

gleichen Resultate erhalten wurden, war dies bei Chlor nicht der Fall; war die Kohle im Chlorgas etwa auf 200° erhitzt, so ergaben sich höhere Werte für die Adsorption bei 50°, als wenn die Kohle von Zimmertemperatur auf 50° erhitzt wird. Auch fand nach einigen Tagen noch eine Aufnahme von Chlor durch die Kohle statt, so daß man

eine chemische Einwirkung von Chlor auf die Kohle annehmen muß. Bei 15° und etwa 4 Atm. Chlordruck waren etwa 70 % des Gewichts der Kohle innerhalb einiger Minuten aufgenommen.

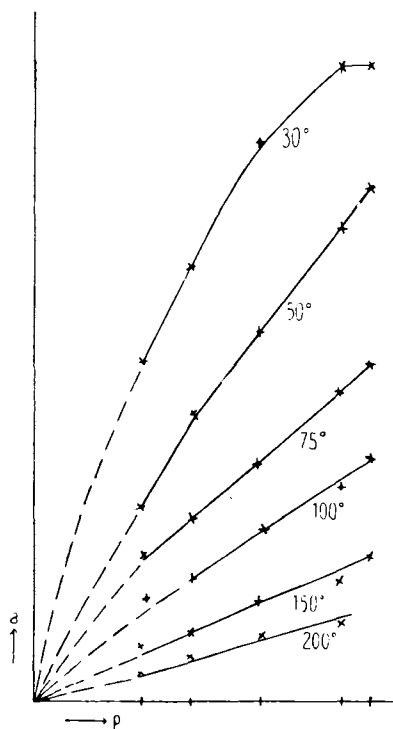


Fig. 3.

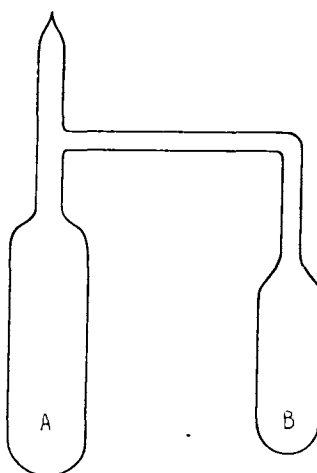


Fig. 4.

III. Beschreibung eines Demonstrationsversuchs.

In der in Fig. 4 abgebildeten Glasapparatur befindet sich in A Holzkohle mit adsorbiertem Ammoniak. Durch Erwärmen von A auf 100° durch siedendes Wasser, wird das Gas ausgetrieben und, je nach der Temperatur von B, in B verflüssigt. Bei Kühlung von A mit Wasser von Zimmertemperatur verdampft in B wieder das verflüssigte Gas. Mittels des einfachen Modells lassen sich folgende Tatsachen demonstrieren:

1. Adsorption und ihre Temperatur- und Druckabhängigkeit.
2. Verflüssigung und Verdampfung eines Gases unter Freiwerden und Bindung von Wärme (Kälteerzeugung).

Danzig, Technische Hochschule.

[A. 136.]

Die Methoden und Apparate der chemischen Analyse mit Röntgenstrahlen.

Von R. BERTHOLD, Dresden.

(Eingeg. 3./9. 1925.)

Von allen bis jetzt gebräuchlichen Anwendungen der Röntgenstrahlen als experimentellem Hilfsmittel in der Chemie ist die Röntgen-Spektroskopie die bekannteste geworden. Die Ursache liegt wohl darin, daß die Analogie dieser Methode mit der Spektralanalyse im sichtbaren Spektrum auch dem Fernerstehenden das Verständnis erleichtert, und daß der Nachweis der drei letzten neuentdeckten Elemente, Hafnium, Masurium und Rhenium röntgenspektroskopisch geführt wurde. Um die heute gebräuchlichen Methoden der Spektralanalyse mit Röntgenstrahlen klarzustellen, sei in möglichster Kürze auf die moderne Atomvorstellung und die Vorgänge beim Auftreffen von Kathoden- oder Röntgenstrahlen auf ein Atom eingegangen.

Um den positiven Kern des Atoms kreisen in den sogenannten Quantenbahnen (sie sind in Fig. 1 der Einfachheit halber als Kreisbahnen angenommen) die negativ geladenen Elektronen. Die Summe ihrer negativen Ladungen ist gleich ihrer Anzahl und kompensiert beim neutralen Atom die ebenso große Summe der positiven Ladungen im Kern. Der Anziehungskraft des Kernes wirkt

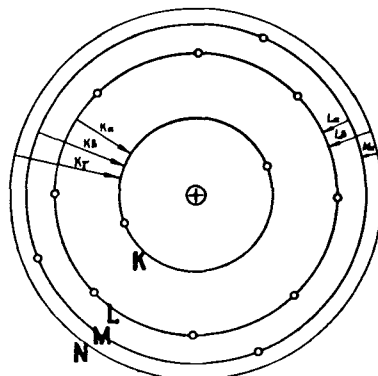


Fig. 1.

die Zentrifugalkraft der kreisenden Elektronen entgegen, so daß sich das ganze System im elektrischen und mechanischen Gleichgewicht befindet. Die Quantenbahnen sind dadurch ausgezeichnet, daß die in ihnen kreisenden Elektronen trotz ihrer Zentripetalbeschleunigung entgegen unseren sonstigen Erfahrungen keine elektromagnetischen Wellen aussenden. Die Abstände der Quantenbahnen voneinander nehmen nach außen hin rasch ab, d. h. die Unterschiede des potentiellen Energieinhalts der Elektronen gegenüber dem Kern werden rasch kleiner.

Das bestehende elektrische und mechanische Gleichgewicht können wir nun stören, wenn wir das Atom in die Bahn von Kathoden- oder Röntgenstrahlen bringen. Durch eine Stoß- oder Resonanzerscheinung wird ein Elektron aus einer der innersten Bahnen herausgeworfen, also vom Atomverband gelöst. Das gestörte Gleichgewicht wird sofort dadurch wieder hergestellt, daß ein Elektron aus einer weiter außen gelegenen Bahn nachstürzt, um das fehlende zu ersetzen. Allmählich füllen sich die entstehenden Lücken von außen wieder auf. Bei dieser Fallbewegung der Elektronen aus weiter außen gelegenen nach inneren Quantenbahnen verlieren sie an Energie der Lage und geben die Differenz als elektromagnetische Wellenenergie nach außen ab. Je weiter die Quantenbahnen voneinander entfernt sind, desto größer ist beim Sturz die freiwerdende Strahlenenergie, d. h. desto größer ist ihr $h\nu$, wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum, ν die Frequenz der Strahlung ist. Bei den Abständen der innersten Quantenbahnen liegt die Frequenz im Gebiet der Röntgenstrahlen, tritt der Vorgang in den äußersten Quantenbahnen auf, so liegt die ausgesandte Strahlung im Gebiet des sichtbaren Spektrums.

Nun hängt aber die ausgesandte Strahlungsenergie nicht nur von den Abständen der Quantenbahnen ab, sondern auch von der Größe der Anziehungskraft des Kernes, d. h. von der Kernladung, so daß, wenn wir den Elektronenfall zwischen Quantenbahnen gleicher Abstände aber bei verschiedener Kernladungszahl betrachten, die freiwerdende Energie der Eigenstrahlung um so größer sein wird, je größer die Kernladung ist. Die Anzahl der Kernladungen aber ist das Charakteristikum des Elements; wir nennen diese Zahl die Ordnungszahl des Elements. Jedes Element sendet also, wenn seine Elektronenbahnen gestört sind, Strahlungen von bestimmten, für das Element charakteristischen Wellenlängen aus.

Bezeichnen wir, wie üblich die Elektronenbahnen von innen nach außen gerechnet mit K, L, M, N usw., so emittiert das angeregte Element dann z. B. seine K-Serie, wenn Elektronen aus weiter außen gelegenen Quantenbahnen zum Ersatz für ein in der K-Bahn fehlendes Elektron in diese Bahn nachstürzen. Da der Ersatz sowohl aus der L-, wie aus der M- oder schließlich aus der N-Bahn erfolgen kann, besteht die K-Serie aus drei Linien, der $K\alpha$ -, $K\beta$ - und $K\gamma$ -Linie, die sich sowohl in ihrer Wellenlänge wie in ihrer Intensität voneinander unterscheiden. Diese Strahlungsserie wird in einem Spektrographen aufgenommen, und den auf der Photoplate aufgezeichneten drei Linien (genau genommen sind es vier, da die erste, die $K\alpha$ -Linie in ein Dublett zerfällt) läßt sich leicht nach ihrer Wellenlänge das Element zurechnen, von dem sie stammen. Dies ist das Prinzip der Methode, welche wir als *linienspektroskopische Methode* oder *Emissionsmethode* bezeichnen wollen.

Eine andere Überlegung führt zu einer zweiten, auch schon gebräuchlichen Methode. Es ist klar, daß, wenn wir eine Kathodenstrahlung oder eine Röntgenstrahlung von solcher Energie auf ein Element fallen lassen, daß sie imstande ist, ein Elektron aus einer der innersten Bahnen herauszureißen, sie dabei den größten Teil ihrer eigenen Energie verliert. Stellen wir also beispielsweise in den Strahlengang einer Röntgenröhre eine nicht allzu dicke Schicht irgendeines Materials und zerlegen spektral die durch das Material hindurchgegangene heterogene Röntgenstrahlung, so werden wir an der Verschiedenheit der Schwärzung auf der photographischen Platte erkennen, daß von einer bestimmten Wellenlänge ab plötzlich sehr viel mehr der einfallenden Strahlung absorbiert wurde. Diese Wellenlänge entspricht derjenigen Strahlungsenergie, die ausreicht, um gerade imstande zu sein, ein Elektron beispielsweise aus der innersten Quantenbahn des betreffenden Atoms herauszureißen. Natürlich hängt auch diese Energie ab von der Kernladungszahl, d. h. die Wellenlänge des Absorptionssprungs ist charakteristisch für das durchstrahlte Element. Geschieht dieser Vorgang an der innersten Quantenbahn, der K-Bahn, so entsteht nur ein einziger Absorptionssprung.

Gegenüber dem verwirrenden Linien- und Bandenreichtum der Spektralanalyse im sichtbaren Gebiet ist die Eindeutigkeit der Röntgenanalyse ein ungeheurer Vorzug. Eine Aufnahmeanordnung nach der linienpektroskopischen Methode zeigt Fig. 2: das Untersuchungs-

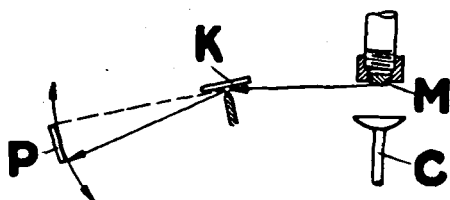


Fig. 2.

material wird auf die auswechselbare Antikathode einer Röntgenröhre gebracht und dort dem Bombardement von Kathodenstrahlen ausgesetzt. Die austretende Strahlung wird an einem Steinsalzkrystall spektral zerlegt und auf einer Photoplate aufgenommen. Eine schematische Anordnung der Absorptionsmethode gibt Fig. 3: Das Material wird in den Strahlengang einer gewöhnlichen Coolidge-Röntgenröhre gebracht, und das Absorptionsspektrum aufgenommen.

Die Empfindlichkeit der linienpektroskopischen Methode ist ziemlich groß, 0,1% Gewichtsteile einer fremden Beimengung werden noch leicht erkannt. Benützt man

die Linienintensität zu quantitativen Feststellungen, so erreicht man etwa eine Genauigkeit von 1–2%. Dieselbe Genauigkeit erreicht man bei der Absorptions-

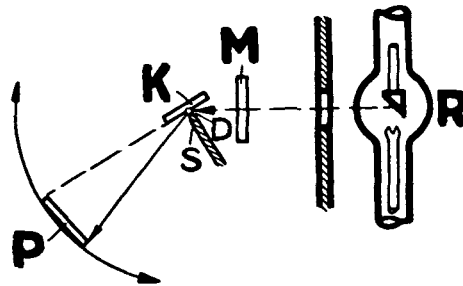


Fig. 3.

methode, wenn man den Schwärzungssprung zu quantitativen Rückschlüssen heranzieht, eine Methode, die neuerdings von R. Glocker ausgebildet wurde.

Fig. 4 zeigt eine Glasanalyse auf Barium. Die Aufnahme stammt aus dem Röntgenlaboratorium an der



Fig. 4.

Technischen Hochschule in Stuttgart (Prof. Dr. R. Glocker). Die Aufnahme läßt aus der Lage des Schwärzungssprungs qualitativ den Bariumgehalt des durchstrahlten Glases erkennen. Die quantitative Auswertung ergab eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der chemischen Analyse. Die auf der Platte vorhandene Linie ist die K-Eigenstrahlung des Antikathodenmaterials der verwendeten Röntgenröhre in erster und zweiter Ordnung. Die Antikathode bestand aus Wolfram.

Apparate und Hilfsmittel.

Die Apparatur setzt sich im wesentlichen zusammen aus dem Hochspannungserzeuger, der Röntgenröhre, dem Spektrographen und bei quantitativer Analyse dem Photometer.

Das Photometer ist eine zu bekannte Einrichtung, als daß es nötig wäre, hierauf nochmals einzugehen.

Der Spektrograph besteht vor allem aus einem Kristall, meist Steinsalz, Kalkspat oder Gips, welcher, dank der Größenordnung seiner Netzebenen-Abstände, die Beugung der Röntgenstrahlen ermöglicht. Ein Uhrwerk unter dem Kristall gibt diesem eine stetig sich verändernde Lage zu den einfallenden Röntgenstrahlen, so daß allmählich das ganze Spektrum zur Abbildung kommt. Ein solcher sogenannter Seemannspektrograph gestattet, sämtliche Elemente von der Ordnungszahl 23 bis 92 zu analysieren. Die Eigenstrahlung der Elemente von Ordnungszahlen niedriger als 23 aber ist so langwellig, daß sie schon in wenigen Zentimetern Luft absorbiert wird. Solche Elemente lassen sich in sogenannten Vakuumspektrographen analysieren; der Strahlengang verläuft hier in stark luftverdünntem Raum. Weil aber zwischen Antikathode und Film irgendein Medium sich

befinden muß (man verwendet meist Goldschlägerhaut), welches den Film vor der Leuchtwirkung des Brennflecks der Antikathode schützt, so kommen wir trotz Vakuumspektrograph mit der Analyse nicht unter Natrium, d. h. ein Element mit der Ordnungszahl 11. Die Elemente 1—11 röntgenspektroskopisch zu untersuchen, ist uns heute noch nicht möglich.

Wir gehen nun weiter zum Strahlungserzeuger, zur Röntgenröhre. Zur Absorptionsanalyse kann prinzipiell jede Röhre Verwendung finden. Man bevorzugt der einfachen Handhabung wegen eine Coolidge-Röhre, meist mit Wolframantikathode und muß lediglich berücksichtigen, daß nicht die Eigenstrahlung des Antikathodenmaterials dieser Röhre mit der Absorptionsbandkante des untersuchten Materials so unglücklich zusammenfällt, daß die Ausmessung des Absorptionssprungs erschwert wird. An sich benutzt man gern die Wolframlinie als Bezugslinie zur Feststellung der Wellenlänge des Absorptionssprungs.

Für die linienspektroskopische Methode müssen Röhren mit auswechselbarer Antikathode verwendet werden, weil ja das Material auf der Antikathode befestigt wird. Die Befestigung selbst ist sehr einfach; es genügt meist, die Antikathode aufzurauen und das gepulverte Material aufzureiben. Als Röhre bevorzugt man Ionenröhren vor den Elektronenröhren; denn die Verdampfung der Glühfäden in Elektronenröhren führt zu einem Niederschlag auf der Antikathode, der seinerseits zur Linienemission und damit zu Fehlschlüssen Veranlassung gibt. Gut bewährt hat sich die metallische sogenannte Siegbahn-Ionenröhre. Den technischen Zusammenbau einer solchen Röhre mit Pumpen usw., wie er von der Koch & Sterzel A.-G., Dresden, ausgeführt wird, zeigt Fig. 5.

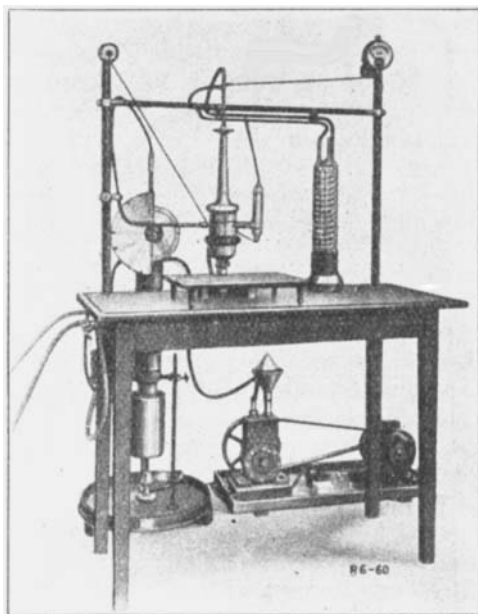


Fig. 5.

Der Hochspannungserzeuger ist ein Transformator, der auf Spannungen bis zu 150 KV transformiert. Diese Spannung reicht völlig aus für alle spektralanalytischen Zwecke, weil sie genügt, die K-Serie des höchstatomigen Elements, Uran, anzuregen. Die Spannung muß über Gleichrichterorgane so an die Röhre gelegt werden, daß deren Polarität stets dieselbe bleibt. Unbedingt zu beachten ist bei Verwendung von metallischen Röhren die einseitige Erdbarkeit der Röntgeneinrichtung, im Interesse des Laboranten. Von Vorteil

ist mit Rücksicht auf die Abkürzung der Expositionszeiten und auf die Röhrenschonung die Verwendung hochgespannten Gleichstroms. Man erreicht dies durch Parallelschalten von Kondensatoren in den Hochspannungskreis. Zwei solche Apparaturen, wie sie von der Koch & Sterzel A.-G. in Dresden für die Zwecke der physikalisch-chemischen Forschung aufgestellt wurden, zeigen Fig. 6 u. 7.

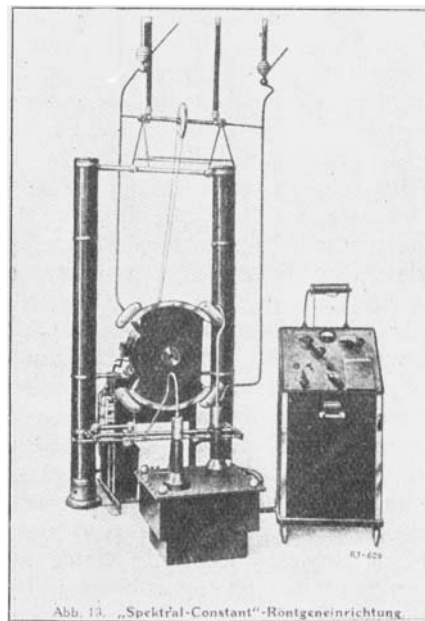


Fig. 6.

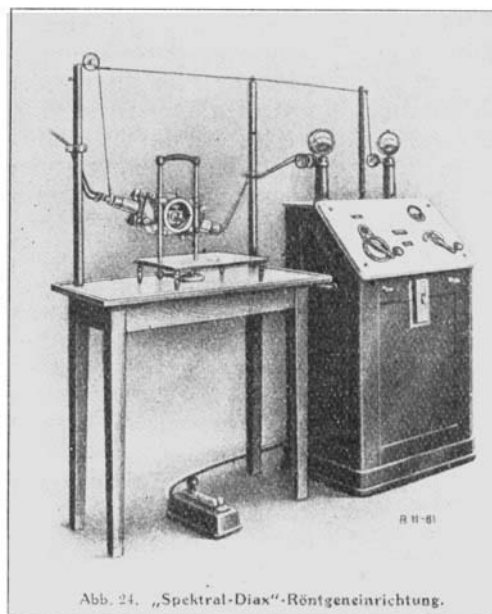


Fig. 7.

Welche Bedeutung die Röntgenspektralanalyse für die praktisch arbeitende Chemie bekommen wird, läßt sich heute vielleicht noch nicht sicher entscheiden. Dem Nachteil, daß die Elemente 1—11 sich der röntgenspektroskopischen Beobachtung entziehen, steht auf der anderen Seite der Vorteil der unbedingten Zuverlässigkeit gegenüber, da keinerlei äußere Einflüsse in Form von Verbindungen oder Aggregatzuständen das Ergebnis beeinflussen können. Auch daß der Materialverbrauch bei diesen Methoden praktisch gleich null ist, bedeutet in manchen Fällen einen nicht unerheblichen Vorzug.

Aber alle bisherigen Ergebnisse rechtfertigen die Vermutung, daß zwar die Röntgenanalyse die bestehenden analytischen Verfahren nicht immer ersetzen, aber sie in wertvollster Weise ergänzen kann. [A. 157.]

Die Lichtechtheit der Körperfarben und deren Bestimmung in natürlicher und künstlicher Lichtquelle.

Mitteilung aus der chemisch-technischen Werkstätte der Württemb. staatl. Kunstgewerbeschule.
Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg
von HANS WAGNER, Stuttgart.
(Eingeg. 4./9. 1925.)

Nachdem die Quarzlampengesellschaft Hanau im letzten Jahr meinem Institut einen Farbprüfer System Hanau leihweise zur Verfügung gestellt hatte, unterzog ich mich der Aufgabe, die verschiedenen, über die Uviolbelichtung vorliegenden, meist vom Standpunkt des Koloristen aus durchgeführten Arbeiten durch eine solche zu ergänzen, die sich lediglich mit den Körperfarben und insbesondere den neueren Pigmentfarbstoffen befaßt. Die Notwendigkeit, hierzu eingehende vergleichende Sonnenbelichtungen durchzuführen, erweiterte das mir gesteckte Arbeitsziel ganz von selbst zu einer Nachprüfung der bisher über die Lichtechtheit der Körperfarben bekannten Tatsachen und insbesondere einer Untersuchung der das Verhalten im Licht beeinflussen Faktoren. Dabei erwies es sich bald notwendig, die Untersuchungsergebnisse in möglichst übersichtlicher Form graphisch darzustellen und so diskutabile Grundlagen zu schaffen, an deren Fehlen bisher alle Versuche einer einheitlichen Lichtechtheitsbestimmung der Körperfarben und vollends einer allgemeingültigen Normierung gescheitert sind.

Aus der Überfülle des Materials kann ich hier nur das allerwichtigste mitteilen, und zwar dasjenige, was am meisten von allgemeinem Interesse sein dürfte, nämlich die Erfahrungen mit der Uviolbelichtung¹⁾ einerseits und andererseits meine Vorschläge zur graphischen Darstellung der Lichtechtheit und damit zur Gewinnung einer Basis für etwaige spätere Normierungen.

Zur Beobachtung wurden etwa 100 Teerfarbstoffe verschiedenster Konstitution, Verlackung, Abmischung und Anreicherung und etwa 20 Mineralfarbstoffe herangezogen. Die Belichtungen erstrecken sich nun über ein Jahr, und es ist nicht verwunderlich, daß sich so für die verschiedensten Anwendungsgebiete, Malerei, Anstrich, Druck usw. besonders interessante Tatsachen ergeben haben, insbesondere auch bezüglich der neuen Pigmentfarbstoffe, hinsichtlich derer die Verbraucher noch auf die Lichtechtheitsangaben der Hersteller angewiesen sind. Über diese Ergebnisse zu berichten, muß ich mir hier ganz versagen. Sie sollen gelegentlich in den speziell interessierten Fachzeitschriften veröffentlicht werden.

Obwohl die Absorption ultravioletter Strahlen durch Glas die Exaktheit der Sonnenbelichtung unter Glas beeinträchtigt, weil die Empfindlichkeit verschiedener Farbstoffe gegen diese Strahlen ganz verschieden ist, wurden doch alle Sonnenbelichtungen aus praktischen Gründen in einem geräumigen Glaskasten ausgeführt. Auch in der Praxis wird man aus denselben Gründen meist ebenfalls unter Glas belichten. Über den Unterschied zwischen direkter Belichtung und solcher unter Glas gibt Fig. 1 an einem besonders ungünstigen Beispiel Aufschluß. Gewählt ist zur Belichtung ein Barytlack von Orange II, also ein gegen ultraviolette Strahlen besonders empfindlicher Farbstoff. Die Differenz ist, wie ersichtlich, so gering, daß sie praktisch vernachlässigt werden kann. Wird dagegen im Quecksilberlicht bei Verwendung einer Quarzlampe mit und ohne

Glasbedeckung belichtet, so zeigt sich nach 20 Stunden, also in einer Zeit, wo der ungeschützte Aufstrich fast verblüht ist, unter Glas noch kaum eine Veränderung.

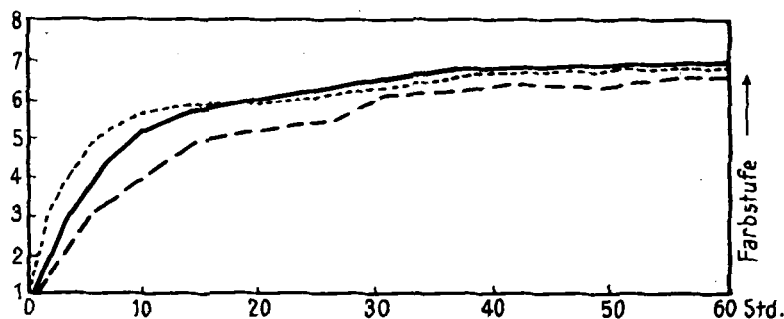


Fig. 1. Belichtungsverlauf einer Pigmentfarbe bei verschiedenen Lichtquellen.

Orange II, Barytlack. — Sonne direkt.
--- unter Glas.
..... U-Licht.

Alle später folgenden Zeitangaben sind, sofern auf den Farbprüfer bezüglich, als Uviol-Stunden²⁾, sofern die Sonnenbelichtung betreffend, als Sonnenstunden gemacht. Da die Vergleichssonnenbelichtungen im Glaskasten bei senkrecht auf fallendem Sonnenlicht in der Zeit von etwa 10—4 Uhr (je nach Jahreszeit) ausgeführt und die Tafeln in der übrigen Zeit im Dunkeln aufbewahrt wurden, kann die Belichtungszeit direkt als Sonnenzeit gerechnet werden. Da die technische Belichtung natürlich nicht mit derartigen Vorsichtsmaßnahmen arbeiten kann, muß sie ihre wirklich erreichten Sonnenstunden in anderer Weise messen, etwa mit Hilfe des Kraisschen Blaupapiers (wobei das später über die Bindemittel Gesagte noch zu berücksichtigen wäre).

Die Farbangabe erfolgt durchweg nach der Ostwaldschen Normierung. Eine andere Möglichkeit, alle zu berücksichtigenden Faktoren graphisch in anschaulicher Weise zum Ausdruck zu bringen und sich überhaupt ohne Zuhilfenahme von farbigem Material verständlich zu machen, besteht schlechterdings nicht. Ich betone das deshalb ausdrücklich, weil sich bei den Pigmentfarben die Mängel dieser Normierung besonders geltend machen, und weil speziell in der Körperfarbenindustrie der Widerstand gegen Ostwald größer ist als sich sachlich begründen läßt. Das ist deshalb bedauerlich, weil gerade eine Arbeit wie die vorliegende ohne das Ostwaldsche Farbsystem gar nicht auf farbige Reproduktionen verzichten und damit wohl überhaupt nicht veröffentlicht werden könnte.

Auf der Basis der Ostwaldschen Normierung ist es möglich, von der Lichtechtheit eines Farbstoffs dasjenige Bild zu bekommen, das sich allein als der Wissenschaft und Technik, jeglicher Diskussion über Farbenlichtechtheit und jeder Normierung als wirklich dienlich, ja unumgänglich notwendig erweist, nämlich das graphische Bild des Belichtungsverlaufs. Und meine wichtigste Aufgabe habe ich darin erblickt, nach experimenteller Festlegung dieses Verlaufs für eine große Zahl von Farben ein Schema auszuarbeiten, das eine einfache graphische Darstellung unter Berücksichtigung aller in Frage kommenden Faktoren ermöglicht.

Bestimmt man die Lichtechtheit eines Farbstoffs nach dem Verhalten innerhalb einer bestimmten Belichtungsfrist oder gar nach dem sehr häufig überhaupt nicht exakt zu bestimmenden Ausbleichungsendpunkt, so erhält man ein Resultat, das nicht nur für wissenschaftliche Zwecke, sondern auch für die Technik völlig ungenügend ist und Anlaß zu den schlimmsten Mißerfolgen geben kann. Es gibt Farben, die bei ungefähr gleichem Ausbleichungspunkte in den ersten Belichtungsstunden ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen, und es gibt solche, die, zuerst einander parallel gehend, allmählich beträchtlich voneinander abweichen. Erst die graphische Darstellung des Verlaufs gibt sicheren Aufschluß über das

¹⁾ Im folgenden abgekürzt: U-Belichtung.

²⁾ Abgekürzt: U-Stunden.