

Die Entwicklung der chemischen Röntgenspektroanalyse.

Von PAUL GÜNTHER.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 27. August 1927.)

Vor längerer Zeit ist an dieser Stelle¹⁾ über die Verwendbarkeit der Röntgenspektroskopie zu chemisch-analytischen Zwecken berichtet worden. Die Entwicklung der letzten Jahre läßt es gerechtfertigt erscheinen, erneut den Stand des Verfahrens zu beschreiben.

Als Spitzenleistung der Methode ist vor allem die Entdeckung dreier neuer Elemente bekanntgeworden: des Masuriums (43) und Rheniums (75) durch W. Noddack²⁾, J. Tacke und O. Berg, und des seltenen Erdmetalles Illinium (61) durch Hopkins³⁾ und Yntema. Da man von den Eigenschaften eines neuen Elementes keine so genau voraus berechnen kann wie sein Röntgenspektrum, so liegt hier eine einzigartige Überlegenheit der röntgenanalytischen Methode über alle anderen vor. Wie weit man nun dieses Verfahren überhaupt zur qualitativen Analyse verwenden wird, das hängt außer von den Besonderheiten des experimentellen Aufwandes, über den das Wesentliche schon früher gesagt worden ist, von der Empfindlichkeit des Nachweises ab. Diese Fragestellung aber läuft schon auf eine Aussage über den Zusammenhang zwischen der Konzentration der strahlenden Atome auf der Antikathode und der Intensität der charakteristischen Emission hinaus und kann nur im Anschluß an das allgemeine Problem der quantitativen Röntgenspektroanalyse erörtert werden.

Es ist nämlich der wichtigste Fortschritt der letzten Jahre, daß heute mit größerer Sicherheit als früher quantitativ-analytische Schlüsse aus Röntgenspektrogrammen gezogen werden können. Allerdings ist der Anwendungsbereich der Methode hier beschränkt, wenn auch mehr aus Zweckmäßigkeitsgründen als aus prinzipiellen Gründen, und vielleicht wird die quantitative Röntgenanalyse sogar immer nur eine Spezialmethode bleiben, aber man übersieht heute im allgemeinen ihre Grenzen, und damit ist ein gewisses Ziel der Entwicklung wohl erreicht.

Dasjenige Verfahren nun, das man theoretisch am besten übersieht und das in günstigen Fällen sehr wertvolle Ergebnisse liefert, knüpft nicht unmittelbar an die früher geschilderte Entwicklung der Methode an. Von R. Glocker⁴⁾ und W. Frohnmayer ist das Absorptionsvermögen der Stoffe für Röntgenstrahlen zu einer quantitativen Bestimmung ihrer Konzentration benutzt worden.

Es gibt auch im Gebiete des sichtbaren Lichtes ein Verfahren der quantitativen Analyse durch Absorptionsmessungen, die Kolorimetrie, und eine verfeinerte Form der Kolorimetrie ist es auch nur, wenn man etwa die seltenen Erden durch die Tiefe ihrer Absorptionsbanden bestimmt, wie sie im Spektroskop erscheinen. Aber das Gebiet der sichtbaren Strahlung ist sehr eng — nur eine Oktave breit — und so erscheint es verständlich, daß

man es, die Gesamtheit der chemischen Verbindungen überblickend, als eine sehr verbreitete Eigenschaft der Materie feststellen muß, im sichtbaren Gebiet ganz unselektiv oder fast gar nicht zu absorbieren: die meisten Stoffe sind weiß oder farblos durchsichtig. Erst wenn man in das Gebiet des unsichtbaren Ultravioletts oder Ultrarots fortschreitet, erscheinen allgemein „Färbungen“. Aber diese Absorptionen sind meist über breite Frequenzbereiche erstreckt und allgemein unsystematisch, und was sich an analytischen Methoden auf Absorptionsmessungen im optischen Gebiete gründet, spielt für eine allgemeine Betrachtung eine sehr geringe Rolle.

Wesentlich günstiger liegen die Absorptionsverhältnisse im Gebiete der Röntgenstrahlen. Schon der Umstand, daß die Röntgenspektren eine so einfache Systematik haben, und daß sie wegen ihrer Entstehung im tiefen Atominnern durch die chemischen Bindungen des Atoms praktisch⁵⁾ nicht beeinflusst werden, ist vom analytischen Standpunkt aus gesehen ein großer Vorteil gegenüber den Verhältnissen im sichtbaren Gebiet. Das selektive Absorptionsvermögen für Röntgenstrahlen kommt auf folgende Weise zustande. Während im Gebiet des sichtbaren Lichtes Absorptionslinien jedenfalls immer da auftreten müssen, wo bei der Emission charakteristische Linien vorhanden sind, weil die Elektronensprünge an der Peripherie des strahlenden Atoms ebensogut im Sinne einer Hebung des Elektrons auf eine höhere Quantenbahn (Absorptionsakt) wie im Sinne eines Herabfallens des Elektrons in eine tiefere erlaubte Bahn (Emissionsakt) erfolgen können, liegen die Verhältnisse im Röntgengebiet anders. Im Gegensatz zu den peripheren Elektronen, deren Sprünge die optischen Spektren hervorrufen, finden die kernnahen Elektronen, denen die Röntgenspektren zugeordnet sind, die unmittelbar über ihnen gelegenen Bahnen voll besetzt, und ein Absorptionsakt kann darum nur erfolgen, wenn das aufgenommene Energiequantum groß genug ist, um das Elektron aus der Tiefe bis auf die erste nicht voll besetzte Bahn, d. h. also bis an die Peripherie zu heben. Dies bedeutet, daß in solchem Falle Röntgenstrahlen von größerer als einer bestimmt definierten Wellenlänge überhaupt nicht selektiv absorbiert werden, daß also hier ein Sprung in dem Absorptionsvermögen auftritt. An einer solchen Absorptionskante ist also der Absorptionskoeffizient nach der Seite der kürzeren Wellen, also der größeren Quanten, hin größer als auf der Seite der längeren Wellen. Während also beim Emissionsakt, d. h. bei der Wiederherstellung des im innersten Gefüge gestörten Atombaus, alle kernnahen Bahnen aufgefüllt werden und dementsprechend der Linienreichtum der Emissionsspektren entsteht, spielt beim Absorptionsakt nur die Peripherie des Atomes als Ziel und eine einzelne kernnahe Bahn als Ausgangspunkt des Elektronensprunges eine Rolle, und im Ergebnis tritt beim Ab-

¹⁾ P. Günther, Ztschr. angew. Chem. 37, 355 [1924]. Vgl. auch Naturwiss. 14, 1109 [1926].

²⁾ W. Noddack, J. Tacke u. O. Berg, Naturwiss. 13, 567 [1925]; Ber. d. Berliner Akademie 1925, 400 [1925].

³⁾ J. A. Harris, L. F. Yntema u. B. S. Hopkins, Nature 117, 792 [1926]; Science 63, 575 [1926].

⁴⁾ R. Glocker u. W. Frohnmayer, Ann. Physik 76, 369 [1925].

⁵⁾ Tatsächlich hat Bergengren (Ztschr. Physik 3, 247 [1920]) gerade an den Absorptionskanten zuerst einen Einfluß der chemischen Bindung auf das Röntgenspektrum beobachtet, doch ist dies für die praktische chemische Analyse ohne Bedeutung. Es erscheint allerdings möglich, daß später einmal Präzisionsmessungen am Röntgenspektrum als Hilfsmittel zu Konstitutionsbestimmungen Verwendung finden werden.

sorptionsvermögen jede innere Elektronenschale nur in Form einer einzigen⁶⁾ Absorptionskante in Erscheinung.

Außer dieser selektiven Absorption, die man eben als Schwärzungssprung auf einer photographischen Platte erhält, wenn man kontinuierliches Röntgenlicht durch ein Präparat hindurchgehen läßt, und deren Lage natürlich für die absorbierende Atomart charakteristisch ist, gibt es noch eine andere, nicht selektive Absorption, die der allgemein bekannten Regel folgt, daß die Röntgenstrahlung um so durchdringender ist, je kurzwelliger sie ist. Auf die Ursachen und die Besonderheiten dieser kontinuierlichen Absorption hier einzugehen, ist nicht erforderlich, da sie uncharakteristisch und demgemäß für die Analyse uninteressant ist. Was sich nun experimentell aus der Gültigkeit dieser beiden gegenläufigen Gesetzmäßigkeiten ergibt, wird aus Abb. 1 ersichtlich, die das Absorptionsvermögen einer photographischen

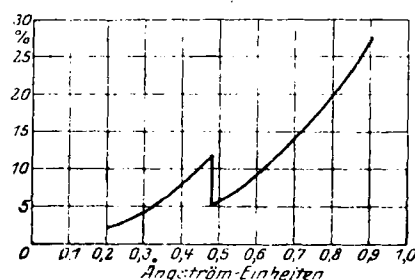


Abb. 1.

Absorptionsvermögen einer photographischen Bromsilberschicht in Prozenten.
(Nach Messungen von Bouwers.) (1,52 mg AgBr pro Quadratmeter.)

photographischen Bromsilberschicht in Prozenten in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge wiedergibt. Die beiden gekrümmten Kurvenstücke zeigen das Gesetz der kontinuierlichen Absorption, nämlich Vermehrung des Absorptionsvermögens mit zunehmender Wellenlänge. Aber bei derjenigen Wellenlänge, deren Quanten gerade ausreichen, um ein Elektron aus dem K-Niveau des Silbers bis an die Oberfläche zu heben, überlagert dieser selektive Absorptionseffekt, der das Wirksamwerden eines neuen Mechanismus im Atom bedeutet, den kontinuierlichen, und zwar so stark, daß der Gang der Absorption mit der Wellenlänge sich an dieser einen Stelle ganz umkehrt; neben dieser Grenzfrequenz wird auf der harten Seite stärker als auf der weichen absorbiert, und erst im beträchtlichen Abstände davon stellt die Abnahme des Absorptionsvermögens mit abnehmender Wellenlänge die ursprüngliche Durchlässigkeit wieder her. Da dieser Absorptionsakt eindeutig durch die Struktur des unregierten Atoms bestimmt ist, so muß die Größe des experimentell beobachteten Effektes eindeutig mit der Zahl der Atome, d. h. mit der Konzentration dieser Atomart in der durchstrahlten Schicht verknüpft sein, und damit wird eine quantitative Analyse durch Beobachtung von Absorptionsintensitäten an den charakteristischen Sprungstellen möglich.

Die Ausführung der Methode von Glocker und Frohmayer gestaltet sich folgendermaßen. Wenn J_1 und J_2 die Schwärzungen unmittelbar links und rechts von der Absorptionskante sind und p die Gewichtsmenge des absorbierenden Elementes angibt, die in einem Quadratcentimeter der durchstrahlten Schicht enthalten ist, so läßt sich die Beziehung ableiten

$$\frac{J_2}{J_1} = e^{-c \cdot p},$$

worin e die Basis der natürlichen Logarithmen ist und die Größe c als charakteristische Konstante für jede einzelne Atomart deren besonderem Absorptionsver-

⁶⁾ Im allgemeinen haben diese Absorptionskanten eine Feinstruktur, entsprechend dem Umstande, daß die Grundniveaus im Atombau, von dem hier schematisierend gesprochen wurde, selbst nicht streng einheitlich sind. Doch spielt das im Hinblick auf das Ziel dieser Betrachtungen keine Rolle.

mögen Rechnung trägt. Wenn man also J_1 und J_2 durch photometrische Messungen bestimmt, und die Konstante c kennt, so kann man p berechnen und hat damit die Konzentration derjenigen Atomart in dem durchstrahlten Präparat, die die durch ihre bestimmte Wellenlänge charakterisierte Absorptionskante verursacht hat. Wie man beim Photometrieren der Sprungtiefe vorgeht, ist aus Abb. 2 ersichtlich, in der die Ordinate die Schwärzung mißt, und die Abzisse die Abstände links und rechts von dem Absorptionssprung bei AB angibt. Man photo-

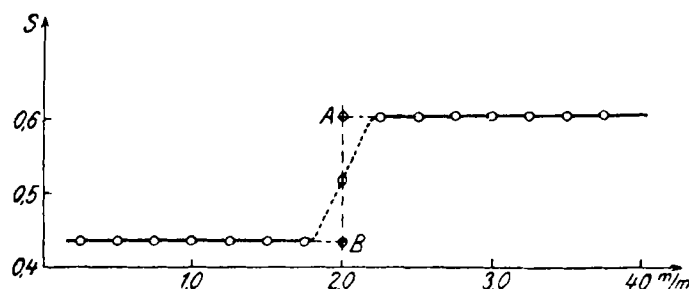


Abb. 2.

Photometrierung eines Absorptionssprunges. (Glocker und Frohmayer.)

metriert bis zu Abständen von je 2 mm links und rechts mehrfach mit einem Mikrophotometer und extrapoliert dann in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise auf den wirklichen Absorptionssprung, wobei auch die allgemeine Schleierschwärzung der Platte durch Subtraktion zu berücksichtigen ist.

Etwas Prinzipielles an der Methode ist die Bestimmung der Konstanten c . Wie man aus der mitgeteilten Formel ersieht, ist es für die Genauigkeit der Ermittlung von p vorteilhaft, wenn c groß ist, und ferner ist es günstig, wenn die Schwärzungen J_1 und J_2 recht verschieden sind. Nun hat man das letztere bis zu einem gewissen Grade dadurch in der Hand, daß man die Dicke der absorbierenden Schicht vergrößert. Die Konstante c muß für jede einzelne Atomart besonders ermittelt werden. Wie Glocker und Frohmayer hierbei auf empirische Weise vorgegangen sind, soll am Beispiel des Bariums gezeigt werden. Man ermittelt für verschiedene Bariumgehalte p in der absorbierenden Schicht die zugehörigen Absorptionssprünge $\frac{J_2}{J_1}$; durch Einsetzen der gefundenen Werte in die Gleichung läßt sich dann c berechnen, der sich für Barium zu 24 ergibt. Wie gut die beobachteten Größen $\frac{J_2}{J_1}$, die von den Autoren als Sprungfaktor F bezeichnet werden, und die im Quadratcentimeter enthaltene Bariummenge der Formel genügen, zeigt die Abb. 3, in der die kleinen

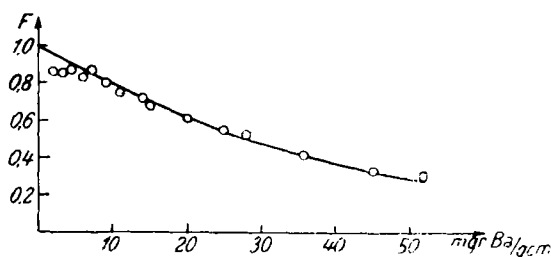


Abb. 3.

Bestimmung von c für Barium. (Glocker und Frohmayer.)

Kreise die beobachteten Punkte darstellen und die Kurve die mit $c = 24$ ausgezogene Funktion ist. Man sieht, wie für die Bariumkonzentration 0 das Schwärzungsverhältnis an der Absorptionskante 1 ist und wie es sich mit steigender Bariumkonzentration von diesem Werte entfernt. Die Autoren haben für eine größere

Anzahl von Elementen zwischen den Ordnungszahlen 42 bis 90 diese charakteristischen Konstanten bestimmt und auch eine Interpolationsformel für ihren Gang mit der Ordnungszahl angegeben, so daß man also die Mehrzahl der bekannten Elemente auf diese Weise bestimmen kann. Man kann allermeistens die K-Absorptionskanten für die analytische Bestimmung verwenden, doch sind für die schwersten Elemente von den Autoren auch die Verhältnisse an den L-Absorptionskanten vermessen worden.

Die ganze Methode hat den Vorteil, daß man ihre Leistungsfähigkeit allgemein weitgehend übersehen kann und daß ihre experimentelle Ausführung vergleichsweise geringe Schwierigkeiten bereitet. Man bringt ja bei diesen Absorptionssmessungen die Analysesubstanz nicht in die evakuierte Röntgenröhre hinein, was meistens zu Vakuumschwierigkeiten führt, sondern die Analysesubstanz befindet sich in Form einer Lösung in einem Hartgummitrog oder als geschüttetes Pulver oder als Metallblech draußen im Strahlengang, wobei sie weder erlitzt wird noch wie auf der Antikathode der Röntgenröhre durch die auftreffenden Elektronen gröblich oder atomar zerstäubt werden kann. So können keine Substanzverluste eintreten. Und von der Röntgenröhre wird nur verlangt, daß sie in der Nähe des zu beobachtenden Absorptionssprungs kräftig kontinuierlich strahlt und nicht gerade eine charakteristische Spektrallinie emittiert. Es kann also eine technische abgeschmolzene Röhre mit geeigneter Antikathode sein.

Die Leistungsfähigkeit dieser Methode ist unter günstigen Umständen sehr groß. Man kann leicht übersehen, welches die günstigen Fälle sind. Hat man eine stark absorbierende Atomart neben lauter schwachabsorbierenden anderen Atomen, so wird sich das Absorptionsvermögen der zu betrachtenden Atome vergleichsweise stark geltend machen, und man kann dieses Element recht genau bestimmen. So konnten die Autoren den Bariumgehalt einer Glassorte, der nach der chemischen Bestimmung 5,8% betrug, röntgenanalytisch zu 5,45% ermitteln. Der Antimongehalt eines Silicates wurde chemisch-analytisch zu 3,6% und röntgenanalytisch zu 3,35% gefunden. Diese Zahlen beweisen die hohe Leistungsfähigkeit der Methode. Und hier ist auch die Empfindlichkeit zahlenmäßig zu belegen. Die Tabelle 1

Tabelle 1.

Mindestmenge in mg/qcm zur Erzeugung eines eben noch deutlich wahrnehmbaren K-Absorptionssprungs.

Mo 0,7	Sb 1,6	W 6,3
Ag 1,1	Ba 2,1	Pb 9,0
Sn 1,5	Ce 2,2	Th 16

gibt die Mindestmenge des betrachteten Elementes in einem Quadratcentimeter der durchstrahlten Schicht an, die noch eben einen deutlichen Absorptionssprung verursacht. Etwas höher fängt dann auch die Bestimmbarkeit an.

Ungünstiger liegen die Verhältnisse, wenn das Absorptionsvermögen der anderen Atomarten neben dem der zu bestimmenden beträchtlich wird. Immerhin haben aber auch dann die aus den Dichtesprüngen an der Absorptionskante ermittelten Analysenwerte noch einen bestimmten Sinn: sie stellen nämlich Mindestwerte dar, wobei der Fehler auch noch größtmäßig abgeschätzt werden kann. Wenn die Absorptionswirkung der fremden Beimengungen die des zu bestimmenden Elementes etwa um das Zwanzigfache übersteigt, versagt die Methode.

Es ist ein großer Vorteil dieses Verfahrens von Glocker und Frohnmayer, daß man seine Leistungsfähigkeit und seine Anwendungsbreite auf Grund einfacher Überlegungen klar übersieht. Demgegenüber enthält das Emissionsverfahren, das zu

qualitativen Zwecken fast ausschließlich verwandt wird, und das heute auch quantitativ zu beträchtlichen Leistungen entwickelt ist, im einzelnen noch manche Unklarheiten. Der Bereich der Wellenlängen, mit denen dies Verfahren arbeitet, ist inzwischen weit ins kurzwellige Gebiet hinein erweitert worden. Während man die Betriebsspannungen von Röntgenröhren, die eine Analysesubstanz auf der Antikathode enthielten, wegen der Schwierigkeiten der Entgasung im allgemeinen unter vierzig Kilovolt hielt und somit von den schwereren Elementen nur die L-Serien erregte, haben U. Dehlinger, R. Glocker und E. Kaupp⁷⁾ durch die Verwendung sehr viel höherer Spannungen einen beträchtlichen analytischen Erfolg erzielt. Sie konnten in einem Präparat von R. J. Meyer, G. Schumacher und A. Kotowski⁸⁾ das Element 61 durch zwei Linien seiner K-Serie nachweisen, während ein eindeutiger Beweis für sein Vorhandensein durch die weichere L-Emission nicht zu erbringen gewesen war. Es scheint also zum mindesten in diesem Falle die K-Emission analytisch günstiger zu sein.

Welche experimentellen Schwierigkeiten die analytische Emissionsspektroskopie besitzt, ist schon früher hier erörtert worden. Daß man sie heute auch zu quantitativen Schlüssen verwenden kann, beruht auf der experimentellen Möglichkeit, Röntgenstrahlen von nicht allzu verschiedenen Frequenzen in genau demselben Verhältnis, wie sie von der Antikathode vermischt ausgesandt werden, getrennt zur Messung zu bringen. Dabei ist grundsätzlich Neues in der Konstruktion von Analysenspektrographen, die sich alle mehr oder weniger an die klassischen Konstruktionen Siegbahns anlehnen, nicht hinzugekommen, und das kann wohl auch nicht geschehen. Nach wie vor werden nebeneinander Spektrographen mit gedrehten und mit feststehenden Kristallen verwandt, ganz neuerdings der letztere Typ von G. v. Hevesy und J. Böhm⁹⁾ auch zu quantitativen Zwecken. Denn wenn man sich, wie die genannten Autoren, darauf beschränkt, Linien, die einander ganz nahe benachbart sind, zu vergleichen, so wird der Umstand bedeutungslos, daß diese Frequenzen ja nicht von demselben Punkte des Brennfleckes herkommend zur Reflexion gelangen, denn die Flächenhelligkeit des Brennfleckes ändert sich ja nicht sprungweise und ist an zwei ganz benachbarten Emissionsstellen eben gleich. Will man allerdings zwei etwas entferntere Linien miteinander vergleichen, was bei geringeren Genauigkeitsansprüchen praktisch manchmal geschehen wird, so ist das Schwenken des Kristalls doch erwünscht. In den gebräuchlichen Frequenzbereichen ist das Absorptionsvermögen der Luft so groß und mit der Frequenz so veränderlich, daß man Vakuumspektrographen verwenden muß.

Das Dispersionsvermögen der Spektrographen muß groß sein, weil sonst bei kompliziert zusammengesetzten Substanzen infolge des Linienreichtums der Emissionsspektren Koinzidenzen vorkommen. Der Spektrograph von G. v. Hevesy hat 16,2 cm Radius, dabei entspricht auf der photographischen Platte ein Abstand von 5,5 mm 100 X-Einheiten.

Sehr harte Strahlen kann man nach der früher beschriebenen Bragg'schen Methode nicht spektrosko-

⁷⁾ U. Dehlinger, R. Glocker u. E. Kaupp, Naturwiss. 14, 772 [1926].

⁸⁾ R. J. Meyer, G. Schumacher u. A. Kotowski, Naturwiss. 14, 771 [1926].

⁹⁾ G. v. Hevesy u. J. Böhm, Ztschr. anorg. allg. Chem. 164, 69 [1927].

pieren, und so haben U. Dehlinger¹⁰⁾, R. Glocker und E. Kaupp bei ihren Versuchen mit den K-Spektren der seltenen Erden nach der Lochkammermethode mit Hilfe eines Seemannsspektrographen gearbeitet. Diese Methode besteht im Prinzip darin, daß der Spalt („Loch“) sich im Strahlengange hinter dem dispergierenden Kristall, also zwischen diesem und dem Film befindet, während das ganze System Kristall-Spalt-Film zur Erzielung der verschiedenen Inzidenzen gegen den Brennfleck geschwenkt wird.

Die Röntgenröhren für die analytische Spektroskopie sind heute oft Elektronenröhren, da die Verbesserung der Hochvakuum pumpen in den letzten Jahren die Erreichung des erforderlichen Vakuums auch bei schwerer zu entgasenden Analysesubstanzen ermöglicht hat. Für sehr hohe Spannungen verwendet man Ionenröhren von großem Volumen.

Um jeden Fehler auszuschließen, der durch eine Veränderung der Analysesubstanz unter dem Einfluß des Elektronenstroms (Verdampfung, Zerstäubung), entstehen könnte, hat H. Stintzing¹¹⁾ eine Röhre konstruiert, bei der die Analysesubstanz in Form eines Preßkörpers eingebracht wird, der während des Betriebes selbst abgeschabt wird, so daß die strahlende Substanzschicht sich fortgesetzt erneuert.

Die Messung der Emissionsintensitäten ist bisher stets auf photographischem Wege ausgeführt worden. Die photographische Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen ist durch die Arbeiten von Glocker und Traub¹²⁾ und Busé¹³⁾ und Bouwers¹⁴⁾ gut bekannt. Sie verläuft über ein weites Stück linear und ist in gewissen Gebieten für wenig verschiedene Wellenlängen praktisch gleich, so daß der Schluß aus der Schwärzung auf die Intensität im allgemeinen ohne Schwierigkeit zu machen ist. Die Messung der Schwärzung kann nach irgendeinem mikrophotometrischen Verfahren erfolgen. In einem engen Bereich extrem geringer Schwärzungen kann man die Messung der photographischen Dichte durch mikroskopische Auszählung der einzelnen Silberkörner nach der Methode von Eggert¹⁵⁾ und Noddack mit recht guter Genauigkeit ausführen, da die Korngröße der für Röntgenstrahlen empfindlichen Filme für die Auszählung verhältnismäßig günstig ist¹⁶⁾. Stintzing¹⁷⁾ hat vorgeschlagen, die Intensität der Linien durch ihre Eindringungstiefe in ein Paket von übereinandergelegten Bronsilberschichten zu messen.

Die Möglichkeit der quantitativen Emissionsspektroskopie beruht nun auf der Tatsache, daß jedes Atomgemisch von bestimmter Zusammensetzung unter gleichen Anregungsbedingungen auch Röntgenemissionen von bestimmten Intensitätsverhältnissen gibt. Ihre Schwierigkeit entsteht dadurch, daß man die Beziehung zwischen den Atomkonzentrationen auf der Antikathode und den Intensitäten der korrespondierenden Linien der einzelnen Atomarten im allgemeinen nicht von vornherein übersehen kann. Schon die eng be-

schränkte Annahme, daß zwei im periodischen System benachbarte Atomarten in gleichen Mengen vermischt die Hauptlinien der gleichen Serie mit gleicher Intensität emittieren, ist nicht allgemein richtig.

Daß man Proportionalität zwischen den Atomkonzentrationen auf der Antikathode und den Intensitäten der Hauptlinien gar nicht allgemein erwarten kann, und zwar um so weniger, je weiter sie auseinanderliegen, ist aus zwei Gründen leicht einzusehen. Auch wenn das Reflexionsvermögen des verwandten Kristalls und die Empfindlichkeit der Platte unter bestimmten Umständen für zwei Hauptlinien als gleich angesehen werden können, so stehen doch zwei Atomarten grundsätzlich niemals unter genau gleichen Erregungsbedingungen. Denn maßgebend für die Intensität, mit der eine Atomart strahlt, ist der Überschuß der Betriebsspannung der Röhre über die zur Erregung der Strahlung erforderliche Mindestspannung. Dieser Überschuß wird nun praktisch mit um so größerer Annäherung gleich sein, je näher die erforderlichen Mindestspannungen beieinanderliegen, d. h. also, je näher benachbart die emittierten Frequenzen sind, und weiterhin je größer der Absolutbetrag der Betriebsspannung der Röhre ist. Dieser Fehler, der durch die verschiedene Erregbarkeit zweier Atomarten durch eine gegebene Betriebsspannung entsteht, kann allerdings durch die Erhöhung der angelegten Spannung grundsätzlich sehr verkleinert werden, doch bereitet die Erhöhung der Betriebsspannung über 40 bis 50 Kilovolt manchmal praktische Schwierigkeiten und hat obendrein noch oft den Nachteil, daß nun sehr harte Linienserien mit erregt werden, die durch Reflexion in höherer Ordnung das interessierende Gebiet des Spektrums sehr wesentlich komplizieren können. Immerhin läßt sich aber der Fehler, der aus niedriger Betriebsspannung entsteht, grundsätzlich auch rechnerisch eliminieren.

Störender ist die Intensitätsverschiebung, die durch Absorptionsakte zwischen den Atomarten der Analysesubstanz selbst entsteht. Zwar ist hier die kontinuierliche Absorption, von der an früherer Stelle gesprochen wurde, von geringer Bedeutung, da sie für nahe benachbarte Frequenzen — und nur solche dürfen ja aus den schon genannten Gründen miteinander verglichen werden — praktisch gleich ist. Aber beträchtliche Fehler können entstehen, wenn auf der Antikathode zwei Atomarten nebeneinanderliegen, von denen die eine eine Spektrallinie der anderen im Sinne der früher gegebenen Erklärung selektiv absorbiert. Das bedeutet zunächst, daß die so absorbierte Frequenz mit geringerer Intensität auftritt, und weiterhin bedeutet es noch, daß die Atomart, die absorbiert hat, nun ihre eigene Strahlung verstärkt aussendet. Denn wenn im Sinne der früheren Ausführungen ein selektiver Absorptionsakt durch Hebung eines Elektrons an die Oberfläche eines Atoms erfolgt ist, so ist der Bau des Atoms nunmehr gestört und es erfolgt eine Auffüllung der inneren Elektronenbahn durch Nachfallen von Elektronen aus äußeren Bahnen unter Aussendung einer ganzen Linienserie. Ein solches Atom ist also durch diesen Absorptionsakt im ähnlichen Sinne erregt, wie es durch den Stoß von Elektronen bestimmter Energie normalerweise auf der Antikathode erregt wird. Auf der Antikathode kann also eine Atomart außer durch die einfallenden Elektronen des Betriebsstromes noch durch Röntgenstrahlen angeregt werden, die um einen bestimmten Mindestbetrag härter sind als ihre Eigenstrahlung und von anderen Atomen auf der Anti-

¹⁰⁾ U. Dehlinger, R. Glocker u. E. Kaupp, l. c.

¹¹⁾ H. Stintzing, *Physikal. Ztschr.* **27**, 844 [1926]; daselbst auch eine ausführliche Diskussion der Fehlerquellen.

¹²⁾ R. Glocker u. W. Traub, *Physikal. Ztschr.* **22**, 345 [1921].

¹³⁾ Busé, *Physica* **3**, 64 [1922].

¹⁴⁾ Bouwers *Proaotionsschrift*, Utrecht 1924.

¹⁵⁾ J. Eggert u. W. Noddack, *Sitzungsberichte der Berl. Akademie* **39**, 631 [1921]; *Physikal. Ztschr.* **22**, 673 [1921].

¹⁶⁾ P. Günther u. G. Wilcke, *Ztschr. physikal. Chem.* **119**, 219 [1926].

¹⁷⁾ H. Stintzing, *Physikal. Ztschr.* **27**, 844 [1926].

kathode ausgesandt werden, so daß diese Atomart im Spektrum verstärkt in Erscheinung tritt, während die hart emittierenden Atomarten dementsprechend geringer bemerkbar werden. Dieser Effekt ließ sich exakt an dem Falle einer Kobalt-Nickel-Legierung zeigen¹⁸⁾, die bei gleichem Gehalt an beiden Metallen auch praktisch gleiche Intensitäten für die $K\alpha$ -Linien ergab, während die Intensitäten der $K\beta$ -Linien merklich verschieden waren, obschon an sich das Verhältnis zwischen α - und β -Linie für beide Metalle gleich ist. Die Intensitätsverschiebung bei den β -Linien erklärt sich dadurch, daß die harte β -Linie des Nickels durch selektive Absorption des Kobalts geschwächt wird. Um die Verstärkung der Emission des Kobalts nachzuweisen, wodurch ja auch das Verhältnis der $K\alpha$ -Linien hätte verschoben werden müssen, war in diesem Falle die absorbierte Energie zu gering. Jedoch hätte eine auf den Vergleich der β -Linien begründete Bestimmung des Nickels statt 50,0% nur 43,5% ergeben.

Auch diese Fehlerquelle läßt sich weitgehend unwirksam machen. Bettet man nämlich, wie es schon Stintzing¹⁹⁾ zur Vermeidung von Verdampfung und Zerstäubung getan hat, die Analysesubstanz stark verdünnt in eine andere Substanz ein, deren Emissions- und Absorptionsvermögen von dem der zu vergleichenden Atomarten weit entfernt liegt, so hört die Wechselwirkung der zu vergleichenden Atomarten infolge des Verdünnungseffekts weitgehend auf und die Wechselwirkung mit den Atomen der Bettsubstanz ist für beide Atomarten nahezu gleich.

Beachtet man die bisher genannten Fehlerquellen und beschränkt man sich endlich darauf, chemisch ähnliche Atomarten in gleichen chemischen Bindungen miteinander zu vergleichen, so kann man sehr wohl orientierend quantitative Schlüsse aus komplizierten Emissionsspektrogrammen ziehen. Einer der bedeutendsten Erfolge der Emissionsmethode ist gerade auf diese Weise erzielt worden. Es sind die Serienanalysen V. M. Goldschmidts²⁰⁾ über die Häufigkeit der seltenen Erden aus dem Rahmen seiner allgemeinen geochemischen Untersuchungen, die wohl bei dem Versagen der gebräuchlichen Methoden der analytischen Chemie in diesem Gebiete des periodischen Systems auf andere Weise gar nicht hätten ausgeführt werden können.

Aber auch unter Einhaltung aller der genannten Vorsichtsmaßnahmen sind genaue analytische Bestimmungen auf diese Weise im allgemeinen nicht ausführbar. Nämlich die wichtigste Schwierigkeit, die auch gerade von den Begründern des Emissionsverfahrens W. Coster und G. v. Hevesy zuerst erkannt worden ist, besteht darin, daß die Intensität, mit der eine Atomart strahlt, von ihrer chemischen Bindung und sogar von der allgemeinen Zusammensetzung des Gemisches, in dem sich die Verbindung befindet, abhängig ist. Der Grundversuch der quantitativen Röntgenspektroanalyse, die Bestimmung des Hafniums durch W. Coster²¹⁾ und G. v. Hevesy, hatte darin bestanden, daß dem hafniumhaltigen Zirkonpräparat ein Oxyd des Tantals in bekannter und wechselnder Menge zugesetzt wurde, bis die benachbarten $L\alpha$ -Linien der benachbarten Elemente Hafnium und Tantal gleich

stark erschienen waren. Ein auf einem derartigen Vergleich beruhendes Analysenverfahren hatte auch H. Stintzing²²⁾ im gleichen Jahre vorgeschlagen. G. v. Hevesy und W. Coster beobachteten nun, daß es bei den Hafniumbestimmungen nicht gleichgültig ist, ob man dem Hafnium, das als HfO_2 vorliegt, das zu vergleichende Tantal als Tantaldioxyd (TaO_2) oder als Tantalpentoxyd (Ta_2O_5) zusetzt, und darauf arbeiteten v. Hevesy²³⁾ und Th. Jantzen eine andere Bestimmungsweise für das Hafnium aus. Das Tantaldioxyd gibt wohl richtige Resultate, aber wenn das Tantal als Pentoxyd eingeführt wird, so erscheint seine Linie bei gleicher Atomkonzentration etwa 2,5mal schwächer als die des Hafniums. Hierbei besteht die Hauptmenge der Analysesubstanz, nämlich 94%, immer aus Zirkonoxyd. Und ein besonders schwerwiegender Befund ist der folgende. Enthält das Gesamtgemisch nur 7% Cassiopeiumoxyd, so gibt das Tantaldioxyd ebenso falsche Resultate wie das Pentoxyd. Im Falle eines Gemisches von Stannoxyd und Antimontrioxyd, das gleich viele Atome beider Metalle enthielt, fanden Coster²⁴⁾ und Nishina für die $L\alpha$ -Linien ein Intensitätsverhältnis 1:6, wenn nur 4,2% Gips beigemischt waren. Ging man aber mit dem Gipszusatz auf 88,5% herauf, so fand man ein Intensitätsverhältnis der $L\alpha$ -Linien von 1:1. Als Ursache für diesen merkwürdigen Effekt schlugen Coster und Nishina die Annahme vor, daß in der Röhre mit dem Einsetzen des Elektronenstromes eine gewisse Anzahl von Atomen, die bestimmt ist durch die Bindungsverhältnisse und den Charakter der Umgebung, den Brennfleck verläßt, und daß sich schon nach ganz kurzer Zeit ein gewisses Gleichgewicht zwischen den im Elektronenbombardement verbleibenden Atomen einstellt. Aber wenn auch die gefundenen Intensitätsverhältnisse manchmal weit von den Verhältnissen der Atomkonzentrationen abweichen, so sind sie doch streng reproduzierbar, und darum ist trotz allem eine quantitative Analyse nach dem Emissionsverfahren möglich, und zwar oft mit beträchtlicher Genauigkeit. Man muß nur jeder Bestimmung eine rein empirische Feststellung zugrunde legen, bei welchem Konzentrationsverhältnis zwischen dem zu bestimmenden Element und einem in bekannter, wechselnder Menge zugesetzten Element zwei sehr nahe benachbarte Linien, die nun gar nicht einmal spektroskopisch korrespondierende Linien zu sein brauchen, unter genau reproduzierbaren Umständen gleich stark erscheinen. So haben v. Hevesy²⁵⁾ und Th. Jantzen unter wesentlicher Anteilnahme von J. Nishina die Hafniumbestimmung dahin abgeändert, daß sie die $HfL\beta_1$ -Linie mit der $CpL\beta_2$ -Linie verglichen, deren Wellenlängen sich nur um 4 X-Einheiten unterscheiden. Das Schwärzungsverhältnis dieser Linien beträgt bei einer Röhrenspannung von 20 Kilovolt 2,6, wenn HfO_2 und Cp_2O_3 in gleichen Gewichtsmengen vorhanden sind.

Neuerdings ist dieses Analysenverfahren von v. Hevesy und J. Böhm²⁶⁾ noch für die Bestimmung des Tantals im einzelnen ausgearbeitet worden. Wie die Autoren ausführen, trifft man die Wahl der Vergleichslinien zweckmäßig so, daß man von dem zu be-

¹⁸⁾ P. Günther u. J. N. Stranski, Ztschr. physikal. Chem. **118**, 257 [1925].

¹⁹⁾ H. Stintzing, ebenda **107**, 154 [1924]; **108**, 51 [1924].

²⁰⁾ V. M. Goldschmidt u. Thomassen, Oslo, Videnskapsselskapets Skrifter I. Mathem. Naturw. Kl. 5 [1924].

²¹⁾ W. Coster, Ztschr. Elektrochem. **29**, 344 [1923].

²²⁾ H. Stintzing, Ztschr. physikal. Chem. **108**, 51 [1923].

²³⁾ v. Hevesy u. Th. Jantzen, Naturwiss. **12**, 730 [1924].

²⁴⁾ Coster u. J. Nishina, Chem. News **130**, 149 [1925].

²⁵⁾ v. Hevesy u. Th. Jantzen, l. c.

²⁶⁾ v. Hevesy u. J. Böhm, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **164**, 69 [1927].

stimmenden Element eine der stärksten Linien betrachtet, während man von dem zuzusetzenden Element auch eine schwächere Linie zum Vergleich wählen kann. Man muß eben dann zur Intensitätsgleichheit entsprechend mehr von dem Vergleichselement zusetzen. Auf jeden Fall sollen die Vergleichslinien recht nahe beieinanderliegen. Natürlich müssen Koinzidenzen der zum Vergleich bestimmten Linien mit anderen Linien, die von dem Präparate emittiert werden können, ausgeschlossen sein. Von v. Hevesy und Böhm ist die Tantalbestimmung auf den Vergleich der $L_{\beta/2}$ des Erbiums mit der $L_{\alpha 1}$ -Linie des Tantals gegründet worden, die sich um 7,6 X-Einheiten unterscheiden. Das Schwärzungsverhältnis beträgt hier bei einem äquimolekularen Gemisch von Erbiumtrioxyd und Tantalpentoxyd 4,7. Von den Verfassern ist eine Tabelle geeigneter Vergleichslinienpaare für eine große Anzahl von Elementen zusammengestellt worden. Daß danach das zuzusetzende Element manchmal ein sehr seltenes ist, hat gewisse Vorteile, da

man dann ohne weiteres sicher ist, daß es nicht vorher schon in der Analysesubstanz vorhanden war. Und schließlich braucht das zuzusetzende Präparat gar nicht ganz rein zu sein; man muß eben dann bei allen Aufnahmen nur dasselbe Präparat verwenden, für das man einmal den charakteristischen Schwärzungsfaktor bestimmt hat. In dieser Form dürfte die quantitative Röntgenspektralanalyse zur Bestimmung der mit rein chemischen Mitteln schwer erfassbaren Elemente noch eine große Zukunft haben.

Als qualitative Analysenmethode wird die Röntgenspektralanalyse heute schon weitgehend angewandt. Die entscheidende Frage nach der Empfindlichkeit des Nachweises findet aus den vorangegangenen Erörterungen ihre Beantwortung: sie kann von Fall zu Fall recht verschieden sein, je nachdem ob die gesuchten Linien Abschwächungen oder Verstärkungen erfahren. Im allgemeinen wird man eine Verunreinigung von 0,1% nachweisen können, gelegentlich mag die Empfindlichkeit bis zu 0,01% gehen. [A. 98.]

Über die Anwendung von Kolloiden zur Kesselsteinverhütung.

Von E. SAUER und F. FISCHLER.

Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Techn. Hochschule Stuttgart.

(Eingeg. 28. März 1927.)

(Fortsetzung und Schluß aus Nr. 42, S. 1183.)

Zwecks Bestimmung der organischen Substanz in dem ausgefällten Schlamm von Calciumcarbonat wurde nach Beendigung jedes Versuches die Restflüssigkeit filtriert. In dem getrockneten Rückstande wurde der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt und auf Prozent Glutin unter Multiplikation mit dem Faktor 6,95 umgerechnet.

Gelatinezusatz . .	0,1%	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%
Wasserfr. Glutin .	5,02%	7,21%	6,69%	7,26%	13,34%

Der ausgefällte Schlamm enthält neben Calciumcarbonat also einen nicht geringen Anteil an organischer Substanz, die von dem zugesetzten Kolloid herrührt. Bei 98° setzt die Ausfällung des Bicarbonats schon nach kurzer Zeit, bei den Gelatinegehalten 0,1 und 0,2% unmittelbar bei Versuchsbeginn ein und hat in allen Fällen schon nach 1½ Stunden den Endwert erreicht; der zeitliche Verlauf der Spaltung des Bicarbonats wird also bei hohen Temperaturen durch Gelatine kaum noch beeinflusst, dagegen ist die prozentuale Resthärte immer noch eine sehr beträchtliche; sie bleibt hinter der bei 70° für alle Gelatinezusätze erhaltenen kaum zurück.

IV. Einfluß von hydrophilen Kolloiden auf die thermische Enthärtung bei erhöhtem Druck.

Als Versuchskessel diente ein schmiedeeiserner Autoklav von 5 l Inhalt; außer den üblichen Armaturen war ein Probeentnahmerohr mit Abschlußventil vorhanden, das bis nahe zum Boden des Autoklaven hinabreichte. Letzteres wurde mit einem absteigenden Kühler verbunden, um bei der Probeentnahme Verluste durch Verdampfen zu verhindern. Die Versuchslösungen wurden ohne Benutzung eines Einsatzgefäßes direkt in den Autoklaven eingefüllt. Die Beobachtung und Innentemperatur geschah gleichzeitig mit dem Manometer und dem Thermometer. Die den Dampftemperaturen entsprechenden Dampfdrucke wurden den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Zunächst wurden Proben von calciumbicarbonathaltigem Wasser ohne Kolloidzusatz unter 1, 5 und 10 Atmosphären erhitzt; der Endpunkt der Enthärtung war in allen Fällen schon bei Einstellung der Versuchstemperatur erreicht, und zwar bei Werten

von 1,7–2,8 Härtegraden. Die Differenzen rühren daher, daß bei den im oben beschriebenen Autoklaven ausgeführten Versuchen das entweichende Kohlendioxyd teilweise unter Druck im Autoklaven zurückbleibt und das Gleichgewicht beeinflusst.

1. Versuchsreihe 7.

Verhalten von Calciumbicarbonatlösungen unter Zusatz von Dextrin bei 1 und 10 Atmosphären Überdruck.

Bei 0,1 und 0,4% Dextrinzusatz zeigten die entnommenen Proben der Lösung trübes Aussehen und graue Farbe, nach zweimaligem Filtrieren erhielt man eine klare Flüssigkeit. Die Titration mit Methylorange bereitete keine Schwierigkeit. Auf dem Boden des Autoklaven fand sich nach Entleeren eine dünne, festgebrannte Schicht, die zur Hauptsache aus Calciumcarbonat bestand.

In Abb. 14 ist auf der Abszissenaxe die Zeit vom Beginn des Erwärmens an aufgetragen, der eigentliche Versuchsbeginn ist durch eine Senkrechte (gestrichelt) gekennzeichnet. Das Bild ist hier ein wesentlich anderes als bei den früheren Versuchen, der Endwert der Enthärtung ist im allgemeinen schon bei Einstellung des Versuchsdrucks erreicht, eine weitere Abnahme des Kalkgehalts findet nicht mehr statt, so daß die Kurven als Parallele zur Abszissenachse verlaufen.

Die Proben bei 0,8% Dextrinzusatz waren karamelfarben mit einem braunschwarzen geringen Niederschlag. Das Filtrat zeigte ein bräunliches, aber klares Aussehen. Die Titration mit Methylorange war nur unter Zuhilfenahme von Vergleichslösungen möglich, da die Zugabe des Indikators grünliche Mischfarben erzeugte. Zur Kontrolle des Endwertes wurde, um ein einwandfreies Resultat zu erhalten, nach dem Erkaltenlassen des Autoklaven in je zwei filtrierten Proben von 100 ccm das Calcium als Oxalat gefällt und nach Abfiltrieren und Auswaschen die freigemachte Oxalsäure mit Kaliumpermanganat in bekannter Weise bestimmt.

In einem 1,4 l fassenden kupfernen Autoklaven wurden als Kontrollversuche je eine 0,1-, 0,4- und