

Auf dem Kurvenblatt 3b erkennt man gleichfalls die Empfindlichkeit bestimmter Öle gegen Metalle; während z. B. die Öle L und O ursprünglich und auch nach der Oxydation ohne Katalysator einander sehr ähnlich sind, zeigen sie bei Verwendung von Kupferoxyd erhebliche Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit gegen oxydative Einflüsse.

Als Anforderungen, die an gute, nach der beschriebenen Methode geprüfte Turbinenöle zu stellen wären, könnte man folgende Höchstwerte in den oxydierten Ölen vorschlagen:

Säurezahl	bis 0,2
Teergehalt	„ 0,25%
Asphaltartige Stoffe	„ 0,05%

Die angegebene Methode (125 g, 70 Stunden, 100°, Kupferoxyd, Sauerstoff) nähert sich nach Möglichkeit den Bedingungen, denen die Öle im Betrieb ausgesetzt sind. Sie hat außerdem den Vorzug leichter Ausführbarkeit (keine Temperaturregulierung usw.) und guter Reproduzierbarkeit. Die Methode dürfte sich auch auf andere Öle übertragen lassen; sie scheint in guter Übereinstim-

mung mit den Betriebserfahrungen besser als bisher ein Urteil über die voraussichtlichen Alterungserscheinungen (Lebensdauer) der Öle zu erlauben.

Weitere vergleichende Untersuchungen zwischen den Ergebnissen dieser Methode und den Betriebserfahrungen sowie über den Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen (Zeitdauer, Gegenwart von Wasser, Katalysatoren usw.) bei der Oxydation von Turbinenölen werden noch angestellt.

Zusammenfassung: Es wird an Beispielen gezeigt, daß eine künstliche Alterung von Turbinenölen ohne Katalysatoren nicht geeignet ist, über das voraussichtliche Verhalten der Öle im Betrieb richtige Angaben zu machen. Die Anwendung von Metallen bei der Oxydation ist notwendig, und zwar nicht nur zur Beschleunigung der Reaktion, sondern um die spezifische Metallempfindlichkeit jedes Öles beurteilen zu können. Es wird eine geeignet erscheinende Oxydationsmethode vorgeschlagen, die nach dieser erzielten Ergebnisse werden mit den praktischen Erfahrungen verglichen, und es wird gute Übereinstimmung festgestellt.

[A. 138.]

Methodik der quantitativen chemischen Analyse durch Röntgen-Emissions-Spektra II*).

Von Prof. Dr. phil. HUGO STINTZING.

(Aus dem Physik.-chem. Institut der Universität Gießen.)

Zweiter spezieller Teil: Praktische Ausführung des Verfahrens.

Inhalt: IV. Einrichtungen und Ausführung des Verfahrens. 1. Allgemeine vakuumtechnische Einrichtungen. 2. Spezielle mechanische und vakuumtechnische Einrichtungen. 3. Röntgentechnische Einrichtungen. 4. Berechnung und Vorbereitung des Analysen- und Vergleichsmaterials. 5. Aufnahme und Auswertung. — V. Zusammenfassung: Leistungen und Aussichten des Verfahrens.

(Eingeg. Februar 1928.)

IV. 1. Nachdem wir im ersten Teil Aufgabe, Grundlagen, Fehler und ihre Behebung kennengelernt haben, möge nun die praktische und technische Ausführung an Hand einiger Beispiele und Abbildungen dargelegt werden. Nähere Einzelheiten, Literatur und Bezugsquellen werden in der genannten Arbeit mit Fuchs folgen.

IV. 2. Für die speziellen Zwecke der quantitativen Analyse nach dem Dreh-Anoden-Verfahren ist eine

durch Differential-Spindeln vorgeschoben und von einem Messer innerhalb der Röhre zwischen jeder Exposition abgeschabt werden. Vorn wird sie durch ein Walzenlager geführt, hinten durch den Schliff. Doch wird dieser Schliff durch ein einstellbares Kugellager (Abb. 7) fixiert und so weit entlastet, daß ein Festlaufen des Schliffes nicht mehr vorkommt. Die Dichtung wird durch ein spezielles Gummifett in einer besonderen Kapsel bewirkt. Um die innere Spindel und die sie kon-

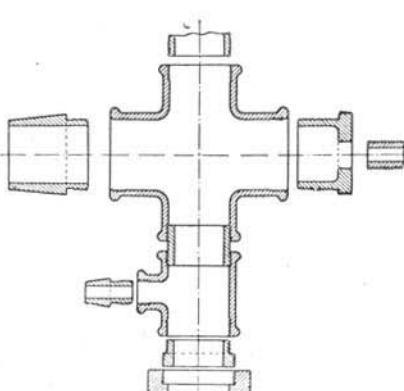


Abb. 1. Analytische Röntgenröhre
Einzelteile (Normal-Fittings).

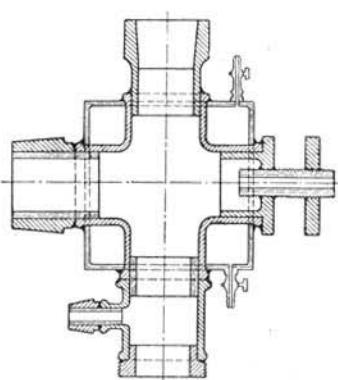


Abb. 2. Zusammengeschweißt,
mit Kühlmantel.

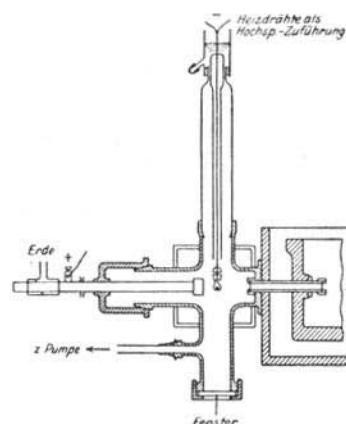


Abb. 3. Betriebsfertige Röhre
am Spektrographen.

Spezial-Röntgen-Röhre erforderlich. (Abb. 1—4.) Sie kann aus Normal-Fittings (Schmiedeeisen) zusammengesetzt werden und ist mit einer besonderen Glühkathode versehen, welche ein schnelles Auswechseln verbrannter Glühdrähte ermöglicht (Abb. 4). Einen besonders wichtigen und sorgfältig ausgearbeiteten Teil stellt die Dreh-Anode dar (Abb. 5 u. 6). Sie trägt vorn die sechs Stäbe, welche um die Längsachse rotieren und

zentrisch umgebende Dreh-Anode mit verschiedenen Geschwindigkeiten von außerhalb mit der Sicherheit eines Uhrwerkes zu betreiben, wird eine Drehstuhl-Einrichtung (Lorch und Schmidt, Frankfurt/M.) verwendet. Man kann durch Wechselräder jeden beliebigen Vorschub je nach der Verdampfbarkeit des Materials einschalten (Abb. 8).

IV. 3. Was die Röntgen-Anlage betrifft, so bewährte sich zwar eine Gleichspannungs-Anlage der Si-Re-Va mit Glühventilen in Delong-Schaltung, welche 140 Kilo-

*) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 1173 [1928].

Volt und normal 30 Milliampere leistet. Da aber obige Röhre laufend bis zu 250 Milliampere belastet werden kann bzw. muß, genügen diese Dimensionen nicht. Sehr gut hat sich hierbei die Abtrennung der Umformer für die Heizströme der Glühkathoden in Röhre und Ventilen von dem Hauptumformer bewährt. Denn konstanter Heizstrom in letzteren ist eine Vorbedingung für eine ertragliche Lebensdauer. Es muß aber hier betont werden, daß für chemische Zwecke stets eine Röntgenanlage mit einer Spannung von 160--200 Kilo-Volt zu fordern ist, damit bequem die

Anregungsspannung des Urans in $K\alpha$ (115 Kilo-Volt) um das erforderliche Drittel überschritten werden kann.

IV. 4. Nach langen anderweitigen

Versuchen wird heute die Herstellung der Vergleichsmischungen in Form von cylindrischen Preßlingen aus Pulvern ohne Bindemittel bewirkt. Die Preßlinge werden, da sonst ihre Haltbarkeit infolge der geringen Konsistenz nicht gewährleistet würde, in Metall-Hülsen eingeschlossen, die aus anderen Elementen bestehen.

Über die Beschaffung reiner und feinpulverisierter Elemente als Ausgangsmaterialien soll ebenfalls in der angekündigten Arbeit gehandelt werden. Hier seien nur die Formeln erwähnt für die Einwaage binärer Mischungen, in denen man die Verunreinigungen bei der Berechnung wie folgt berücksichtigt. Bedeuten a , b , c , d bekannte, x , y unbekannte Zahlenwerte,

A , B die Elemente der Analysen-Mischung,

C , D die Elemente einer Vergleichs-Mischung,

V die Gesamtheit aller Verunreinigungen,

Gp_A , Gp_B usw. Gewichtsprozente dieser Stoffe,

Ap_A , Ap_B usw. Atomprozente dieser Stoffe,

Atg_A , Atg_B usw. die Atomgewichte,

$Atg_B + V$ das mittlere Atomgewicht von $B + V$ usw., so lautet die Formel, welche in der angekündigten Arbeit abgeleitet und an Beispielen erläutert wird, für die

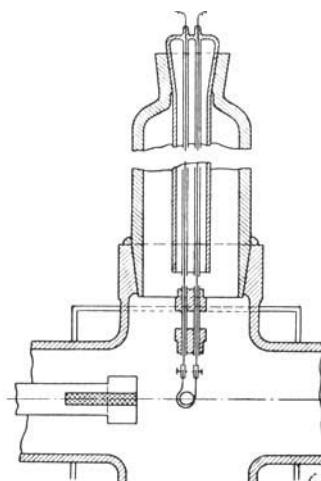


Abb. 4. Kathodenisolator und Einsatz (90° gedreht gezeichnet).

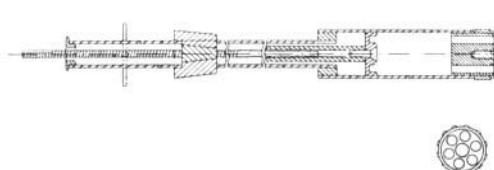


Abb. 5. Drehanode; innerer beweglicher Teil (Längsschnitt und Ansicht von innen).

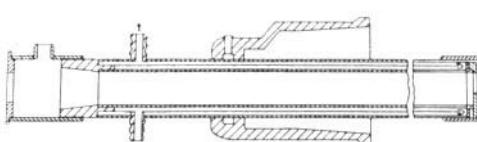


Abb. 6. Drehanode; äußerer feststehender Teil.

umgekehrt für bekannte c -Atomprozente unbekannte y -Gewichtsprozente nach Umformung der analogen Gleichung:

$$y \text{ Gp}_c = \frac{c \times Atg_c}{Atg_{(B+V)} \times (1 - 0,01 \times c) + Atg_c \times 0,01 \times c}$$

Die Berechnung der Vergleichsmischungen ist also nicht gerade bequem. Darum sollte sie nicht von dem

ausgeführt werden, der die Analyse selber für praktische Zwecke benötigt, sondern von einer spezialisierten Stelle, welche reine Elemente und aus ihnen Vergleichsmischungen auf Bestellung herstellt.

IV. 5. Je größer der Abstand Kristall \rightarrow Photoschicht ist, um so größer wird die Dispersion des Spektrographen.

Die qualitative Sicherheit kann also

theoretisch unbegrenzt gesteigert und die Auswertung somit völlig eindeutig gestaltet werden. Praktisch setzen nur die Belichtungszeiten eine Grenze. Es wurde vom Verfasser ein Abstand Kristall \rightarrow Photoschicht von 150 mm als Normaldispersion vorgeschlagen. Auf diese Weise werden auch an verschiedenen Stellen aufgenommene Spektren durch Deckung vergleichbar (Schiedsanalysen).

Hier soll noch zur Orientierung über die relative Genauigkeit der photographischen Quantitätsbestimmung ein Beispiel durchgeführt werden. Das zu prüfende Material sei ein Messing von $60 \pm 2\%$ Cu und $40 \pm 2\%$ Zn in Form eines Drahtes von 100 mm Durchmesser. Dieser Messingstab wird mit 5 gleich dicken Vergleichsstäben in die oben beschriebene (Abb. 5), herausnehmbare Drehanode innerhalb der Röntgenröhre eingespannt. Die hierzu benötigten 5 Vergleichsstäbe bestehen aus fertigen Preß-Legierungen aus Mischungen von anderen Elementen im Verhältnis von zum Beispiel 58 : 42; 59 : 41; 60 : 40; 61 : 39 und 62 : 38%. Durch abwechselnde

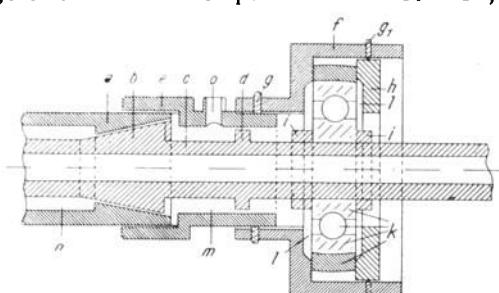


Abb. 7. Hochvakuumkupplung für Drehanode (gegen Abb. 6 um 180° gedreht gezeichnet).

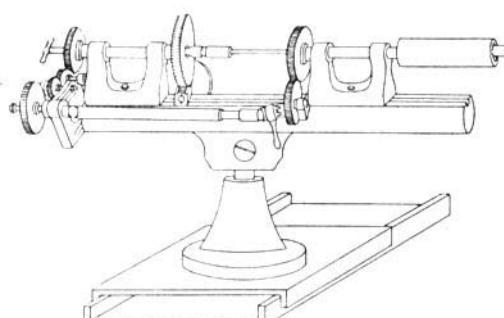


Abb. 8. Drehstuhl zum Antrieb der Drehanode (Lorch, Schmidt u. Co., Frankfurt a. M.).

Umrechnung von bekannten a -Gewichtsprozenten in unbekannte x -Atomprozente:

$$\frac{a \text{ Gp}_A}{Atg_A} \times 100 = x \text{ Ap}_A$$

$$\frac{a \text{ Gp}_A}{Atg_A} \cdot \frac{(100 - a) \text{ Gp}_{(B+V)}}{Atg_{(B+V)}} = x \text{ Ap}_A$$

Exposition dieser Vergleichsstäbe mit dem Analysen-Stab beim Drehen der Anode wird die Analyse zwischen den Grenzen 58 bis 42 und 62 bis 38% geeicht. Die Belichtungszeit wird, wenn möglich, so gewählt, daß die größten Intensitäten sich gerade noch auf den hintersten, die geringsten aber schon auf den vordersten Filmen aufzeichnen. Von allen

Feinheiten zunächst abgesehen, würde im Falle unseres Beispiels ein Paket von 50 Filmen für die Grenzen zwischen 38 und 62 eine Abstufung zwischen diesen von $62-38 = 24$

$50 = 0,5\%$ ergeben. Macht man aber zwei Aufnahmen, die eine für das Gebiet zwischen 58 und 62, die andere für das zwischen 38 und 42, so kann die Genauigkeit theoretisch auf $4 = 0,08\%$ getrieben werden.

Der erste Fall, d. h. also mit einer einzigen Aufnahme eine hohe Genauigkeit zu erzielen, wird nur dann möglich sein, wenn die Komponenten des Analysenstoffes ziemlich gleiche Konzentrationen haben. Im allgemeinen wird man mehrere Aufnahmen machen, schon deshalb, weil es bei stark verschiedenen Konzentrationen unmöglich sein wird, alle Filme in der oben angegebenen Weise durch geeignete Belichtungszeiten auszunutzen. Man kann aber auch die Konzentrationen und somit die Intensitäten zweier Komponenten dadurch künstlich einander nähern, daß man von der zweiten Komponente in den Vergleichsstäben so viel zusetzt, daß in Summa die beiden nahezu in gleicher Menge bzw. Intensität auftreten.

Wenn bei jeder Aufnahme nur ein kleiner Konzentrationsbereich zur Untersuchung gelangt, entweder, indem, wie in unserem Beispiel, nur um das eine Element gestreut wird, z. B. 38 bis 42%, oder indem auch ein anderes Element in nahe gleicher Konzentration von vornherein oder durch Zusatz anwesend ist und also in den gleichen Streubereich fällt, dann wird sich je nach dem erforderlichen Streubereich die Zahl der Filmschichten vermehren lassen, auf denen Linien zu sehen sind, und dadurch die Genauigkeit erhöht werden.

Es sei aber betont, daß der Ausdruck „mehrere Aufnahmen“ sich nur auf das Auswechseln des photographischen Aufnahmematerials bezieht. Da dieses praktisch fast keine Zeit benötigt, ist die Zeitverlängerung nicht so erheblich, wie sie sein würde, wenn man etwa auch das Anodenmaterial auswechseln müßte.

Wenn im vorstehenden nur ein sehr kurzer Überblick gegeben werden konnte, so zeigt er doch, daß es durch sorgfältige Konstruktionen gelungen ist, die Sicherheit der Methodik so weit zu gewährleisten, daß die technische Durchführung absolut gesichert erscheint.

V. Damit sind wir in die Lage versetzt, uns folgendes Gesamtbild von dem Stand des Problems und seiner Lösung zu machen:

Die quantitative chemische Analyse durch Röntgen-Emissions-Spektra besitzt überhaupt die höchste qualitative Sicherheit, steht an quantitativer Sicherheit anderen Methoden gleich, hat die höchste absolute Genauigkeit, kann in der relativen Genauigkeit weiter erhöht werden, ist an Schnelligkeit, Einfachheit und Rentabilität vorläufig im allgemeinen unterlegen, in einigen Fällen überlegen.

Die Fehlerquellen der Röntgenmethodik (Schwankungen, Anregungsbeeinflussung, Verdampfung) konnten weitgehend beseitigt werden durch das Selbststeichungs-, Einbettungs-, Nebeneinander- und Erneuerungs-Verfahren der in einer Drehanode befindlichen Analysen- und Vergleichsmischungen.

Fehler der photographischen Intensitäts- und Konzentrations-Messung werden durch die Eichung und die Wahl der Vergleichsstoffe ebenfalls vermieden.

Wenn auch die Apparatur als sicher arbeitend gelten kann, so scheint doch ihre Kompliziertheit und Größe einstweilen ein Hindernis für die Verbreitung der Methode zu sein.

Zur Lösung von Analysenaufgaben binärer Systeme, bzw. jeweils bezüglich zweier Komponenten in polynären Systemen ist die Methode für geringere Genauigkeiten (0,5%) mit Hilfe von ein bis zwei Aufnahmen imstande; für höhere Genauigkeit werden mehrere Aufnahmen erforderlich sein.

Einer allgemeinen Verwendung stehen keine prinzipiellen oder methodischen Bedenken mehr im Wege, wohl aber ist noch viel, insbesondere organisatorische Arbeit zu leisten, um die Vergleichsmischungen zu beschaffen.

[A. 151.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

7. Internationaler photographischer Kongreß, London, 9. bis 14. Juli 1928, im Imperial College of Science.

Vorsitzender: Sir W. J. Pope.

Abteilung Ia: Theoretische Fragen der Photographie.

Dr. F. C. Toy, London: „Der Mechanismus der Bildung des latenten Bildes.“

Man nimmt jetzt allgemein an, daß das erste Stadium bei der Bildung des latenten Bildes in einem Übergang der Elektronenvalenz von Halogenatomen zu Silberatomen unter Einwirkung des Lichtes besteht, und daß das Halogen der lichtempfindliche Teil des Halogensilberkristalls ist. Es ist sehr schwer, eine derartige Hypothese streng zu beweisen. Um die Vorgänge wirklich erklären zu können, müssen die photoelektrischen Eigenschaften der Silberhalogenide möglichst in Abwesenheit der störenden Faktoren, wie der Gelatine, untersucht werden. Die Silberhalogenide besitzen sowohl wahre photoelektrische Eigenschaften, d. h. es findet eine vollständige Infreiheitsetzung von Elektronen aus dem Salz unter der Einwirkung des Lichtes statt, wie auch sogenannte photoelektrische Leitfähigkeitserscheinungen, d. h. durch die in Freiheit gesetzten Elektronen tritt bei Belichtung eine Änderung der Leitfähigkeit auf. Vortr. verweist auf die Arbeiten von Arrhenius, Scholl, W. Wilson, Case, Coblenz, Volmer und Rudert. Diese Untersuchungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß metallisches Silber keine Photoleitfähigkeit besitzt, daß die Lage des Maximums des Photoeffektes bei gleicher Energiequelle bei den verschiedenen Halogenverbindungen nur sehr wenig sich ändert, selbst bei

großen Unterschieden im Atomgewicht der Metalle. Während sich praktisch keine Unterschiede beim Übergang von einem Metall zum anderen zeigen, verschiebt sich die Lage des Maximums beim Übergang vom Chlorid zum Jodid. Die Untersuchungen deuten darauf hin, daß in den verschiedenen untersuchten heteropolaren Salzen die Anionen die lichtempfindlichen Ionen sind, und daß die Photoleitfähigkeit in erster Linie auf die Infreiheitsetzung der Elektronen zurückzuführen ist. Zwischen der Photoleitfähigkeit und der Bildung des latenten Bildes besteht eine Parallelität. Die Kurve der Abhängigkeit der Photoleitfähigkeit von der Wellenlänge hängt mit der Dicke des für die Messungen verwendeten Silbersalzes zusammen. Die von Coblenz im Violett und Ultraviolet festgestellte mangelnde Lichempfindlichkeit ist nur scheinbar. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das erste Stadium des photographischen Mechanismus mit der Bildung des latenten Bildes eng verknüpft.

Prof. J. Eggert u. Dr. W. Noddack: „Die sekundären Vorgänge bei Belichtung der Silberhalogenide.“ (Vorgetragen von Eggert.)

Die Wirkung des Lichts auf Silberbromid und einige andere Silberverbindungen besteht in der Bildung von metallischem Silber. Man kann annehmen, daß das Licht zunächst als Quant absorbiert wird. Die entstandenen Reaktionsprodukte und die Zahl der absorbierten Quanten im Vergleich zur Zahl der Elementarteilchen in den bei der Reaktion gebildeten Produkten zeigen aber, daß je nach den Versuchsbedingungen eine Reihe von sekundären Reaktionen auftritt, von denen sowohl die Natur der gebildeten Reaktionsprodukte wie die Größe der Erscheinung abhängt. Für den Mechanismus der auftretenden Vorgänge sind die Versuchsbedingungen von großem Einfluß. Vortr. verweist auf die Untersuchungen von Volmer und