

kleiner als bei leichteren, übereinstimmend mit den Rechnungen von Sommer Meyer.

Für technische Entladungsröhren gestaltet sich die Energiebilanz ungefähr so, daß von der gesamten zugeführten Energie etwa 70% durch Wärmeleitung oder -strahlung des Glases abgeführt werden, 10% ungefähr zur Heizung der Elektroden verwendet werden, während die restlichen 20% vom Glas durchgelassene Strahlung sind. Je nach der spektralen Zusammensetzung der vom Glas emittierten Strahlung verteilen sich die 20% auf die verschiedenen spektralen Bereiche, bei Natrium z. B. werden in der Hauptsache die Resonanzlinien (D-Linien) bei 5900 Å sowie zwei ultrarote Linien bei 8200 und 11 000 Å abgestrahlt, das Verhältnis der D-Linien zu den beiden ultraroten ist ungefähr 3 : 1, so daß von den 20% ausgestrahlter Energie ungefähr 15% im Sichtbaren liegen. Bei Neon kann man Strahlungsökonomien von ungefähr 17% erzielen, da die Ultrarotstrahlung schwach ist. Bei Natrium liegen die Verhältnisse insofern anders als bei Neon, als Natrium wenig Ultraviolettstrahlung hat. Sorgt man dafür, daß die Reflexionsverluste der Elektronen klein sind, d. h. verwendet man ein schweres Grundgas, z. B. Krypton, so dürfte die im Glas in Wärme umgesetzte Energiemenge klein und auf diese Weise die

Strahlungsökonomie groß sein, da ja keine Strahlung im Gas absorbiert werden kann. Man muß allerdings dann auf irgendeine Weise, z. B. durch Heizung von außen, für den erforderlichen Natriumdampfdruck sorgen, der etwa  $\frac{1}{100}$  mm Hg beträgt. In der Tat hat man bei derartigen Versuchen, bei denen nicht nur das Rohr, sondern auch die Elektroden von außen geheizt wurden, eine D-Linienausbeute von etwa 370 Lm/W erzielt. Da das Lichtäquivalent für die D-Linien 530 Lm/W ist, hat man eine Ausbeute in D-Linien von über 60%, so daß man, zusammen mit den beiden Ultrarotlinien, auf eine Umsetzung der zugeführten Energie in Strahlung mit etwa 80% Wirkungsgrad kommt.

Technisch ist leider diese hohe Ökonomie nicht verwertbar, da man weder das Rohr noch die Elektroden von außen heizen will und deshalb eine Erwärmung des Rohres durch Verluste zur Erzielung des erforderlichen Natriumdampfdruckes benötigt.

Immerhin haben Versuche ergeben, daß es nicht ausgeschlossen ist, die vorher angegebenen technischen Lichtausbeutegrenzen (z. B. von 15% der Na-Lampe) noch wesentlich nach oben zu verschieben. Die technische Entwicklung der dazu notwendigen Maßnahmen wird die Aufgabe der nächsten Jahre sein. [A. 60.]

## Neue Anwendungen langwelliger Röntgenstrahlen.

Von Prof. Dr. PAUL GÜNTHER, Berlin.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 8. April 1931.)

Zur populären Vorstellung von den Röntgenstrahlen gehört das Merkmal einer besonderen Durchdringungskraft. Diese Eigenschaft kommt aber nur den kurzwelligen Röntgenstrahlen zu. Ganz allgemein nimmt die Absorbierbarkeit von Röntgenstrahlen durch Materie mit zunehmender Wellenlänge zu, und für eine bestimmte Frequenz wächst das Absorptionsvermögen einer durchstrahlten Schicht mit der Zahl der in ihr enthaltenen Atome, also mit ihrer Dichte, und weiterhin mit der Zahl der Umlaufelektronen, also mit der Ordnungszahl der Atome. Bei diesem unspezifischen Verlauf der Absorption kommt es dahin, daß sehr weiche Röntgenstrahlen gerade gegenüber den für das sichtbare Licht durchlässigen Stoffen ein sehr geringes Durchdringungsvermögen besitzen, also z. B. von Glaswänden vollständig absorbiert werden, aber andererseits durch sehr dünne Aluminiumfolien, die wegen ihrer metallischen Natur für Licht schon ganz undurchlässig sind, wegen der geringen Dichte und der niedrigen Ordnungszahl dieses Elementes hindurchgehen. Außer dieser unspezifischen Absorption gibt es noch eine selektive, im besonderen Bau der Atome begründete, aber bei den leichteren Elementen liegt diese im Gebiete von Wellen, die noch viel länger sind als die, für die man einen neuen praktischen Verwendungszweck gefunden hat. Und das neue Verfahren betrifft nur die Bestrahlung und Durchstrahlung von Stoffen, die aus leichten Elementen bestehen.

Den Physikern ist die Erzeugung und das Umgehen mit Röntgenstrahlen von  $1,5-3,0 \cdot 10^{-8}$  cm Wellenlänge schon lange geläufig. Diese Strahlen werden durch Luftschichten von 70–12 cm Länge schon auf die Hälfte geschwächt. Trotz dieses experimentellen Nachteils verwendet man aber gerade diese Wellenlänge zur Erforschung von Kristallstrukturen. Nach dem fundamentalen Gesetz von Bragg

$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin \alpha$$

erhielt man nämlich für den zu beobachtenden Reflexionswinkel  $\alpha$  in den niederen Reflexionsanordnungen (bei kleinem  $n$ ) nur dann hinreichend große Werte, wenn die Wellenlänge  $\lambda$  kommensurabel ist mit der Gitterkonstante des Kristall  $d$ . Und da diese Gitterkonstanten in der Regel von der Größenordnung einiger  $10^{-8}$  cm sind, so braucht man zur Erforschung von Kristallstrukturen eine monochromatische Strahlung aus dem angegebenen Wellenbereiche. Man erzeugt sie als charakteristische Eigenstrahlung eines niederatomigen Metalls, z. B. von Kupfer, und, um sie in großer Intensität zu erhalten, kann man mit der Betriebsspannung der Röhre weit über die Anregungsspannung herausgehen, da das Hinzutreten eines harten Kontinuums bei Drehkristallaufnahmen und Debye-Scherrer-Aufnahmen nicht zum Auftreten irreführender Interferenzen führt. Es darf nur im harten Gebiet nicht eine neue selektive Emission auftreten. Die geringe Durchdringungskraft der weichen Strahlung zwingt dazu, die zu durchlaufenden Luftwege möglichst kurz zu halten.

Diese weichen Röntgenstrahlen entstehen immer, wenn überhaupt Röntgenstrahlen durch Elektronenstoß erzeugt werden, und ob sie aus der Röhre herausgelangen, hängt von dem Material des Röhrenfensters ab. Das Neuartige, von dem hier berichtet werden soll, besteht darin, daß man sie ausschließlich erzeugt. Da man die gewöhnlich zugleich entstehende durchdringende harte Strahlung nicht durch Filterung herausbringen kann, so muß man deren Erzeugung dadurch unterdrücken, daß man die Röhre mit abnorm kleinen Spannungen, nämlich mit 4–12 kV betreibt. Das Fenster solcher Röhren, die wegen der besseren Strahlungskonstanz immer Glühkathodenröhren aus Glas sind, besteht aus einem Spezialglas, in dem die Elemente Natrium, Calcium und Silicium durch Lithium, Beryllium und Bor ersetzt sind, dem sogenannten Lindemannglas. Das Fenster wird möglichst dicht an die Antikathode herangebracht, damit eine große Strahlenmenge austritt. In

Abb. 1 ist graphisch dargestellt, wie sich die spektrale Zusammensetzung der entstehenden Strahlung bei einer

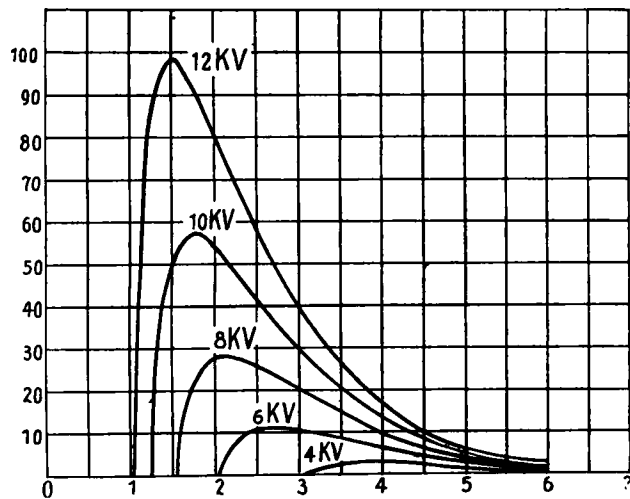


Abb. 1.

Veränderung der Betriebsspannung von 4–12 kV verändert.

Von Gustav Bucky, der die medizinische Bedeutung dieses Strahlenbereiches entdeckt hat, ist dafür die besondere Bezeichnung „Grenzstrahlen“ eingeführt worden, weil sie das Grenzgebiet der praktisch verwendbaren Röntgenstrahlen darstellen und die weitgehende Verschiedenheit ihrer medizinischen Wirkungen von denen der härteren Röntgenstrahlen eine besondere Benennung nahelegte.

Diese Grenzschichten geben nun sehr charakteristische Durchleuchtungsbilder bei der Durchstrahlung ganz dünner Schichten, was zu Forschungszwecken und auch als Methode zur praktischen Materialprüfung bedeutungsvoll sein kann. Wo immer ein Werkstück in der Form einer sehr dünnen Folie vorliegt, kann die Durchstrahlung mit Grenzstrahlen unter günstigen Umständen zu wichtigen Aufschlüssen über die stoffliche Natur und über die Feinstruktur führen. Von Pflanzenblättern oder von Insektenflügeln erhält man sehr kontrastreiche Bilder der Äderung, und verschiedene Papiersorten und Schreibfarben, also echte und gefälschte Urkunden, ergeben verschiedene Durchleuchtungsbilder.

Der Grund hierfür ist leicht zu verstehen. Die Schwächung von Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Materie folgt in dem hier vorliegenden Fall demselben Gesetz wie die Schwächung von sichtbarem Licht

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d},$$

wo  $I_0$  die eingestrahlte und  $I$  die austretende Intensität bedeutet.  $\mu$  ist der Schwächungskoeffizient und  $d$  die Schichtdicke. Nun ändert sich der für die Grenzstrahlen immer große Schwächungskoeffizient mit lokalen Dichteschwankungen in der durchstrahlten Schicht und vor allem mit dem lokalen Auftreten schwererer Atomarten, und eben wegen der Größe von  $\mu$  machen auch geringe lokale Schwankungen in der Dicke der durchstrahlten Schicht auf die Größe des Potenzexponenten viel aus. Das läuft darauf hinaus, daß die durchtretende Energie lokal sehr verschieden ist, d. h. es entsteht ein kontrastreiches Durchleuchtungsbild.

Nach den Angaben G. Buckys scheint aber die größte Bedeutung der Grenzstrahlen auf dem medizinischen Anwendungsgebiet zu liegen. Der

biologische Effekt der Röntgenstrahlen ist eine Folge des chemischen Effektes, der bei weichen und mittelharten Röntgenstrahlen in der Hauptsache durch den Absorptionseffekt an der Absorptionsstelle und durch Sekundärelektronen in deren Nachbarschaft ausgelöst wird. Selbstverständlich ist es für die biologische Wirkung von ausschlaggebender Wichtigkeit, an welcher Stelle des Gewebes die Absorption erfolgt. Weiche Röntgenstrahlen werden schon von den oberen Gewebsschichten stark absorbiert und sind biologisch sehr wirksam. Bei der Erzeugung von Hartstrahlung ist dieser immer so viel weiche Strahlung beigemischt, daß dadurch an der Gewebsoberfläche unerwünscht starke, zerstörende Effekte eintreten, so daß aus der Therapiestrahlung, die tiefere Organe treffen soll, immer das ganze weiche Gebiet durch Absorptionsfolien herausgefiltert werden muß. Will man umgekehrt nur die Haut beeinflussen, so muß man recht weiche Strahlen applizieren, und es ist nur störend, wenn dann doch noch Strahlung in größere Tiefen dringt. Wie sich die Absorptionsverhältnisse in der Haut gestalten, ist aus der schematischen Abb. 2 ersichtlich. (Nach Rost<sup>1)</sup>)

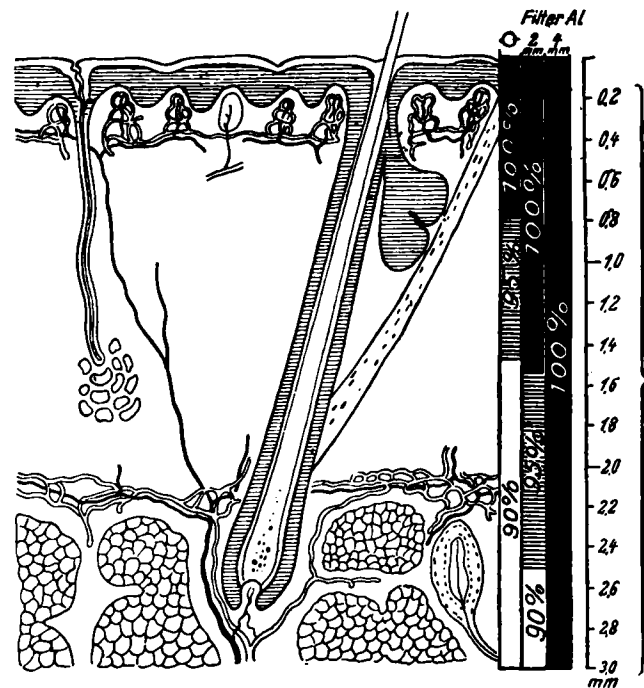


Abb. 2.

Hier ist eine Hautschicht von 3 mm Dicke betrachtet. In den seitlichen Kolumnen ist verzeichnet, wie viel von der auf die Oberfläche gestrahlten Energie jeweils in der betreffenden Schichttiefe noch vorhanden ist, wenn die bestimmte gegebene Strahlung durch zunehmende Filterung mit Aluminium mehr und mehr von ihren weichen Komponenten befreit wird. Man sieht, daß auch von der ganz ungefilterten Strahlung noch 90% durch die Haut hindurchgehen und Gewebsschichten treffen, die gar nicht beeinflusst werden sollen. Von der Strahlung einer mit 60 kW<sup>2)</sup> erregten Röhre werden nur etwa 2½ bis 3% in 3 mm Haut absorbiert. Physikalisch betrachtet, besteht nun der entscheidende Unterschied der Buckyschen Grenzstrahlentherapie darin, daß von der 8 kV-Strahlung etwa 88% in dieser Hautschicht absorbiert werden. Aus dieser neuartigen stren-

<sup>1)</sup> Die Abbildung und die folgenden Ausführungen sind zitiert nach G. Bucky, Grenzstrahltherapie, Leipzig 1928, Seite 18.

<sup>2)</sup> Die Hartstrahlung der modernen Tiefentherapie wird mit 120 bis 200 kV erregt.

gen Lokalisation der Wirkung kann man dann gut verstehen, daß die auftretenden biologischen Effekte wesentlich anders sind als die sonst bei Röntgenstrahlen gewohnten. So soll das gefürchtete Röntgenulcus bei der Bestrahlung mit Grenzstrahlen niemals auftreten können. In der medizinischen Literatur ist eine größere Anzahl von Heilerfolgen der Grenzstrahlentherapie, insbesondere bei Hautkrankheiten, beschrieben. Wie weit man mittelbar durch den Charakter der Haut als

eines endokrinen Organs auch therapeutische Erfolge bei anderen Krankheiten erzielen kann, ist eine rein medizinische Frage. Bei der Applikation dieser wegen ihrer großen Absorbierbarkeit so hochwirksamen Strahlung spielt natürlich die genaue Dosierung eine entscheidende Rolle, aber diese läßt sich durch Messung der Ionisationswirkung in prinzipiell der gleichen Weise ausführen, wie bei den Röntgenstrahlen der anderen Wellenlängen. [A. 47.]

## Neuerungen auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Industrie 1927 bis 1930.

### I. Technische Gase.

Von Ing.-Chemiker ADOLF BRÄUER und Patentanwalt Dr. JOSEF REITSTÖTTER (Berlin).

(Eingeg. 9. März 1931.)

Im Hinblick auf den zur Verfügung stehenden beschränkten Raum und den großen Umfang des Stoffes kann der Bericht nur schlagwortartig die neuere Entwicklung beleuchten und muß sich damit begnügen, durch zahlreiche Hinweise auf die Originalliteratur und insbesondere die Patentschriften den Weg für ein tieferes Eindringen in die einzelnen Probleme aufzuzeigen. Einem ersten Bericht, der die Gewinnung von Wasserstoff, Sauerstoff, Ozon, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd sowie die Gasentschwefelung zusammenfaßt, folgen Besprechungen der Fortschritte in der Herstellung der Mineralsäuren, ihrer Zwischen- und Nebenprodukte, der Stickstoffindustrie und damit im Zusammenhange der anorganischen Düngemittel, der Kali- und Sodaindustrie, und am Schluß ein Überblick der Verfahren zur Herstellung von Erdalkali-, Erdmetall- und Schwermetallverbindungen.

**Wasserstoff.** Die Bedeutung, welche gasförmiger Wasserstoff heute für verschiedene Zweige der Technik erlangt hat, führte dazu, daß man bereits seit Jahren von einer ausgesprochenen Wasserstoffindustrie reden kann. Es werden nicht nur für die Ammoniaksynthese riesige Mengen des Gases gebraucht, sondern auch zur Fethärtung und Hydrierung von Kohle, Ölen und Kohlenwasserstoffen, für die Salzsäure-, Methanol- und Blausäuresynthese, zur Metallbearbeitung, in der Glühlampenindustrie und endlich auch für die Luftschiffahrt erhebliche Mengen Wasserstoff verwendet. Das alles ist auf eine möglichst billige Erzeugung von Wasserstoff angewiesen, woraus die große Bedeutung wirtschaftlicher Wasserstoffherstellungsverfahren klar wird. Allerdings haben sich von den verschiedenen im Laufe der Zeit bekanntgewordenen Verfahren nur einige wenige in der Großindustrie einführen können.

Bekanntlich hat die Umsetzung von Säuren oder Alkalien mit Metallen sowie die Zersetzung von Wasser mittels Leichtmetallen oder Hydriden nur beschränkte und örtlich begrenzte Anwendung gefunden. Dementsprechend sind auch nur wenig neue Arbeiten auf diesen Gebieten zu verzeichnen. Erwähnt sei die Umsetzung von Natronlauge mit Silicium oder Ferrosilicium, die nach neueren Vorschlägen der Soc. L'Oxyhydrique Française<sup>1)</sup> in einer Druckapparatur vorgenommen wird; dadurch soll das Verfahren wesentlich vereinfacht werden und ohne Gefahr durchführbar sein. Zudem wird das Wasserstoffgas unmittelbar unter Druck erhalten. Bekanntlich gehen diese Verfahren auf die Arbeiten des Consortiums für elektrochemische Industrie<sup>2)</sup> und von G. F. Jau-

bert<sup>3)</sup> zurück, nach welchen Wasserstoff namentlich für militärische Zwecke in vielen Ländern hergestellt worden ist. Auch die Zersetzung des Wassers mit Hydriden fand vornehmlich für gleiche Zwecke Anwendung, ist aber für größeren Bedarf wegen der hohen Gestehungskosten nicht brauchbar, weshalb ältere und neuere Verfahren zur Herstellung von Hydriden der Alkalien<sup>4)</sup> und Erdalkalien sowie zur Zersetzung derselben<sup>5)</sup> nur ein beschränktes Interesse haben dürften.

Großtechnische Bedeutung haben dagegen das Eisen-Wasserdampf-Verfahren, die Umsetzung von Phosphor mit Wasserdampf, die Gewinnung von Wasserstoff bzw. Wasserstoff-Stickstoff-Gemischen aus Wasser- oder Koks-Ofengas, die den reinsten Wasserstoff liefernde Elektrolyse des Wassers und die Spaltung von Kohlenwasserstoffen.

Der Eisen-Wasserdampf-Prozeß<sup>6)</sup> ist in seinen chemischen Grundlagen, wozu namentlich die richtige Auswahl des Kontaktmaterials gehört, wohl vollkommen durchgearbeitet, so daß sich Neuerungen in der Hauptsache auf Apparatur und Betriebsführung beschränken; es bleibt zu berücksichtigen, daß der Großbetrieb Apparate benötigt, die stündlich 1000 m<sup>3</sup> und mehr Wasserstoff erzeugen, wozu die Behandlung von etwa 50 t Eisenerz erforderlich ist. Zur möglichst gleichmäßigen Erhitzung der großen Eisenerzmengen schlägt P. Großmann<sup>7)</sup> die Verwendung eines langgestreckten Kammerofens vor, während nach der I. G. Farbenindustrie<sup>8)</sup> die Behandlung der Masse in mechanischen Öfen vorgenommen wird. Dabei soll z. B. der Reduktionsprozeß mit einer Kohlenstaubflamme gegebenfalls unter weiterem Zusatz von Kohlenstaub, Grude usw. im Drehrohr, die Oxydationsarbeit im Tellerofen vorgenommen werden. Dies ergibt einen kontinuierlichen Betrieb, ähnlich wie nach dem Vorschlag der Metal Research Corporation<sup>9)</sup>, der Reduktions- und Oxydationsraum trennt und das Kontaktmaterial kontinuierlich durch beide Kammern im Kreislauf führt.

Verwendet man nach dem Verfahren der Bama<sup>10)</sup> Koksofen- oder ähnliche methanhaltige Reduktionsgase, so muß man diesen eine entsprechende Menge Luft zusetzen, um bei der mit Methan endotherm ver-

<sup>3)</sup> D. R. P. 262 635, 272 609; *Silikolverfahren* (mit Fe<sub>2</sub>S arbeitend); ferner Selbstverbrennung einer Mischung von Fe<sub>2</sub>Si mit Natronkalk (*Hydrogenit*).

<sup>4)</sup> D. R. P. 417 508, 490 077; Österr. Pat. 118 212.

<sup>5)</sup> P. Zampa, D. R. P. 410 543.

<sup>6)</sup> Vgl. A. v. Skopnik, Die Herstellung von Wasserstoff für industrielle Zwecke, *Chem.-Ztg.* 50, 473 [1926].

<sup>7)</sup> D. R. P. 458 187.

<sup>8)</sup> D. R. P. 506 041.

<sup>9)</sup> D. R. P. 503 111.

<sup>10)</sup> D. R. P. 501 197; Apparatur s. D. R. P. 491 789.

<sup>1)</sup> D. R. P. 489 932; Franz. Pat. 649 724.

<sup>2)</sup> D. R. P. 216 768, 241 669.