

der Hadding schen Röntgenröhre. Die Versuche mit dem Müller schen Spektrograph wurden mit einem unbeweglichen Kristall  $\text{CaCO}_3$  und mit einem Spalt von 0,05—0,06 mm Breite geführt.

Dabei wurde das Dublett<sup>13)</sup>  $\text{K}_\alpha\text{Cu}$  oder  $\text{K}_\alpha\text{Zn}$  gänzlich aufgelöst. Die Messung der Wellenlängen geschah folgendermaßen: Auf eine kupferne Antikathode wurde das untersuchte Präparat aufgetragen, wobei ihm 5—7% Wolfram beigemischt wurden. Deshalb erschien in der Spektrumaufnahme stets die drei Linien  $\text{K}_\alpha\text{Cu}$ ,  $\text{K}_\beta\text{Cu}$  und  $\text{L}_\alpha\text{W}$  mit bekannten Wellenlängen. Die Wellenlängen der unbekannten Linien wurden nach der Formel

$$\text{Ctg}(\theta_2 - \theta_3) = \frac{a_{1x} a_{23}}{a_{2x} a_{13}} \frac{\sin(\theta_1 - \theta_3)}{\sin(\theta_2 - \theta_3) \sin(\theta_1 - \theta_2)} = \text{Ctg}(\theta_1 - \theta_2)$$

berechnet, wobei  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $\theta_3$  die Winkel der Ablenkung für die bekannten drei Linien und  $a_{1x}, a_{2x}, a_{23}, a_{13}$  die mit dem Komparator gemessenen, gegenseitigen Abstände der betreffenden Linien bezeichnen.

Auf diese Weise konnte man die Wellenlänge mit einer Genauigkeit von 0,1—0,2 X. E. bestimmen.

Wir führen die Tabellen der gefundenen Wellenlängen für die Präparate Nr. 12 und 13 an.

#### Präparat Nr. 13.

Gefunden	Siegbaum-Wert	
1431,48 X. E.	1432,06 X. E.	Zn $\text{K}_{\alpha_1}$
1435,50 X. E.	1435,87 X. E.	Zn $\text{K}_{\alpha_2}$
1348,72 X. E.	1348,34 X. E.	Ir $\text{L}_{\alpha_1}$
1360,01 X. E.	1359,39 X. E.	Ir $\text{L}_{\alpha_2}$

#### Präparat Nr. 12.

Gefunden	Siegbaum-Wert	
1431,54 X. E.	1432,06 X. E.	Zn $\text{K}_{\alpha_1}$
1435,21 X. E.	1435,87 X. E.	Zn $\text{K}_{\alpha_2}$
1497,36 X. E.	1497,23 X. E.	Pt Le

Wegen der schwachen Intensität der Zn-, Ir- und Pt-Linien auf den von den Präparaten Nr. 12 und 13 genommenen Aufnahmen war die Genauigkeit der Messungen geringer als oben angegeben.

Sowohl für die Präparate 12 und 13 als auch für andere Präparate sind keine Linien gefunden worden, die dem Element 75 angehören könnten (die Wellenlängen der  $\text{L}_{\alpha_1}$  und  $\text{L}_{\beta_1}$ -Linien des Elementes 75 sind gleich 1430 bzw. 1235,3 angenommen<sup>14)</sup>; dabei könnten höchstens 1—2% des Elementes 75 in den untersuchten Präparaten sich der Beobachtung entziehen. [A. 276.]

## Das Forschen nach den fehlenden Elementen: Eine Erwiderung auf die Kritiken von W. Prandtl, Walter und Ida Noddack und anderen

von F. H. Loring, London\*).

(Eingeg. 23. Okt. 1926.)

Nach den verschiedenen Kritiken unserer Arbeit hat man den Eindruck, daß nicht alle unsere Veröffentlichungen den oben benannten Forschern bekannt geworden sind<sup>15)</sup>. Beispielsweise sagt W. Prandtl<sup>16)</sup>, daß un-

<sup>13)</sup> = 2 sehr nahe aneinanderliegende Spektrallinien.

<sup>14)</sup> Dolejšek u. Heyrovský, Nature, 116, S. 782, 1925.

<sup>\*</sup>) Übersetzt von Dr. W. Haas.

<sup>15)</sup> J. G. F. Druce, Chem. News, 131, 273 [1925]; F. H. Loring, ebenda, 289; Loring u. Druce, ebenda, 305, 321, 337; Loring, ebenda 371.

<sup>16)</sup> W. Prandtl, Ztschr. angew. Chem. 39, 1049 [1926]; vollständige Übersetzung im Chem. News 133, 225 [1926].

sere röntgenspektographischen Linien dem Zink und dem Wolfram zuzuschreiben sind. Unsere Negative zeigten keine Wolfram-Linien, und wenn eine so schwache Linie wie die  $\text{WL}\beta_s$  (von der Wellenlänge in Angström-Einheiten 1,2354) vorhanden sein sollte — welche wir, wie Prandtl glaubt, der Linie  $75\text{L}\beta_1$  ( $\lambda = 1,2358$ ) zugeschrieben haben — dann sollte Prandtl erklären, wie es möglich ist, daß die weit stärkeren Wolfram-Linien, die in den untersuchten Abschnitt fallen oder fallen sollten, sich nicht auf unseren Negativen zeigten.

Prandtl's Behauptung, daß wir beanspruchen, die Elemente der Ordnungszahlen 85, 87 und 93 entdeckt zu haben, steht nicht im Einklang mit unseren verschiedenen Widerrufen. In unseren Veröffentlichungen haben wir unsere sämtlichen Linien angegeben und versucht, sie zu identifizieren. Das beste, was wir tun konnten, war, die Elemente 75 und 87 als voraussichtlich am sichersten erhaltlich zu betrachten, aber wir geben zu (wenigstens tut es der Autor), daß noch weitere Arbeit nötig ist, um diese Elemente, über allem Zweifel erhaben, vollständig sicherzustellen.

Was W. und Ida Noddack's Kritik<sup>3)</sup> anbetrifft, so sagen sie, unsere Linien sind: Zn  $\text{K}_{\alpha_1}$  und Hg  $\text{L}\alpha_1$ .

Das Quecksilberspektrum war in unserem Falle ein ernstes Problem; jedoch die Abwesenheit der Hg  $\text{L}\beta_1$ -Linie ( $\lambda = 1,0458$ ) auf einem Negativ, das in jeder Beziehung gut war, welches aber ziemlich starke Linien zeigte, die mit den  $\text{L}\alpha_1$ - und  $\text{L}\beta_1$ -Linien des Elementes 75 übereinstimmten, machte es schwierig einzusehen, warum eine so stark ausgeprägte Linie wie die  $\text{Hg}\text{L}\alpha_1$ -Linie übereinstimmend mit  $\text{L}\beta_1$  von 75 allein hätte vorhanden sein können, ohne die gleichzeitige Anwesenheit der nur wenig schwächeren Hg  $\text{L}\beta_1$ -Linie, denn die  $\text{L}\alpha_1$ - und  $\text{L}\beta_1$ -Linien sind, im allgemeinen in der Intensität nur wenig verschieden — sagen wir im Verhältnis 10 zu 8.

Dieses wurde von dem Autor in Erwägung gezogen, als weitere Versuche gemacht wurden, und bald nach den früheren Abhandlungen<sup>4)</sup> veröffentlicht.

Eine Klärung dieser Widersprüche oder Beobachtungen liegt vielleicht darin, daß die stärksten charakteristischen Linien des Elementes 75 genügend mit den Zn  $\text{K}_{\alpha_1}$  und Hg  $\text{L}\beta_1$ -Linie übereinstimmten, so daß wir darauf aufbauen konnten und infolgedessen ein Spektrum falscher Intensität entstand, welches uns dazu führte, anzunehmen, daß eine beachtenswerte Menge 75 in unserem Endprodukt vorhanden war. Das würde auch erklären, warum die 75  $\text{L}\beta_2$ -Linie auf einem besonders guten Negativ nicht gefunden wurde, und auch die Abwesenheit der Hg  $\text{L}\beta_1$ -Linie auf demselben Filme verständlich machen, da die Belichtung das Gebiet dieser Linien deckte, sich erstreckend bis zu den Ag Br-Absorptionsrändern.

Im „Nature“ vom 26. Dez. 1925, p. 943, erschien eine Kritik — die erste. Auch hier scheint ein Mißverständnis vorgelegen zu haben, da wir gar nicht beansprucht hatten, sämtliche dort angegebenen Elemente entdeckt zu haben (siehe die Erwiderung des Autors auf die Kritik im „Nature“ vom 30. Jan. 1926, p. 153). Auch hier wurden unsere Linien dem Zink und dem Quecksilber zugeschrieben, aber, wie oben gesagt, machten spätere Versuche es schwierig, über die Hg  $\text{L}\alpha_1$ -Linie Rechenschaft zu geben, wo die Hg  $\text{L}\beta_1$ -Linie (die nächste in Intensität) nicht auf dem Negativ vorhanden war. Die Superposition der Linien oder übereinstimmende Strahlungen erklären, wie oben erwähnt, diese Tatsache.

<sup>3)</sup> W. und Ida Noddack, Metallbörse 16, 2129 [1926]; vollständige Übersetzung im Chem. News 133, 241 [1926].

<sup>4)</sup> Loring, Chem. News 132, 101 [1926].

In dem „Chemical Review“<sup>5)</sup> verweisen zwei vereinigte Autoren auf die obigen Kommentare im „Nature“ und erklären, daß eine Anzahl Widersprüche in unseren Behauptungen vorhanden sind. Es ist klar, daß manche unserer Behauptungen vieles zu wünschen übrig ließen, aber das kann von manchen der Abhandlungen auf diesem Gebiete gesagt werden, die seit unserer ersten Veröffentlichung erschienen sind. Diese Widersprüche sind teilweise dadurch entstanden, daß die physikalische Seite von der chemischen Seite des Problems getrennt gehalten wurde. Es schien uns, als ob wir eine ganze Menge von „75“ - wenigstens bei ein oder zwei Versuchen -- erhalten hatten; mit dem Wunsche, die chemischen Befunde nicht zu beeinträchtigen, ließen wir sie gelten, auch ohne genügende Bestätigung von der physikalischen oder röntgenpektrographischen Seite.

Es war notwendig, die Annahme zu machen, daß eine 75-Verbindung möglicherweise flüchtig sein könnte und sich nicht genügend lange auf der Antikathode der Röntgenröhre aufhalten würde, um Linien zu registrieren, um damit eine Beeinträchtigung des chemischen Teils durch röntgenspektrographische Befunde negativer Art zu verhindern.

Nach kürzlich unternommenen unveröffentlichten Untersuchungen mit gewöhnlichen flüchtigen Substanzen auf der Antikathode, wird dieses Fehlen der Linien, bedingt durch die Schwäche der Strahlung, experimentell als möglich erwiesen. Daraufhin glauben wir, daß flüchtige Verbindungen vorhanden waren.

Ob irgendwelche von den in Frage kommenden Elementen in der Röntgenröhre<sup>6)</sup> bearbeitet werden können, ist noch unsicher, aber Untersuchungen sind im Gange, mit dem Ziele, diese Möglichkeit zu prüfen. Manche Resultate wurden erhalten, welche klar einen Prozeß der Elementbildung andeuten, genau wie angegeben<sup>6)</sup>, aber bis zur Veröffentlichung aller Einzelheiten sollte diese Behauptung als bedeutungslos behandelt werden.

Wir schätzen und respektieren die Arbeit, die von anderen auf demselben Gebiet geleistet worden ist, und hoffen, daß diese Erklärungen in dem gleichen freundlichen Geiste aufgenommen werden, in dem sie gegeben worden sind, da das Problem der Isolierung der fehlenden Elemente ein schwieriges ist, und es nicht wundernimmt, daß unsere Abhandlungen in manchen Einzelheiten nicht klar verstanden worden sind. [A. 313.]

## Die Entgasung von Kesselspeisewasser.

Vortrag in der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel 1926, Fachgruppe für Wasserchemie

von W. TÖLLER, Düsseldorf.

(Eingeg. 21. Sept. 1926.)

Um die geeigneten Mittel zur Beseitigung der Korrosionen in Dampfkesseln zu finden, muß man sich zuerst Klarheit darüber verschaffen, auf welche Bestandteile des zur Speisung der Kessel verwendeten Wassers die Anfressungen in den Kesseln zurückzuführen sind. Während man zunächst vermeinte, den gelösten mineralischen Bestandteilen, vor allem den Chlorverbindungen, z. B. dem Magnesiumchlorid, die Schuld zuschieben zu müssen, fand man recht bald, daß die Hauptursache für die Korrosionen in den im Speisewasser ge-

<sup>5)</sup> T. J. Patton und L. J. Waldbauer, Chem. Rev. 3, 81 - siehe 89-90 [1926].

<sup>6)</sup> Loring, Chem. News 132, 311 [1926].

lösten Gasen zu suchen ist. Bestätigt wird diese Auffassung noch dadurch, daß die gefürchteten Korrosionen auch dann auftreten, wenn nur Destillat oder Kondensat zur Speisung gelangt, das außer den Gasen keine weiteren Bestandteile gelöst enthält oder diese doch in nur äußerst geringer, praktisch nicht mehr in Frage kommender Menge aufweist.

Infolge dieser Erkenntnis entstand alsbald ein heftiger Streit zwischen zwei Anschaulungen, der einen, welche die gelöste Kohlensäure, der anderen, die den gelösten Sauerstoff für die Korrosionen verantwortlich macht. Eine endgültige Klärung dieser Frage ist bis heute noch nicht erfolgt und dürfte sich auch infolge der Fragestellung nicht ermöglichen lassen. Unsere heutige Auffassung geht dahin, daß fast immer, infolge der Säurewirkung des Wassers -- entsprechend der Wasserstoffionenkonzentration, die bei wachsender Temperatur und steigendem Druck bedeutend zunimmt und bei den Verhältnissen, bei denen die Dampfkessel arbeiten, schon beträchtliche Werte annehmen kann -- eine Auslösung von Eisen aus den Kesselwandungen, wenn auch nur in geringem Maße, stattfindet, und zwar bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, der durch die jeweilige Wasserstoffionenkonzentration des betreffenden Wassers bedingt ist.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß durch die Lösung von Kohlensäure im Wasser die Wasserstoffionenkonzentration und damit seine eisenlösenden Eigenschaften, die sich bei hohen Gehalten an freier Kohlensäure zu einer direkten Säurewirkung ausbilden können, zunehmen. Im Wasser gelöster Sauerstoff wirkt nun als Depolarisator und stört das entstandene Gleichgewicht, indem er das in Lösung befindliche zweiwertige Eisen oxydiert und ausfällt. Hierdurch wird weiteres Eisen zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes in Lösung genommen. Es findet also solange eine weitere Eisenlösung (Korrosion) statt, als Sauerstoff dem System zugeführt wird. Begünstigt wird noch der oben angegebene Vorgang durch Auftreten von Potentialdifferenzen, die durch uneinheitliche Gefügekonstruktionen der Kesselbleche an verschiedenen Stellen der Kesselwandungen bedingt sind.

Auf Grund dieser Auffassung über den Korrosionsvorgang ergeben sich die verschiedenen Wege zu seiner Bekämpfung. Zunächst kommen hier die Vorschläge in Betracht, den Inhalt der Kessel auf einen gewissen Grad der Alkalität zu erhalten, der über der sogenannten Schwellenkonzentration liegt. Durch dieses Vorgehen wird die Säurewirkung des Wassers bedeutend herabgesetzt, und dadurch die grundlegende Bedingung für das Auftreten von Korrosionen in ihrer Wirksamkeit weitgehend eingeschränkt. Sodann hat man gefunden, daß es möglich ist, durch Zusatz gewisser Salze zum Kesselwasser eine Verminderung des Rostangriffes herbeizuführen; als solche kommen hauptsächlich Sauerstoffträger und unter diesen vor allem die Chromsalze in Frage. Der hohe Preis sowie schwierige Dosierung dieser Mittel verhindern ihre weitgehende Verwendung. Hingegen wird es immer zu empfehlen sein, den Grad der Alkalität des Kesselwassers über der Schwellenkonzentration zu halten.

Als weiteres Mittel zur Verhütung von Rostangriffen kämen Schutzüberzüge in Betracht. Schutzanstriche aus organischen oder anderen Stoffen behindern indes stark den Wärmeübergang und bergen in sich die Gefahr von Wärmetastanungen samt deren Folgen. Sie sind daher für Dampfkessel nicht geeignet. Überzüge