

Fein eingesprengt als älteste Gemengteile in Eruptivgesteinen finden sich die Schwer- und Edelerden: Sc, Y, La, Ti, zum Teil Zr, Ce, Th, Nb, Ta.

In gasreichen Magmenteilen und gasigen Exhalationen finden wir die Elemente der obersten Zeile und der rechten Reihe von Gruppe 8 Li, Be, B, C, P, F, Cl, Br? J? Letztere sind erst in den großen sekundären Chloranhäufungen des Ozeans nachweisbar. Ferner gehören hierher Sn, Mo, W.

Als Absätze wässriger aus dem Magma aufsteigender Lösungen finden wir die rechten Reihen der Gruppen 1—6. Von diesen sind an die Nähe der Eruptivmassen gebunden und daher mit den Vorkommen der vorigen Gruppe verwandt: Cu, Au, Ge, Bi, U, Te. Cu, Ge und Bi sind dabei meist an S gebunden. Mehr abseits von Eruptivgesteinen finden wir Ag, Zn (mit Cd, In und Ga), Hg, Pb, As, Sb, und Co. Alle diese Metalle sind fast ausschließlich an Schwefel gebunden. Selen hat hier als Vertreter von Schwefel seine Heimat. Eisen, soweit es hier vorkommt, ist ebenfalls sulfidisch. [A. 102.]

## Über die chemisch-analytische Verwendung der Röntgenspektroskopie.

Von P. GÜNTHER.

Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.

(Eingez. 12./5. 1924.)

Vom Standpunkt der reinen Chemie besteht der wesentlichste durch die Röntgenspektroskopie erzielte Fortschritt in der Auffindung eines positiven Kriteriums für die chemisch-elementare Natur eines Körpers. Der klassische Elementbegriff Boyles hat ausschließlich das negative Merkmal der chemischen Unteilbarkeit. Demgemäß hat in der Geschichte der Chemie die Ansicht über die elementare Natur bestimmter Körper je nach dem Stande der analytischen oder präparativen Methoden geschwankt. Als Beispiel noch aus der neuesten Zeit möge die Zerlegung des Ytterbiums durch Auer v. Welsbach und die heute als irrtümlich erwiesene Vermutung desselben Forschers über die nicht einheitliche Natur des seltenen Erdmetalles Thulium dienen. Durch die Röntgenspektroskopie tritt als Kriterium für die elementare Natur einer Substanz die Einheitlichkeit des Röntgenspektrums auf, wobei der Begriff der Einheitlichkeit eines Liniensystems aus den Erfahrungen an den Spektren sehr vieler, sicher einheitlicher Stoffe gewonnen werden kann. Der systematologischen Definition Boyles ist damit ein leicht prüfbares, positives Kriterium<sup>1)</sup> zugeordnet worden.

Unabhängig von jeder Theorie ergeben die Röntgenspektren zugleich noch ein Ordnungsschema für die Elemente durch die Verschiebung korrespondierender Linien mit wechselnden chemischen Eigenschaften und verändertem Atomgewicht der betreffenden Substanz, was bekanntlich als Fortschreiten der Kernladungszahl deutet wird.

### I.

Auf Grund dieser Tatsache ist die Röntgenspektroskopie eine fast ideale Methode zur chemischen Analyse, und im folgenden sollen ihre besonderen Vorteile und Nachteile auseinandergesetzt werden.

Gegenüber der rein chemischen Methode der qualitativen Analyse, die im Prinzip darin besteht, durch geeignete Reaktionsfolgen die Elementarbestandteile einer Verbindung oder eines Gemisches durch Phasengrenzen zu trennen und einzeln erkennbar zu machen, hat die Röntgenanalyse grundsätzlich nur den Nachteil, unempfindlich zu sein gegen die chemischen Bindungen in der Analysensubstanz. Gemische und Verbindungen geben gleiche Emissionsspektren. Was

<sup>1)</sup> Die Krisis, in die der Elementbegriff durch die Aufstellung der Isotopentheorie zu kommen schien, berührt die röntgenspektroskopische Definition nicht. Vom Standpunkte der Theorie betrachtet, sind die das Röntgenspektrum veranlassenden Vorgänge so kernfern, daß die Verschiedenheit der Kernstruktur bei isotopen Atomen sie nicht beeinflußt. Anderseits sind sie im Vergleich zu sämtlichen anderen beobachtbaren Eigenschaften der Atome so zentral, daß sie durch keinerlei physikalisch-chemische Prozesse, die das Atom durchläuft, beeinflußt werden. Was übrigens das Röntgenspektrum von Isotopen betrifft, so kann man sagen, daß, wenn sich jemals ein Einfluß der Kernmasse auf die spektralen Eigenschaften außer an den Bandenspektren sollte nachweisen lassen, dies am ersten bei den Röntgenspektren möglich sein müßte, und zwar gerade bei denen der sehr schweren und kompliziert zusammengesetzten Atome, deren Kerne obendrein noch die erste Bohrsche Elektronenbahn in der größten Nähe haben. Den günstigsten Fall für die Beobachtung böte die K-Serie des Urans, wenn man annimmt, daß dieses Element noch andere als die bekannten radioaktiven Isotopen besitzt, wofür das die Ganzähnlichkeit etwas übersteigende Atomgewicht von 238,18 spricht.

die Möglichkeit zu Fehlern betrifft, so ergänzen sich beide Methoden insofern, als die chemisch-analytisch ähnlichen Elemente die Atomhomologen des periodischen Systems sind, während die Röntgenspektren sich gerade bei Elementen mit benachbarter Kernladungszahl ähneln. Der Fall der Elemente Zirkon und Hafnium, deren Röntgenspektren weit verschieden sind, ist ein Beispiel hierfür. Tatsächlich sind die Röntgenspektren auch benachbarter Atome jedenfalls in einer der verschiedenen Serien immer so verschieden, daß selbst bei Spektralapparaten mit geringer Dispersion eine Verwechslung gar nicht möglich ist.

Was den praktischen Wert der röntgenanalytischen Methode gegenüber den der chemisch-analytischen betrifft, so fällt als Nachteil die Komplikation der Röntgenapparatur und ihre Kostspieligkeit sofort ins Auge. Ein wichtiger Nachteil ist auch in der geringeren Empfindlichkeit zum Nachweis von Spuren eines Elementes gegeben. Unter den günstigsten Bedingungen dürften die besten Apparaturen nicht mehr als 0,1 % in der Analysensubstanz mit Sicherheit nachzuweisen gestatten. Der Grund hierfür liegt in der allgemeinen Schwärzung des Röntgenfilms, die durch die kontinuierliche Bremsstrahlung der Antikathode hervorgerufen wird. Die Intensität des Fluoreszenzspektrums im Verhältnis zum kontinuierlichen Spektrum kann wohl durch Vergrößerung der Erregungsspannung vergrößert werden, aber einer sehr großen Steigerung der Betriebsspannung der Röhre treten in technischer Hinsicht die Forderungen nach extrem guten Isolationen mit hohen Durchschlagsfestigkeiten an Transistor und Röhre entgegen, und in chemisch-analytischer Hinsicht das Erscheinen sehr harter Serien in Reflexionen höherer Ordnung, die bei komplizierten Analysensubstanzen die Ausdeutung der Spektrogramme bis zur Aufhebung der Eindeutigkeit erschweren können. Für viele Elemente — keineswegs für alle — hat die analytische Chemie empfindlichere Reaktionsnachweise.

Schließlich liegt ein mehr prinzipiell als praktisch wichtiger Nachteil der Röntgenanalyse darin, daß alle Elemente unterhalb des Natriums (Kernladungszahl 11) ihr wegen der Langwelligkeit ihrer charakteristischen Strahlung überhaupt entgehen.

Ein wesentlicher Vorteil der Röntgenmethode besteht darin, daß auch vom kompliziertesten Gemisch durch zwei Aufnahmen, die ein geübter Experimentator mit einem geeigneten Apparat in wenigen Stunden machen kann, eine innerhalb der schon erwähnten Einschränkung erschöpfende Analyse zu erhalten ist. Dies gibt der Röntgenmethode in den analytisch schwierigen Gebieten des periodischen Systems, wie bei den seltenen Erden und den Platinmetallen, einen entscheidenden Vorzug vor der rein chemischen Methode.

Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß die Durchführung einer Röntgenanalyse noch mit Sicherheit mit so geringen Substanzmengen möglich ist, wie sie andernfalls nur in mühsamen mikroanalytischen Methoden verarbeitet werden können, und daß die Substanzverluste sehr gering gehalten werden können. Sehr kleine Substanzmengen entfernt man fast verlustlos von der Antikathode durch Abkratzen der obersten Metallschicht, in die die Risse zum Festhalten der Analysensubstanz eingezogen sind. Dabei muß man dann allerdings in Kauf nehmen, daß die Substanz mit dem Antikathodenmaterial, was für chemische Zwecke am besten die übliche Silber-Kupfer-Legierung (800) ist, und mit Wolframstaub vom Zerstäuben des Glühdrahtes her verunreinigt zurückgewonnen wird. Unvermeidlich ist immer ein geringer Substanzverlust während der Aufnahme durch Zerstäubung der Substanz, und es wäre denkbar, daß bei einem heterogenen Gemisch die verschiedenen Komponenten etwas verschieden stark herausgestäubt werden. Außerdem können Substanzverluste durch Verflüchtigung infolge Erhitzung durch Elektronenstoß auftreten. Ausgesprochen flüchtige Substanzen dürfen überhaupt nicht in die Röntgenröhre gebracht werden. Man erleichtert die Aufnahme sehr, wenn man die zu analysierende Substanz vorher in eine glühbeständige Form überführt, da nur dann mit maximalen Stromdichten im Brennfleck auf der Antikathode gearbeitet werden kann.

Was den Vergleich der Röntgenmethode mit den spektralanalytischen Methoden im sichtbaren Gebiet betrifft, so genügt der Hinweis, daß ein Röntgenspektrograph mit Leichtigkeit 20—30 Oktaven umfaßt, während im sichtbaren Gebiet nur eine vom physikalischen Standpunkt ganz zufällig herausgegriffene Oktave übersehen wird. Mit komplizierten Mitteln der Ultraviolettspektroskopie wird das Gebiet auf kaum zwei Oktaven erweitert. Die charakteristische Emission jedes nicht ganz einfachen Atoms umfaßt viele tausend Oktaven. Die Röntgenspektroskopie erfaßt gerade dasjenige Intervall, in welchem die spektrale Struktur der Emission noch einfach ist, während im sichtbaren Gebiet im allgemeinen eine verwirrende Linienfülle auftritt. Während man also wohl erwarten darf, daß ein sehr großer Teil der rein chemisch-analytischen Methoden auch bei immer weiterer Ausbildung der Röntgenspektroskopie seinen Wert

behalten wird, verliert die Spektralanalyse im sichtbaren Gebiet außer für wenige besonders günstige Sonderfälle sehr an Bedeutung. Das umfangreiche Material, was z. B. in den Funkenspektren der seltenen Erden gesammelt worden ist und zu deren Charakteristik verwendet wird, hat durch die Entdeckung der Röntgenspektren erheblich an Wert verloren.

## II.

Die spektrale Zerlegung der Röntgenstrahlen erfolgt bekanntlich nach dem Braggschen Gesetz, das zwar im Prinzip nicht ganz streng, aber für die hier anzustellenden Betrachtungen genau genug gültig ist. Die Dispersion ist durch den Wert der Gitterkonstante des verwendeten Kristalls gegeben. Die längste Welle, die noch reflektiert werden kann, ist gleich dem doppelten Wert der Gitterkonstanten und entspricht der senkrechten Incidenz. Praktisch ist allerdings bei Incidenzen, die steiler sind als  $60^\circ$ , das Verhältnis der reflektierten zur aufgestrahlten Energie so ungünstig, daß man sie nicht gern verwendet. Außerdem hat die größere Eindringstiefe der Strahlung in den Kristall bei steilen Inzidenzen infolge der Reflexion an tieferen Gitterebenen eine geringere Schärfe der Linien zur Folge. Für sehr flache Incidenzen geht der Glanzwinkel annähernd proportional mit der Wellenlänge, und infolge der geringen Eindringungstiefe werden die Linien sehr scharf. Tatsächlich arbeitet man jedoch nicht zweckmäßig immer mit dem härtesten Teil der charakteristischen Strahlung eines Elementes, denn abgesehen davon, daß man dann sehr hohe Erregungsspannungen benötigt<sup>2)</sup>, rückt auch die charakteristische Emission zweier benachbarter Elemente, wenn sie mit steigender Ordnungszahl immer weiter ins harte Gebiet vorschreitet, immer näher zusammen. Es ist für die praktische Analyse ein großer Vorteil, daß man die Mehrzahl aller Elemente in dem verhältnismäßig kleinen Spektralgebiet von 600 bis 7000 X-Einheiten ( $10^{-11}$  cm) durch die Betrachtung verschiedener Serien eindeutig bestimmen kann. Wenn mit steigendem Atomgewicht die K-Serie in ein ungünstig hartes Gebiet gewandert ist, ist die L-Serie gerade in das Gebiet der besten Spektralbetrachtung gelangt. Mit Hilfe der K-, L- oder M-Serie kann man die meisten Elemente analytisch in dem genannten Gebiet identifizieren.

Für dieses Gebiet hat man als zweckmäßige Reflexionskristalle Kalkspat ( $d = 3029,04 \cdot 10^{-11}$  cm) oder Steinsalz ( $d = 2814,00 \cdot 10^{-11}$  cm) und Gips ( $d = 7577,6 \cdot 10^{-11}$  cm). Man umfaßt das Gebiet mit zwei Kristallen von wesentlich verschiedenen Gitterkonstanten, um sich bei jedem auf die optimalen Einfallswinkel beschränken zu können.

Was nun schließlich die Möglichkeit der quantitativen Analyse durch Röntgenspektroskopie betrifft, so hat D. Coster eine voraussetzungsfreie Nullmethode angegeben, bei welcher ein dem zu bestimmenden Element im periodischen System nahe benachbartes in solcher Menge zugefügt wird, daß die Intensität seiner Linien gerade gleich der des unbekannten wird. In diesem Falle liegt das zu bestimmende Element sicher in praktisch derselben Konzentration wie das zugesetzte vor.

Um zu einer Analyse durch Photometrierung aller auf einer Platte vorhandenen Linien zu gelangen, wird man zunächst von der Annahme ausgehen, daß die Intensitäten korrespondierender Linien sich ungefähr wie die Flächendichten der strahlenden Atome auf der strahlenden Fläche verhalten.

Eine strenge Proportionalität zwischen der Atomkonzentration und der Intensität einer charakteristischen Linie ist bei Elementen von beträchtlich verschiedener Kernladungszahl jedoch schon deswegen nicht zu erwarten, weil die Intensität einer Linie von dem Überschuß der Betriebsspannung über die nach dem Einstein'schen Gesetz bestimmte Erregungsspannung abhängt, und diese Differenz für verschiedene Atome verschieden groß ist. Außerdem erscheint es möglich, daß durch besondere Eigenschaften im Atombau und auch in der makroskopischen Beschaffenheit des der Erregung durch Kathodenstrahlen ausgesetzten Präparats die Beziehung zwischen der Flächendichte auf der Antikathode und der wirklich auf den Film gestrahlten Menge an charakteristischer Energie beeinflußt wird. Auch eine gegenseitige Beeinflussung verschiedener Atomarten auf die Intensität ihrer Strahlung kann dadurch zustande kommen, daß eine charakteristische Linie der einen Atomart von der andern Atomart schon teilweise absorbiert wird. Im hiesigen Institut hat J. Stranski<sup>3)</sup> bei Kobaltnickellegierungen Beobachtungen gemacht, die anscheinend so zu erklären sind.

<sup>2)</sup> Ein Analysenspektrograph braucht im allgemeinen nicht mehr als 20–30 Kilovolt Betriebsspannung, während z. B. die zu therapeutischen Zwecken dienenden Röntgenröhren der Mediziner mit 200 bis 250 Kilovolt betrieben werden.

<sup>3)</sup> Herr Stranski wird genaue Daten hierüber noch veröffentlichen.

In neuester Zeit hat H. Stintzing<sup>4)</sup> systematische Versuche zur Verwendung der Röntgenspektroskopie zu quantitativen analytischen Zwecken angestellt. Doch sind exakte Beziehungen zwischen der Atomkonzentration und der photographischen Schwärzung noch nicht im einzelnen gegeben worden.

Allgemein läßt sich sagen, daß die Röntgenspektroskopie im Gegensatz zur optischen Spektroskopie große Aussichten hat, für quantitativen analytischen Zwecke verwendbar zu werden, weil die Erregungsbedingungen der Röntgenspektren im Vergleich zu denen der optischen Spektren experimentell viel schärfer definiert sind. Ein strahlendes Gas von wechselnder Konzentration in einer Flamme von wechselnder Temperatur in beträchtlicher Schichtdicke oder unter vieldeutigen Bedingungen einer elektrischen Entladung ausgesetzt ist ein ungleich schlechter definierter Strahler als ein fester Körper, der in extrem dünner Schichtdicke unter dem definierten Elektronenstrom in einer Glühkathodenröhre sein Röntgenspektrum aussendet.

## III.

Die praktisch verwandten Röntgenapparate lassen sich danach in zwei Gruppen teilen, ob der reflektierende Kristall feststeht und durch hohe Divergenz des auffallenden Büschels auf die große Fläche

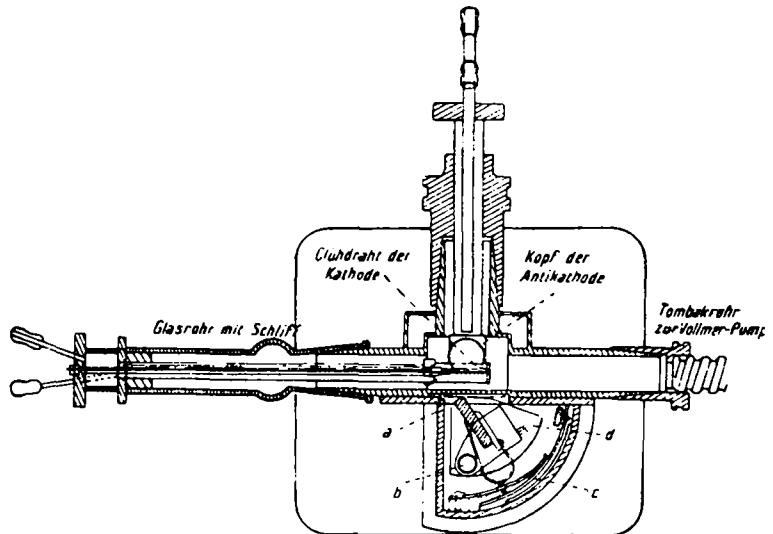


Fig. 1. Draufsicht des Röntgenspektrographen. Im Sinne der Zeichnung ist von links her die Kathode durch einen Glasschliff, die Antikathode von oben her durch einen Metallschliff eingeführt. Die Buchstaben a bis d bezeichnen den Einstellungsmechanismus des (schraffiert gezeichneten) Kristalles.

des Kristalls die verschiedenen Incidenzen erzeugt werden, oder ob er sich gegen ein schwach divergentes Büschel dreht. Die letztere Spektrographenform hat praktisch den Vorteil, mit sehr kurzen Strahlengängen auszukommen und dadurch eine optimale Ausnutzung der aus der Röhre gesandten Energie zu erzielen. Dadurch und auch noch infolge des Umstandes, daß lange Expositionszeiten zu stärkerem Abschläben der Analysensubstanz führen, erscheint sie für qualitativen analytischen Zwecke als die geeignete Form. Dementsprechend hat Siegbahn<sup>5)</sup> einen Röntgenspektrographen speziell für chemische Zwecke nach diesem Prinzip konstruiert, der von Stranski und mir<sup>6)</sup> in einigen Punkten verändert worden ist und tatsächlich in einer großen Anzahl von schwierigen Fällen der chemischen Analyse sich als praktisch brauchbar erwiesen hat. Die ungefähre Konstruktion dieses Apparates ist aus Fig. 1<sup>7)</sup> ersichtlich.

Die Röntgenröhre ist nicht viel größer als eine Streichholzschachtel, und der Radius des Spektrographenquadranten beträgt nur 10 cm. Bei einer Belastung der Glühkathodenröhre mit etwa 5 Milliampère und 20 Kilovolt beträgt die Expositionszeit 10–40 Minuten. Die geometrischen Bedingungen des Apparates sind so, daß der gesamte erforderliche Spektralbereich mit je einer Aufnahme mit einem Gipskristall und einem Kalkspatkristall überstrichen wird. Der Apparat ist gegen Justierungsfehler beim Einsetzen des Kristalls aus geometrischen Gründen nur wenig empfindlich, was die Handhabung erleichtert. Der Kopf der Antikathode ist leicht auswechselbar, so

<sup>4)</sup> H. Stintzing, Ztschr. f. physik. Ch. 108, 51 [1924].

<sup>5)</sup> M. Siegbahn, Lindh und Stensson, Ztschr. f. Physik 4, 61 [1921].

<sup>6)</sup> P. Günther und I. Stranski, Ztschr. f. physik. Ch. 104, 433 [1923].

<sup>7)</sup> Über Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

dass man es in der Hand hat, welche Verunreinigungen man nach der Aufnahme in der Analysensubstanz in Kauf nehmen will<sup>6)</sup>.

Dieser Apparat ist jedoch, wie wohl alle Apparate mit feststehendem Kristall, für quantitative Versuche nicht brauchbar. Die Divergenz des Röntgenstrahlenbüschels, die erforderlich ist, um die nötige Breite der Incidenzwinkel zu erzielen, wird dadurch erhalten, daß man den Brennfleck auf der Antikathode sehr breit macht. Dabei kommt dann heraus, daß von sämtlichen Wellenlängen, die jeder einzelne Punkt der Antikathode strahlt, immer nur eine einzige Wellenlänge an einem bestimmten Punkte des Kristalls zur Reflexion gelangt. Wenn nun die Analysensubstanz die Antikathodenfläche praktisch ganz gleichmäßig bedeckt, was sich meistens leicht erreichen lässt, so muß außerdem noch die Stromdichte an allen einzelnen Stellen des Brennflecks genau gleich sein, wenn man aus der Intensität der emittierten Strahlung auf die Mengenverhältnisse zwischen den Atomarten in der Analysensubstanz schließen will, da ja für die Strahlung jeder einzelnen Stelle des Brennflecks die Anzahl der in der Zeiteinheit auffallenden Elektronen maßgebend ist. Ein Apparat mit feststehendem Kristall kann also nur insoweit quantitative Resultate liefern, als man annehmen kann, daß die Stromdichte im Brennfleck streng gleich ist, und diese Forderung ist nach Versuchen von Stranski und mir immer nur für ein sehr kleines Gebiet erfüllt. Die aus diesem kleinen Gebiet kommenden Strahlen haben aber eine geringe Divergenz, so daß der Spektrograph von ihnen nur ein kleines Spektralgebiet umfaßt. Die Stromdichte innerhalb des Brennflecks kann sich während einer Aufnahme durch geringe Schwankungen im Vakuum verändern. Zur Verwendung nach der obengenannten quantitativen Analysenmethode von D. Coster dürfte der Apparat wohl praktisch hinlänglich brauchbar sein, jedoch zu einer allgemeinen Methode der quantitativen Analyse durch photometrische Vergleichung auch beträchtlich voneinander entfernt Linien hat er sich als ungeeignet erwiesen.

Dieser Nachteil fällt bei den Apparaten mit Drehkristall fort, da diese im Prinzip mit einem punktförmigen Brennfleck arbeiten, dessen gesamte den in Frage kommenden Raumwinkel durchsetzende Strahlung am Kristall zur Reflexion gelangt. Hierbei wird dann, den idealen Fall eines parallelen Strahlenbündels vorausgesetzt, bei jeder Stellung des Kristalls nur eine Wellenlänge reflektiert, aber dafür entsprechend der Intensität, mit der sie vom ganzen Brennfleck ausgestrahlt wird, so daß quantitative Vergleichungen zwischen Linienintensitäten und durchschnittlichen Atomdichten auf dem Brennfleck möglich werden. Die Anordnung hat den Nachteil, daß praktisch längere Strahlenwege als bei Apparaten mit feststehendem Kristall notwendig werden, und daß die Energieausnutzung eine schlechtere wird. Die Aufgabe, durch Röntgenspektroskopie zu erschöpfenden qualitativen und quantitativen Analysen zu gelangen, wird wohl durch die Konstruktion eines Apparates gelöst werden, der gleichzeitig durch geringe Umstellungen nach der Drehkristallmethode und der Fstkristallmethode rabeiten kann. Wissenschaftlich wäre mit solch einem Apparat das Problem der Röntgenemission chemisch hoch komplizierter Systeme unter verschiedenen Erregungsbedingungen zu lösen.

[A. 92.]

für Erdöl; durch den Weltkrieg aber und die Erschließung bedeutender Vorkommen in anderen Ländern hat sich das Bild ganz beträchtlich verschoben. Einen ungeahnten Aufschwung hat besonders die Erdölproduktion in Mexiko angenommen, dessen Förderung mehr als das Fünfzigfache gegenüber 1910 beträgt (s. Tabelle).

Die deutsche Erdölgewinnung ist durch den Verlust der Pechelbronner Betriebe an Frankreich auf ungefähr ein Viertel der Förderung zusammengezurückgegangen, nachdem sie auf etwa 140 000 t gesteigert worden war. Diese Steigerung war bedingt durch Einführung des Schachtbauverfahrens<sup>1)</sup>. Hier ist der Erdölgewinnung ein ganz neuer Weg gewiesen, der darauf hinausgeht, entweder die scheinbar erschöpften bergmännisch gewonnenen Ölsande über Tage zu verarbeiten oder die Auswaschung der Sande in der Grube<sup>2)</sup> unmittelbar vorzunehmen. Trotz der großen Gefahren<sup>3)</sup>, welche das Schachtbauverfahren infolge der Anwesenheit der explosiblen Grubengase, Benzin- und Öl dampfe und infolge des minder festen Gesteins in sich birgt, ist die Technik doch zu dieser Art der Erdölgewinnung übergegangen, und es ist wohl berechtigt, diesem Verfahren die zukunftsreichsten Aussichten zuzusprechen. Das Jahr 1922 erbrachte im Elsaß allein 70 000 t Öl im Schachtbetrieb.

Einer Destillation hat fast in allen Fällen die Entwässerung des Rohöls vorauszugehen, um ein ruhiges und stoßfreies Arbeiten in der Blase zu erzielen. Die Entwässerung bietet, besonders wenn Wasser und Öl zusammen mit Staub und sonstigen Verunreinigungen in Form von Emulsionen vorhanden sind, häufig sehr große Schwierigkeiten. Bewährt hat sich ein Kolonnenaufsatzt nach F. Frank<sup>4)</sup>; hier strömen die heißen abgehenden Leichtöldämpfe dem Rohprodukt entgegen, wodurch Wasser und Leichtöl aus dem Öl entfernt werden, ehe es in die Blase gelangt. Auch mittels Druckfiltration<sup>5)</sup> durch einen Filter, welches in mehreren Schichten Sägemehl, Filzplatten u. dgl. trägt, ist bei einem Druck von etwa 2 Atm. eine Zerstörung der Emulsion und damit Trennung von Wasser und Öl durchzuführen. Young (Fellner und Ziegler) läßt besonders schlecht zu trennende Öle in eine von außen beheizte Drehtrommel einfließen, wodurch das in dünner Schicht auslaufende Material einer ruhigen Destillation unterworfen wird. Bansen entwässert Rohprodukte durch Einleiten von heißen Gasen. In ähnlicher Weise verfährt W. Friedmann, Buenos Aires; nach seiner Arbeit „Destillationsversuche mit Hilfe von Erdgas“<sup>6)</sup> benutzt er das in großen Mengen zur Verfügung stehende Erdgas zur Vordestillation als Träger für Wasser und Leichtöle. Die Petroleum Rectifying Co.<sup>7)</sup> hat ein elektrolytisches Verfahren ausgebildet, während die Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G. das wasserhaltende Produkt abwechselnd hohem Vakuum und Druck aussetzt. T. Kuczynski, Drohobycz<sup>8)</sup> (Über das Scheiden von Erdölemulsionen) nimmt die Entwässerung durch Zusatz von Phenol zu den Emulsionen vor, da Phenole besonders stark die Haltbarkeit der natürlichen Emulsionen erniedrigen. Der Zusatz von technischem Phenol beträgt 0,1—0,3 % bei 40° und 0,01 % bei 110°. Die Zeit der Scheidung beträgt bei Emulsionsmengen von 10 000 kg ungefähr 12 Stunden. Die Aussüttung von Salzwasser in sogenannten Kofferblasen mit Durchregnung der schwach destillierenden Öle ist auch weiter geführt. Die Rüttlerswerke<sup>9)</sup> mischen 2 % Kieselgur oder feinverteilte Steinkohlenasche dem wasserhaltenden Produkt bei und rühren einige Minuten kräftig. Nach einiger Zeit tritt deutliche Schichtenbildung ein, so daß man den wesentlichsten Teil des Wassers mechanisch abziehen kann. Durch nachfolgende Filtration kann die vollständige Entwässerung bis auf wenige Prozente weitergeführt werden.

Die Destillation der Rohöle wurde früher in stehenden schmiedeeisernen Kesseln, in sogenannten Waggonkesseln, in Walzen- oder ovalen Kesseln unter gewöhnlichem Druck und ohne Rücksicht auf Wärmeverluste durchgeführt. Erst die Arbeiten von Kubiersky<sup>10)</sup>, Irinyi<sup>11)</sup>, Ilges<sup>12)</sup> u. a. befaßten sich mit der Wiedergewinnung der verlorengehenden Wärmemengen durch Anwendung von Wärmeaustauschkörpern einerseits und mit der Verwendung von Wasserdampf<sup>13)</sup> anderseits und gestalteten so die Erdöldestilla-

1) Schneider, Petroleum 19, 795—803 [1923].

2) Schneider, Petroleum 19, 1059—1061 [1923].

3) Schneider, Petroleum 20, 271—279 [1924].

4) Z. f. ang. Ch. 36, 143 [1923].

5) Z. f. ang. Ch. 36, 144 [1923].

6) Petroleum 19, 334—338 [1923].

7) C. 1921, S. 831. A. P. 1382 234.

8) Petroleum 19, 420—421 [1923].

9) D. R. P. 338 818.

10) D. R. P. 194 567, 240 878, 259 362.

11) C. 1920, S. 547, III/IV.

12) D. R. P. 242 562.

13) Haubbrand, Petroleum 18, 48—52 [1922].

## Fortschritte und Änderungen auf dem Gebiete des Erdöls.

Von Dr. WILH. FRANCKENSTEIN, Berlin.

(Einges. 1.4.1924)

In den letzten 10—15 Jahren sind auf den Gebieten der Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung des Erdöls und der damit zusammenhängenden Fabrikationszweige eine Reihe wichtiger Verfahren bekanntgeworden, welche aber in der in- und ausländischen Literatur so zerstreut behandelt sind, daß eine Zusammenfassung erwünscht erscheint.

Bis ungefähr 1910 waren die Vereinigten Staaten, Rußland, Rumänien, Galizien und die Sundainseln die Hauptgewinnungsgebiete

8) Gegenüber der früheren Beschreibung dieses Apparates soll nachgetragen werden, daß nach gemeinsam mit Herrn Stranski ausgeführten Versuchen jede Kühlung der Kathode entbehrlich ist, wenn man den Wolframdraht mit seinem Schirm so anordnet, daß er von zwei langen Metalldrähten, die am anderen Ende auf einen Glasstutzen aufgestellt sind, getragen wird, so daß die am Glühdraht durch den Glühstrom und etwa durch Ionenstoß entstehende Wärme von den langen tragenden Metalldrähten ausgestrahlt wird. Der Firma C. H. F. Müller, Hamburg, sei für die kostenlose Überlassung einer solchen Kathode von Herrn Stranski und mir bestens gedankt. Der Apparat arbeitet jetzt nur noch mit einer einzigen Kühlung, die auf Erdpotential liegt, indem das aus der Antikathode austretende Kühlwasser durch den Kühlraum um den Röhrenmantel herumgeleitet wird.