

stärkte Quellung und nachfolgende Zerreißung der Masse durch Gas- und Dampfentwicklung, während die kalte Mattierung eine reine Quellungs- und Koagulationserscheinung darstellt; bei mittleren Temperaturen (40 bis 80°) überlagern sich beide Erscheinungen. Nach Weltzien und Brunner¹⁹³) hat dagegen die Bildung der trübenden Hohlräume mit Gaseinschlüssen nichts zu tun, sondern hängt lediglich mit dem Quellungsmittel zusammen, und es besteht kein grundsätzlicher Unterschied zwischen der Trübung in heißen und kalten Lösungen. Die Schutzwirkung heißer Salzlösungen beruht nach Weltzien und Brunner auf der Verhinderung der Quellung, das Wiederglänzen und machen durch Behandlung mit wässrigeren Lösungen von Quellungsmitteln (British Celanese, Brit. Pat. 259 265 [1925]; Canad. Pat. 276 514 [1926]; Dreyfus, Franz. Pat. 615 906 [1926]) und anschließendes rasches Trocknen (Clavel, Brit. Pat. 269 605 [1925]; Franz. Pat. 604 786 [1925]) auf der homogenisierenden Einwirkung des Quellungsmittels, wobei die Hohlräume sich schließen.

Eigenschaften der Acetatseide. Die Verseifung der Acetatseide durch stärkere Alkalien erfolgt schichtenweise¹⁹⁰). Durch wässrige Lösungen von Anilin oder Pyridin bei 25° wird Acetatseide nicht verseift, wohl aber durch wässrige Lösungen von Triäthanolamin¹⁹¹). Durch oberflächliche Verseifung der Acetatseide lassen sich nach Collof, Waterman und Wolf¹⁹²) gleichmäßige und intensive Färbungen mit direkten Farbstoffen ohne wesentlichen Glanz- oder Festigkeitsverlust erzielen. Nach Hall¹⁹³) nimmt die Affinität für direkte Farbstoffe mit fortschreitender Verseifung dauernd zu und erreicht bei etwa 12% Verseifung die Affinität der Viscoseseide, während außer bei sehr kleinen Verseifungsgraden die Affinität zu SRA-Farbstoffen dauernd abnimmt.

Im Lösungs- oder Quellungsmittel enthaltenden Zustände ist Acetatseide plastisch und kann auf das Mehrfache ihrer Länge verstreckt werden. Man kann die Seide auch bei erhöhter Temperatur, wo sie zu „fließen“ beginnt, verstrecken oder nach Mark¹⁹⁴) die Seide längere Zeit hindurch einer Belastung, die kleiner ist als die Bruchlast, unterwerfen. Durch das Verstrecken nimmt die Festigkeit in der Dehnungsrichtung zu, die Dehnbar-

¹⁹⁰⁾ Weltzien u. Brunner, Seide 36, 399, 447 [1931]. Weltzien, Seide 37, 246 [1932].

¹⁹¹⁾ Haller, Helv. chim. Acta 15, 1337 [1932].

¹⁹²⁾ Meunier u. Révillon, Chim. et Ind. 27, 251 [1932]. Vgl. auch Haller, I. c. 190.

¹⁹³⁾ Ztschr. angew. Chem. 44, 163 [1931].

¹⁹⁴⁾ Rayon Record 4, 801 [1930].

¹⁹⁵⁾ Mark, Journ. Soc. Dyers Colourists 48, 52 [1932].

keit und damit zusammenhängend die Knitterfestigkeit und Weichheit¹⁹⁵) nehmen beträchtlich ab. Verstreckte Acetatseide zeigt einen deutlichen Orientierungseffekt im Röntgendiagramm¹⁹⁶).

Analytisches¹⁹⁷. Die Dauer der alkalischen Verseifung zur Bestimmung des Essigsäuregehaltes¹⁹⁸) kann bedeutend verkürzt werden, wenn die Verseifung in Pyridin¹⁹⁹) oder Acetonlösung²⁰⁰) erfolgt. Mikro- oder Halbmikroacetylbestimmungsmethoden haben Pregl und Soltys²⁰¹), Bredereck²⁰²) und Freudenberg und Soff²⁰³) beschrieben. Die bekannten chemischen Reaktionen auf Essigsäure sind zum Nachweis der Acetatseide¹⁹⁷) in Fällen, wo der einfache Lösungs- oder Brennversuch²⁰⁴) versagt, ebenfalls ungeeignet²⁰⁵); der exakte Nachweis gebundener Essigsäure läßt sich dann nur mikrochemisch als Na-Uranylacetat oder mit Hilfe der Jodanthanreaktion führen²⁰⁶). Zum Nachweis teilweise verseifter Acetatseide empfiehlt Preston²⁰⁷), den Querschnitt mit einem alkoholischen Extrakt von SRA-Blau 111 zu behandeln, mit Wasser abzuspülen, dann mit gesättigter Kongorotlösung zu färben und abzuspülen; die äußere Celluloseschicht wird rot, der Acetatkern im Innern blau gefärbt. Brunner²⁰⁸) schlägt eine Färbung mit einer 1%igen Lösung von Baumwollschwarz A4G bei 50° oder bei ganz schwacher Verseifung eine Vergleichsfärbung mit Cellitechtblau A vor. Nach Hall²⁰⁹) können Viscoseseide und Acetatseide jeglichen Verseifungsgrades dadurch unterschieden werden, daß letztere durch Chlorazol Echt Helio BK mit roter Nuance angefärbt wird als Viscose. [A. 44.]

¹⁹⁵⁾ Vgl. auch Hall, ebenda 46, 257 [1930].

¹⁹⁶⁾ Vgl. auch Mark, Jentgens Rayon Review 2, 196 [1930]; Kunstseide 12, 214 [1930].

¹⁹⁷⁾ Unterscheidung der Acetatseide von den anderen Kunstseidenarten vgl. im allgemeinen Teil.

¹⁹⁸⁾ Vgl. Krueger, Farben-Ztg. 35, 2032 [1930].

¹⁹⁹⁾ Battagay u. Penche, Bull. Soc. chim. France 45, 132 [1929].

²⁰⁰⁾ Murray jr., Gray u. Staud, Ind. Engin. Chem. Anal. Ed. 3, 269 [1931].

²⁰¹⁾ Mikrochemie 7, 1 [1929].

²⁰²⁾ Angew. Chem. 45, 241 [1932].

²⁰³⁾ LIEBIGS Ann. 494, 68 [1932].

²⁰⁴⁾ Vgl. die Anweisungen des RAL und des Bureau Intern. pour la Standardisation des Fibres Textiles (BISFA.).

²⁰⁵⁾ Krüger u. Tschirch, Chem.-Ztg. 54, 42 [1930].

²⁰⁶⁾ Krüger u. Tschirch, Mellands Textilber. 11, 529 [1930].

²⁰⁷⁾ Rayon Record 4, 651 [1930]. Vgl. auch Haller u. Ruperti, Leipziger Monatsschr. f. Textilind. 40, 399 [1925].

²⁰⁸⁾ Brunner, Boll. Assoc. Ital. Chim. Tess. 8, 165 [1932].

²⁰⁹⁾ Hall, Rayon Record 4, 802 [1930].

Die Entwicklung der chemischen Röntgenspektralanalyse seit 1927¹⁾.

Von Dr. FRIEDRICH VOGES,
Physikalisches Institut der Universität Göttingen.

(Eingeg. 10. Mai 1933.)

Seit dem Erscheinen des Aufsatzes von Paul Günther über die Entwicklung der chemischen Röntgenspektralanalyse in dieser Zeitschrift (1) hat die chemische Analyse mittels Röntgenstrahlen weitere Fortschritte gemacht. Im folgenden soll hierüber berichtet werden.

a) Emissionsmethode.

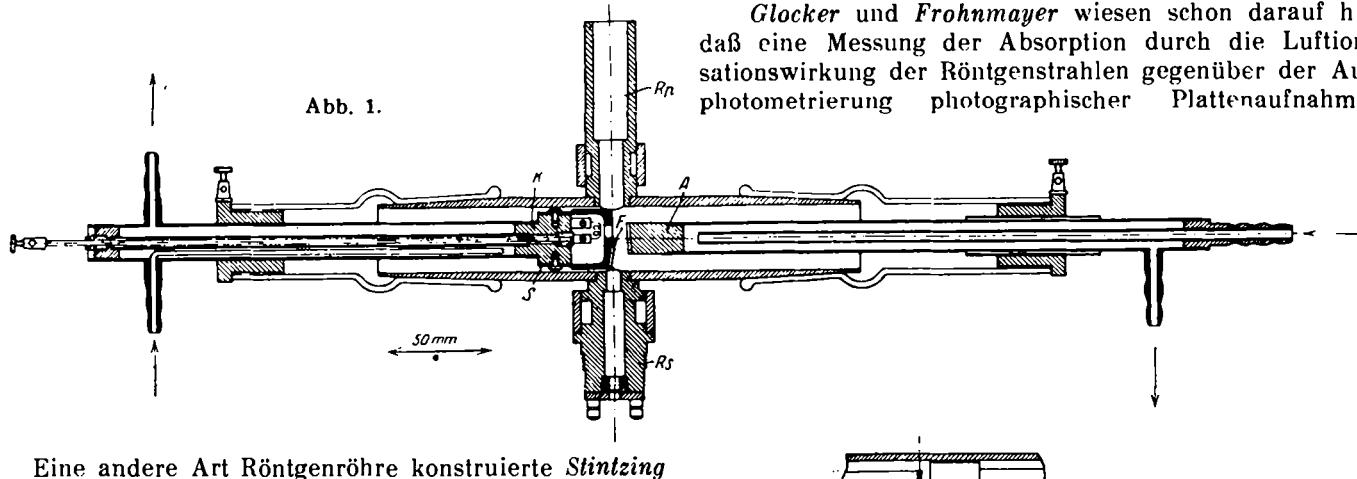
Die Emissionsmethode ist, wie schon zu Beginn der Entwicklung der Röntgenphysik, so auch heute noch ein vorzügliches Mittel, um irgendein Element qualitativ zu bestimmen. Vor allem leistet sie beim Nachweis noch

¹⁾ Die Arbeit schließt sich an diejenige von P. Günther, diese Zeitschrift 40, 1271 [1927], an.

kleinster Substanzmengen unschätzbare Dienste. Eddy und Laby (2) erreichten bei besonderer Versuchsanordnung Empfindlichkeiten von 1 : 10⁶ bis 1 : 10⁷. Sie löteten die zu analysierende Substanz auf die wassergekühlte Anode auf und sorgten für sehr gutes Vakuum in der Röhre. Dieses Verfahren ist wohl für alle Metalllegierungen anwendbar und für diese außerordentlich günstig. Man erzielt so bei Kühlung des Analysenmaterials auch quantitativ befriedigende Ergebnisse. Allgemein stehen der Anwendung der Emissionsmethode zu quantitativen Zwecken erhebliche Schwierigkeiten entgegen, deren Natur Schreiber (3) ausführlich untersucht hat. Glocke und Schreiber führen auf Grund von Debye-

Aufnahmen die von *Coster* und *Nishina* (5) erstmals beobachteten Konzentrationsänderungen eines Stoffes auf der Anode auf chemische Umsetzungen zurück. *Glocker* und *Schreiber* (4) wählten daher ein anderes Verfahren zur quantitativen Analyse, bei dem keine Veränderung der Versuchssubstanz durch Elektronenaufprall bzw. durch Wärme eintreten kann. Sie lassen die Erregung der Serienlinien auf kaltem Wege, d. h. durch Röntgenstrahlen bewirken. Der zu analysierende Stoff kann entweder außerhalb der Röhre oder innerhalb der Röhre angebracht werden. Im ersten Falle hat man bequemere Versuchsanordnung, aber noch bedeutendere Intensitätsverluste als im zweiten Falle. In beiden Fällen aber, wo das Analysenpräparat nicht auf der Anode sitzt, ist die Röntgenröhre jetzt stärker belastbar. Zur Bestrahlung des Analysenmaterials im Röhreninnern hat man Röhren besonderer Konstruktionsart zu verwenden. *Glocker* und *Schreiber* setzten zwischen Gasentladungsrohre (größeres Modell nach *Siegahn-Hadding*) und Spektrographen vakuundicht ein Stahlzwischenstück ein, das den Sekundärstrahler enthielt. Die Autoren arbeiteten versuchsweise mit gemischter Anregung, d. h. sie ließen außer durch primäre Röntgenstrahlen noch gleichzeitig durch gestreute Elektronen (etwa 86% Erregungsanteil) anregen. Da sie hierdurch keine Erwärmung feststellten, benutzten sie diese Arbeitsweise künftighin. Mit einer Spezialröntgenröhre nach *Coster* und *Druyvesteyn* (6) arbeiteten *Heresy*, *Böhm* und *Fässler* (7). Bei dieser Röhre ist der Richtzylinder der Glühkathode zum Träger des Sekundärstrahlers ausgebildet. Siehe die Abb. 1. Die Antikathode A ist nur wenig abgeschrägt. Die Öffnung für den Durchtritt der Kathodenstrahlen ist exzentrisch am Richtzylinder angebracht, so daß die leicht abgeschrägte Vorderfläche F des Richtzyinders von der primären Röntgenstrahlung gut getroffen wird. Auf dieser Fläche wird die Analysensubstanz mittels zweier kleiner Schrauben angebracht. Als ein weiterer Vorzug dieser Röhre ist noch zu erwähnen, daß sie die Vertauschung von Kathode und Antikathode ermöglicht. Dadurch läßt sich auch das primäre Röntgenlicht spektrographisch untersuchen.

Abb. 1.



Eine andere Art Röntgenröhre konstruierte *Stintzing* (8), eine Doppeldrehanodenröhre. Über ihre Bewährung in der Praxis (luftdichtes Abschließen) liegen keine Veröffentlichungen vor. Zur Sekundärstrahlmethode ist jedoch noch zu bemerken, daß, wie *Alexander* (9) jüngst gezeigt hat, z. B. in der L-Serie das Intensitätsverhältnis der einzelnen verschiedenen Niveaus angehörigen Linien von den Anregungsbedingungen merklich abhängig ist. Bei der Messung sind demnach zum Vergleich nur solche Linien zu gebrauchen, deren Intensitätsverhältnis zuvor bei derselben Anregungsfrequenz bestimmt wurde.

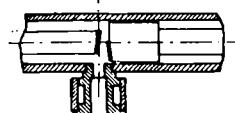
b) Absorptionsmethode.

Das Aufsuchen der Absorptionsbandkanten der Versuchssubstanz ermöglicht vielleicht schneller als die Identifizierung der Serienlinien das Feststellen des Vorhandenseins eines bestimmten Elementes. Über die Empfindlichkeit dieser Methode geben die Untersuchungen von *Glocker* und *Frohnmaier* (10) einen gewissen Aufschluß. *Günther* hat diese Methode und ihre Vorteile in dem genannten Fortschrittsbericht eingehend behandelt. Auch zur quantitativen Analyse ist die Methode recht brauchbar. Eine neue Richtung gab *Moxnes* (11) dieser Methode. Er maß nicht wie *Glocker* und *Frohnmaier* den Intensitätssprung im kontinuierlichen Gebiete an einer Absorptionsbandkante, sondern verglich die Intensitätsveränderungen zweier Serienlinien zu beiden Seiten der Kante, die einem gleichen Grundniveau angehören. Ein Vorteil dieser Methode gegenüber der von *Glocker* und *Frohnmaier* liegt darin, daß die Intensität des Linienspektrums erheblich größer ist als die des kontinuierlichen Röntgenlichtes. Außerdem sind bei der ersten Methode wegen der bekannten Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Spektrums nicht alle Wellenlängenbereiche gleich günstig für die Absorptionsmessungen. Für die Messungen nach der Methode von *Moxnes* ist am günstigsten, wenn die Linien nahe an der Absorptionskante liegen; denn um so größere Intensitätsunterschiede erhält man. Man mißt das Intensitätsverhältnis zweier Serienlinien einmal ohne Substanz im Strahlengange ($I_{01} : I_{02}$) und dann mit dem Präparat im Strahlengange ($I_1 : I_2$). Kennt man die Absorptionskoeffizienten α für diese Linien, so errechnet sich im einfachsten Falle die Gewichtsmenge m des gesuchten Elementes aus der Gleichung:

$$m = \frac{1}{\alpha_2 - \alpha_1} \ln \frac{I_1}{I_2} \cdot \frac{I_{02}}{I_{01}}.$$

Die Benutzung von Linien, die im Gebiete der Feinstruktur der Absorptionskante liegen, ergab sich hier jedoch als nicht zuverlässig, besonders wohl deswegen, weil die Absorptionskoeffizienten dieser Linien noch gar nicht genau bekannt sind. Erwähnenswert ist noch das verbesserte Verfahren, nach dem *Moxnes* die Intensitäten der einzelnen Linien ausphotometriert (vgl. Abb. 2).

Glocker und *Frohnmaier* wiesen schon darauf hin, daß eine Messung der Absorption durch die Ionisationswirkung der Röntgenstrahlen gegenüber der Ausphotometrierung photographischer Plattenaufnahmen



nicht zu unterschätzende Vorteile brächte. Der Verfasser (14) unterzog auf Anregung von Prof. *Küstner*, Göttingen, die Absorptionsmethode in dieser Richtung einer eingehenden Prüfung. Die Durchführung der Ionisationsmessungen ist nur möglich, wenn eine intensive monochromatische Röntgenstrahlung zur Verfügung steht. Und diese ist durch das Filterdifferenz-

verfahren von Küstner (12) gegeben. Es beruht darauf, daß man durch Filterung und Differenzbildung aus zwei Messungen allein das $K_{\alpha\alpha'}$ -Liniendoublett aus der Sekundärstrahlung z. B. eines Metalles aussondert. Die von dem Metall ausgehende Sekundärstrahlung besteht nämlich aus kontinuierlicher Streustrahlung und dem angeregten Serienlinienspektrum des betr. Elementes. Durch Einschieben eines Filters aus Kupfer oder Aluminium in den primären bzw. sekundären Strahlengang, d. h. in den Strahlengang vor bzw. nach dem Sekundär-

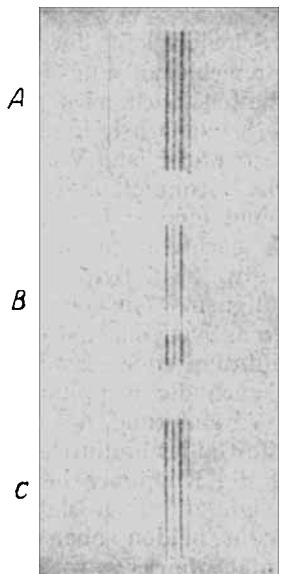


Abb. 2.

strahler erhält man beide Male die kontinuierliche Streustrahlung in derselben Abschwächung, die Linienstrahlung aber das zweitemal mehr geschwächt als das erstemal (Abb. 3). Bei der Differenzbildung aus diesen beiden Messungen fällt also erstere heraus, und es verbleibt wesentlich die Ionisationswirkung von $K_{\alpha\alpha'}$. Wir haben damit ein nahe benachbartes Linienpaar, dessen Lage als mittlere Wellenlänge nach der Schwerpunktsberechnung unsere monochromatische Strahlung aus-

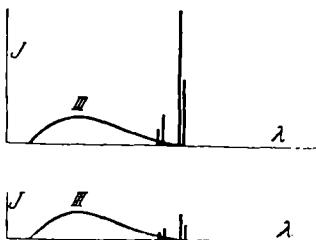


Abb. 3.

macht. Die Monochromatisierung ist ziemlich vollkommen. Nur für feinere Messungen hat man noch eine rechnerische Korrektion, die Küstner angibt (13), vorzunehmen; sie scheidet noch den vorhandenen geringen Zusatz von K_{β}, γ -Linien aus.

Bei der Absorptionsanalyse stellt man also nach diesem Küstnerschen Verfahren die Intensitätsänderungen für zwei bis drei Wellenlängen zu beiden Seiten einer Absorptionskante fest, extrapoliert gradlinig graphisch (in logarithmischem Koordinatensystem) auf diese Bandkante (Abb. 4) und erhält so die Intensitätsänderung direkt an der Absorptionskante $[(I : I_0)_1 - (I : I_0)_k]$. Kennt man nun die Größe des Absorptionssprunges S der reinen Substanz, d. i. die Differenz der Massenabsorptionskoeffizienten an der Bandkante (bei *Glocker* und *Frohnmayer* charakter. Konstante c), so erhält man aus der Formel

$$P = \frac{1}{m} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right)_1 - \ln \left(\frac{I}{I_0} \right)_k$$

den prozentualen Gewichtsanteil P des betreffenden Elementes; m und f bedeuten dabei Maße und Fläche des Versuchskörpers. Bei den Untersuchungen von Metalllegierungen und Lösungen (Küvettenkonstruktion siehe in (14)) blieb der relative Fehler unter 2% bei einer Meßdauer von durchschnittlich zwei Stunden, in besonders günstigen Fällen war er sogar nur von der Größenordnung einiger Promille. Ein Vorteil der Methode ist sicher auch, daß man mit abgeschmolzenen technischen Röhren arbeiten kann und somit die kostspielige, umständliche Pumpenanlage spart. Verwendet man ferner eine moderne Strahlenschutzröhre, so kann man leicht die Intensitäten auf das 40fache steigern, wenn man mit dem Sekundärstrahler auf 10 cm an den Fokus heran geht. Die Meßdauer läßt sich dann sogar noch verringern.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Sowohl die Emissionsmethode wie auch die Absorptionsmethode sind heute recht brauchbare Methoden zur quantitativen chemischen Analyse. Zur Analyse eignen sich durchweg alle Stoffe. Bei der Emissionsmethode macht sich meist eine stärkere Bearbeitung des Präparates notwendig als bei der Absorptionsanalyse. Um ganz geringe Substanzmengen

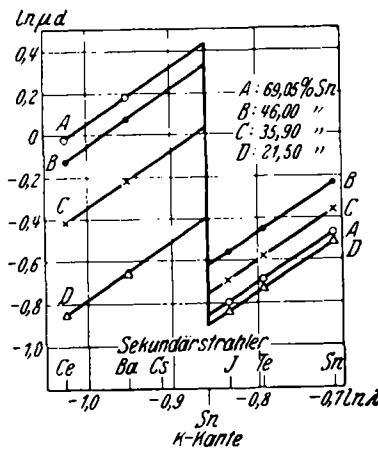


Abb. 4.

nachzuweisen, benutzt man am besten die Emissionsmethode; bei Berücksichtigung der angeführten Neuerungen arbeitet sie einwandfrei. Die Absorptionsmethode ist theoretisch äußerst durchsichtig und einfach. Ihrer experimentellen Handhabung kommt die Ionisationsmethode sehr zu-statten. In bezug auf Genauigkeit stehen diese Methoden den chemischen Methoden nicht mehr nach, in bezug auf Schnelligkeit der Analyse übertreffen sie jene sogar meist beträchtlich.

Literatur.

1. P. Günther, Ztschr. angew. Chem. 40, 1271 [1927]. —
2. C. E. Eddy u. T. H. Laby, Proceed. Roy. Soc., London (A) 124, 250 [1929]; 127, 20 [1930]; 135, 637 [1932]; Nature 125, 524 [1930]. G. v. Hevesy, Nature 124, 841 [1929]; 125, 776 [1930]. —
3. H. Schreiber, Ztschr. Physik 58, 619 [1929]. —
4. R. Glocker u. H. Schreiber, Ann. Physik 85, 1089 [1928]. —
5. W. Coster u. J. Nishina, Chem. News 130, 149 [1925]. —
6. D. Coster u. M. J. Druyvesteyn, Ztschr. Physik 40, 765 [1927]. —
7. G. v. Hevesy, J. Böhm u. A. Fäßler, Ztschr. Physik 63, 74 [1930]. —
8. H. Slatzing, Ergebni. d. techn. Röntgenkde. 1, 151 [1930]; 3, 98 [1933]. —
9. E. Alexander, Ztschr. Physik 75, 391 [1932]. —
10. R. Glocker u. W. Frohnmayer, Ann. Physik 76, 369 [1925]. —
11. N. H. Moynes, Ztschr. Chem. Ph. (A) 144, 134 [1929]; (A) 152, 380 [1931]. —
12. H. Küstner, Ztschr. Physik 70, 324, 468 [1931]. —
13. H. Küstner, ebenda 77, 52 [1932]. —
14. Fr. Voges, ebenda 80, 542 [1933]. —