buten(2)-diol(1,4) Atherdiole hergestellt, die sich mit Styrol zu feuerbeständigen, ungesättigten Polyestern verarbeiten lassen. Die Reaktion eines Xyloldichlorids mit einem großen Überschuß eines einfachen Diols, wie Athylenglykol, ergab in guten Ausbeuten  $\alpha,\alpha'$ -Bis $(\omega$ -hydroxy-alkoxy)-xylol ohne die Verwendung einer katalysierenden Base. Dabei wurde nur wenig HCl gasförmig als Nebenprodukt erhalten, da es zu  $95^{0/6}$  mit dem überschüssigen Athylenglykol reagierte und kontinuierlich als eine Mischung von Athylenchlorhydrin und Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden konnte.

Ausgehärtete Gießlinge der ungesättigten, mit Styrol modifizierten Polyester zeigten nur 20 bis 25% der

Verbrennungsgeschwindigkeit vergleichbarer, üblicher Polyester. Viele Typen erwiesen sich darüber hinaus als selbstlöschend. [U 2350] H. G.

F. B. Slezak, J. P. Stallings u. J. A. Bungs, Ind. Engng. Chem., Product Res. Dev. 4, Nr. 4, 259/61 [1965].

Das Siliciumdifluorid-Radikal, SiF2, entsteht durch Uberleiten von Siliciumtetrafluorid, SiF4, über Silicium bei 1050 °C und 0,1 bis 0,2 Torr. Dabei werden rd. 50% des SiF4 in SiF2 übergeführt. Die chemischen Eigenschaften des SiF2 sind recht ungewöhnlich, da es z. B. bei -196°C eine höhere Reaktivität als bei Zimmertemperatur aufweist. Im Gegensatz zum CF2, das zu stabilen Olefinen polymerisiert, gibt SiF2 zuerst instabile Diradikale der Zusammensetzung  $\cdot$  SiF2-SiF2  $\cdot$  und  $\cdot$  SiF2-SiF2  $\cdot$ , die dann polymerisieren. Bei tiefen Temperaturen ist jedoch deren Halbwertszeit so hoch, daß sie mit vielen anderen Molekülen reagieren können. So erhält man z. B. mit Benzol 2, 2, 3, 3, 4, 4-Hexafluor-2,3,4-trisilabicyclo[3.2.2]nona-6,8-dien:

(farblose Kristalle, Fp. 72,5°C).

Für Carbene ist eine derartige 1,4-Addition ungewöhnlich. — Wird gasförmiges  $SiF_2$  auf  $-80\,^{\circ}$ C abgekühlt, so kondensiert es unter Bildung von  $(SiF_2)_{x}$ , einem festen Polymeren, das in Luft brennt, mit Wasser langsam und unvollständig reagiert und mit verdünnter Fluorwasserstoffsäure Wasserstoff und Silane entwickelt. Es reagiert mit Alkoholen, Ketonen, Äthern und Aminen. Erhitzt man gasförmiges  $SiF_2$  auf  $1120\,^{\circ}$ C, so stellt sich ein Gleichgewicht ein, das zu einer Mischung von rd.  $65^0/_0$   $SiF_2$  und rd.  $35^0/_0$   $SiF_4$  führt.

[U 02 347] K. Schn.

Chem. Engng. News 43, Nr. 48, 40/41 [1965].

Eine Meßanordnung zur Dampidruck-Bestimmung nach der Isoteniskop-Methode muß, wenn sie über einen größeren Temperaturbereich verwendet werden soll, getrennte Thermostaten für Probe und Isoteniskop besitzen. In der Quarzglas-Apparatur (Abb. 1) wird das Spiralmanometer a durch eine Heizung  $b_4$  für alle Versuche einer Meßserie auf konstanter Temperatur (etwa 50° oberhalb der höchsten in der Serie vorgesehenen Probentemperatur) gehalten. Damit wird eine durch thermische Ausdehnung der Spirale bedingte Verschiebung der Lichtmarke c auf der Skala d vermieden. Durch die Heizung  $b_1$  wird die gewünschte Temperatur der Probe im Verdampfungsgefäß e eingestellt. Die Heizungen b2 und b3 dienen zur Erzeugung eines geeigneten Temperaturgradienten zwischen Probe und Spiralmanometer. Die Temperatur wird mit dem Thermoelement  $f_1$  in der Höhe der Probenoberfläche gemessen, der der tiefste Temperaturwert der Temperaturverteilung zukommen muß. Die dünnwandige empfindliche Spirale des Manometers ist gegen Druckstöße, die besonders beim Offnen der evakuierten Apparatur entstehen, durch eine enge (0,1 mm Dmr.) Kapillare g qeschützt.

Der im Innern der Apparatur herrschende Dampfdruck wird im Mantelraum des Spiralmanometers über ein Lufteinlaßventil am Ausgleichsvolumen h (rd. 30 l), bei Drücken oberhalb 1 at mit Kompressor kompensiert. Der dem Innendruck der Apparatur gleiche äußere Kompensationsdruck wird an einem Manometer abgelesen

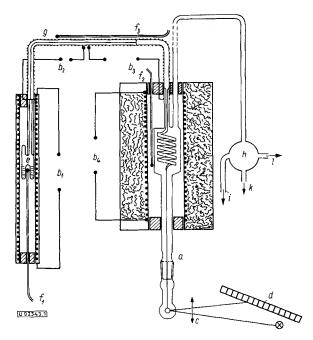


Abb. 1. Quarzglas-Apparatur zur Dampfdruckbestimmung nach der Isoteniskop-Methode;

der Isotemskop-Metende; a Spiralmanometer,  $b_1$  bis  $b_4$  Heizungen, c Lichtmarke, d Skala, e Verdampfungsgefäß,  $f_1$  bis  $f_3$  Thermoelemente, g Kapillare, h Ausgleichsvolumen, i Abzweigung zu Kompressor und Lufteinlaßventil, k Abzweigung zur Pumpe, l Abzweigung zum Manometer.

Die Anordnung eignet sich zu Messungen im Temperaturbereich bis etwa 1100 °C und im Druckbereich von 10 bis 3000 Torr. Eine Überprüfung mit Quecksilber ergab Übereinstimmung mit den aus der Literatur genau bekannten Dampfdruckwerten. In Verbindung mit den Ergebnissen einer Dampfdruckbestimmung im Bereiche unterhalb 10 Torr nach der Mitführungsmethode¹) wurde für Quecksilber die dreigliedrige Dampfdruckgleichung

$$\lg p_{(\text{Torr})} = -3328,426 \cdot \frac{1}{T} + 10,54194 - 0,849175 \cdot \lg T$$
 aufgestellt. [U 02343] J. B.

N. G. Schmahl, J. Barthel u. H. Kaloff, Z. physik. Chem., NF 46, 183 [1965].

Binäre Copolymer-Azeotrope. In der Chemie der Polymeren wird von einem "Azeotrop" gesprochen, wenn der Molenbruch der Monomeren und des Copolymeren identisch sind. In Vielkomponentengemischen ist nur ein "azeotropes Copolymeres" möglich. Dieser Zusammenhang ist wertvoll bei der Suche nach Produkten mit scharf charakterisierten Eigenschaften. J. A. Seiner gibt eine Übersicht über die Berechnung binärer Azeotrope, wobei Diagramme den Rechengang vereinfachen. In einer Tabelle sind 22 binäre Azeotrope zusammengestellt, die möglicherweise nützliche Copolymere ergeben können.

Acrylat/Styrol-Azeotrope enthalten 20 bis 30% Acrylat, Methacrylat/Styrol-Azeotrope dagegen etwa 45% Methacrylat. Acrylnitril bildet ein Azeotrop mit Styrol bei einem Gehalt von rd. 40% und mit Athylacrylat bei einem Gehalt von rd. 10%. [U 02339] H.G.

J. A. Seiner, Ind. Engng. Chem., Fundamentals 4, Nr. 4, 479/81 [1965].

Die röntgenographische Teilchengrößen- und Gitterverzerrungsbestimmung aus Reflexbreiten erfordert stets Annahmen über das Zusammenwirken der beiden reflexverbreiternden Einflüsse. Die gebräuchlichen Auswertungsverfahren unterscheiden sich hierin und zum Teil auch in ihren Ergebnissen beträchtlich, ohne daß die zugrunde liegenden Annahmen den Verhältnissen in einem mikrokristallinen Präparat besonders gut angepaßt erschienen. Zur Ermittlung des geeignetsten Verfahrens dienten Modellrechnungen, die auf den Annahmen beruhten, die Dehnungsverteilungen seien Gauß-Verteilungen, die Teilchengrößenverteilungen logarithmische Normalverteilungen verschiedener Breite, und die Teilchen seien jeweils von gleicher Form (Würfel in verschiedenen Reflexionsstellungen bzw. Kugeln; die Verhältnisse bei regelloser Teilchenbegrenzung sind ebenfalls diskutiert). Für die numerisch berechneten Zusammenhänge zwischen Teilchengrößenverbreiterung  $eta_{ ext{T}}$ , Verzerrungsverbreiterung  $ar{eta}_{ ext{V}}$  und Gesamtverbreiterung  $\beta$  erweist sich die Beziehung

$$\beta = \frac{\beta_{\rm T} + \sqrt{\beta_{\rm T}^2 + 4\beta_{\rm V}^2}}{2}$$

als vorteilhafte Näherung. Die mittlere Teilchengröße D und die Gitterverzerrungen  $\eta=4\,\delta a/a$  können dann aus den Breiten zweier Reflexe ( $\beta_1$  und  $\beta_2$ ; nach Korrektur der apparativen Verbreiterungen) nach den Gleichungen

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_1{}^2 - q \cdot \beta_2{}^2} \left( \frac{\beta_1}{\cos \vartheta_1} - q \cdot \frac{\beta_2}{\cos \vartheta_2} \right) \, \mathrm{mit} \, q \equiv \frac{\mathrm{tg}^2 \, \vartheta_1}{\mathrm{tg}^2 \, \vartheta_2}$$

und

$$\eta = \sqrt{\frac{\beta_1^2 \cdot \beta_2 \cdot \cos \vartheta_1 - \beta_2^2 \cdot \beta_1 \cdot \cos \vartheta_2}{\beta_2 \cdot \sin \vartheta_1 \cdot \operatorname{tg} \vartheta_1 - \beta_1 \cdot \sin \vartheta_2 \cdot \operatorname{tg} \vartheta_2}}$$

berechnet werden. ( $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  sind hier die Braggschen Winkel,  $K \approx 1$  ist die Konstante der Scherrer-Gleichung.) Zur graphischen Auswertung, besonders bei mehr als zwei Reflexen desselben Präparats, wird  $\beta^2/\text{tg}^2 \vartheta$  gegen  $\beta/\sin \vartheta \cdot \text{tg} \vartheta$  aufgetragen. Die Steigung der Geraden durch die Meßpunkte beträgt dann  $K \cdot \lambda/D$ , ihr Ordinatenabschnitt  $\eta^2$ . Anisotropie-Einflüsse müssen, wie stets, gesondert berücksichtigt werden.

[U 02 314] M. T.

M. Trömel u. H. Hinkel, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 725 [1965].

Die genaue Bestimmung von Reaktionsordnungen bei gleichzeitiger Prüfung des Ergebnisses sowie eine Fehlerabschätzung erlaubt eine neue Methode zur Analyse von isothermen, irreversiblen Reaktionen. Diese Methode, die nach einem zusammenfassenden Überblick über bisher übliche Methoden und deren Vor- und Nachteile an mehreren Beispielen demonstriert wird (z. B. Zerfall von NiS, NoO und NH3), stellt eine Variation der Integrationsmethode dar, bei der die abhängigen Variablen transformiert werden, um eine Fehlerverteilung zu erreichen, die soweit wie möglich mit den Annahmen der Analyse der kleinsten Fehlerquadrate übereinstimmt. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so wird die maximal ähnliche Abschätzung der Reaktionsordnung und der transformierten Geschwindigkeitskonstante erhalten. Die Ausgangskonzentration wird nur zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten benutzt, nachdem die Reaktionsordnung bestimmt worden ist. Ein kleiner Elektronenrechner (IBM 1620) kann die notwendigen Routinerechnungen sehr erleich-[U 02 376] H. G.

J. R. Kittrell, R. Mezaki u. C. C. Watson, Ind. Engng. Chem., Intern. Edition 58, Nr. 5, S. 50/59 [1966].

N. G. Schmahl, J. Barthel u. H. Kaloff, Z. physik. Chem., NF 46, 160 [1965].