

sandte, um sich über wichtige Explosivstofffragen zu unterrichten. Auch die japanische Regierung hatte einen Artilleriemajor-Chemiker noch kurz vor Kriegsbeginn als Studierenden nach Darmstadt gesandt. In allen diesen Ländern wurde auf dem Explosivstoffgebiete lebendig gearbeitet, und auch viel veröffentlicht. Bei uns wurde das, was geschah, geheimgehalten, so daß es nicht befruchtend wirken konnte, und auch das, was in der Zentralstelle Neu-Babelsberg gefunden wurde, liegt fast ausschließlich, wie leicht einzusehen, in den Geheimakten der beauftragenden Werke vergraben.

Zur Förderung und Unterstützung unserer schwerringenden Sprengstoffindustrie sollte nun künftig von wissenschaftlicher, von akademischer Seite mehr geschehen als dies bisher der Fall war. Der Pflege der im Kriege aus Privatmitteln begründeten Kaiser-Wilhelm-Stiftung für kriegstechnische Wissenschaften das Wort zu reden, liegt mir natürlich heute fern, wohl aber sollte sich allgemein den explosiv-chemischen Fragen unsere Aufmerksamkeit um so mehr zuwenden, als nur wichtige Neuerungen auf diesem Gebiet, die der heimischen Sprengstoffindustrie zunächst natürlich zugute kommen werden, die Anregung im Ausland bilden können, ihr wieder die Wege zur Ausfuhr zu öffnen, die ihr jetzt künstlich verschlossen sind. Erhöhte wissenschaftliche Qualitätsarbeit zur Unterstützung der technischen muß uns auch diesen Auslandsmarkt wieder öffnen helfen, den das Ansehen unseres Heeres einst errang, und unsere Industrie so ehrenvoll behauptete.

[A. 178.]

Über Radioelemente als Indikatoren bei chemischen Untersuchungen.

Von FRITZ PANETH, Berlin.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung zu Hamburg am 10. Juni 1922 in der zweiten allgemeinen Sitzung.

(Eingeg. am 3./7. 1922.)

Im September vorigen Jahres hat die Deutsche Atomgewichtskommission in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft zwei Atomgewichtstabellen publiziert¹⁾. Die erste, „Praktische Atomgewichte“ überschrieben, enthält wie in früheren Jahren die bekannten 83 chemischen Elemente mit ihren nur wenig oder gar nicht geänderten Verbindungsgewichten; die zweite, „Tabelle der chemischen Elemente und Atomarten“ genannt, bringt als etwas völlig Neues bei vielen Elementen die „Einzelatomgewichte“.

Hier wurde gewissermaßen zum ersten Male offiziell von der Chemie der Standpunkt anerkannt, der in der Radiochemie schon seit einigen Jahren vertreten worden war, daß ein chemisches Element aus mehr als einer Atomart bestehen kann. Als Dalton die chemische Atomistik begründete, nahm er an, daß jedes Element aus völlig gleichartigen Atomen zusammengesetzt sei; heute wissen wir, daß dies nur bei den sogenannten „Reinelementen“ zutrifft, wie z. B. Wasserstoff und Stickstoff es sind, daß aber das „Mischelement“ Chlor z. B. aus Atomen vom Gewicht 35 und 37 besteht. Die Trennung solcher „isotoper“ Atome gehört zu den schwersten experimentellen Aufgaben und ist bisher nur in sehr beschränktem Maße gelungen; wir können sicher sein, daß sie unter den gewöhnlichen Laboratoriumsbedingungen niemals von selber in merkbarem Maße eintreten wird. Die verschiedenen Atomarten der gewöhnlichen chemischen Elemente haben darum für den Chemiker zwar großes theoretisches, aber kein praktisches Interesse.

Anders steht es im Gebiet der letzten zwei Horizontalreihen des periodischen Systems, bei den radioaktiven Elementen. Denn erstens unterscheiden sich hier die Isotope nicht nur durch ihre Atomgewichte, sondern auch durch ihre radioaktiven Eigenschaften, und zweitens

kommen sie nicht wie die der gewöhnlichen Elemente in der Natur stets gleichmäßig miteinander gemischt vor, sondern sind uns einzeln zugänglich. Sie führen darum auch eigene Namen, wie man aus folgender Tabelle ersehen kann, die die verschiedenen Arten der chemischen Elemente von der Ordnungszahl 81 bis 92 wiedergibt.

Manche von diesen radioaktiven Atomarten liegen stets nur in außerordentlich geringer Menge vor, aber dafür sind sie — nach einem Grundsatz der Radioaktivitätslehre — um so stärker aktiv, so daß sie auch in unwägbaren Quantitäten (Millionstel Milligramme und weniger) ebenso leicht und sicher nachgewiesen werden können wie die in größeren Mengen vorhandenen Radioelemente oder die gewöhnlichen Elemente, bei denen man auf die normalen analytischen Methoden angewiesen ist.

Davon kann man nun Gebrauch machen, wenn man das Verhalten irgendeines chemischen Elementes, von dem eine radioaktive Atomart bekannt ist, in sehr geringer Konzentration untersuchen will. Die Radioaktivität ist dabei nicht Objekt, sondern Hilfsmittel der Forschung, sie dient nur zum Erkennen der Art und Menge eines Stoffes, den man wegen seiner Geringfügigkeit weder sehen noch wägen kann; genau genommen wird ja auch gar nicht das Verhalten der radioaktiv zerfallenden und Strahlen aussendenden Atome untersucht, sondern das ihrer stabilen, nicht zerfallenden Artgenossen. Man spricht in solchen Fällen davon, daß die Radioelemente als „Indikatoren“ dienen. Die hierfür nötige Ausrüstung ist ziemlich einfach; es genügt meist ein Elektroskop mit Ionisierungskammer und etwas radioaktives Material. Auch dies ist aber nicht so kostspielig, wie man zunächst vielleicht glauben könnte, da fast immer die kurzlebigen Zerfallsprodukte verwendet werden, und die wertvolle Muttersubstanz dabei ganz unverändert erhalten bleibt. Besonders geeignet sind jene radioaktiven Substanzen, die mit gewöhnlichen Elementen, wie z. B. Wismut oder Blei, isotop sind, weil man dann durch geeignete Mischung der radioaktiven und der gewöhnlichen Elementart den ganzen Bereich von nur elektroskopisch nachweisbaren Mengen bis zu den wägbaren und sichtbaren überbrücken kann.

Von den bisher vorliegenden Untersuchungen sollen Beispiele aus recht verschiedenen Gebieten gebracht werden, um eine Vorstellung von den vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten zu geben.

1. Radioaktive Indikatoren in der analytischen Chemie.

Zuerst möge ein Beispiel besprochen werden, welches auch historisch eine der ersten Verwendungen von Radioelementen als Indikatoren darstellte, nämlich die Bestimmung der Löslichkeit sehr schwer löslicher Salze. Die Untersuchung wurde beim Bleichromat und Bleisulfid ausgeführt; wir wollen bloß das erstere besprechen, da es uns hier ja nur auf das Prinzip der Methode ankommt.

In der bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung ist zu wenig Bleichromat enthalten, als daß man auch nur mit einiger Genauigkeit eine Wägung vornehmen könnte; bekanntlich kann man sich in solchen Fällen oft der Leitfähigkeitsbestimmungen bedienen, auch aus der Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten läßt sich das Löslichkeitsprodukt berechnen, das sind aber, wo es sich um so geringe Konzentrationen handelt, Untersuchungen, die große Anforderungen an die Zeit und Geschicklichkeit der betreffenden Forscher stellen. Mit Hilfe eines radioaktiven Indikators läßt sich die Löslichkeit des Bleichromats aber genau so einfach wie etwa mittels einer Wägung finden.

Zu einer bestimmten Menge eines löslichen Bleisalzes wird eine bestimmte Menge Thorium B, gemessen in willkürlichen Einheiten (etwa Skalenteile pro Minute in dem gerade zur Verfügung stehenden Elektroskop), gegeben; wenn beispielsweise zu 10 mg Blei 10 000 Einheiten Thorium B hinzugefügt und gründlich damit vermischt worden sind, dann können wir behaupten, daß immer eine Einheit Thorium B die Anwesenheit von $\frac{1}{1000}$ mg Blei beweist, denn eine Trennung

¹⁾ Berichte d. D. Chem. Ges. 54, A, 181 [1921].

Isotopentabelle der Radioelemente.

Gruppe	0	I	II	III	IV	V	VI
		79 Gold	80 Quecksilber	81 Thallium Radium C'' Thorium C'' Actinium C''	82 Blei Radium B " D " G Thorium B " D Actinium B " D	83 Wismut Radium C " E Thorium C Actinium C	84 Polonium Radium A " C' Thorium A " C' Actinium A " C'
6. Periode							
	86 Radium-Emanation Thorium-Emanation Actinium-Emanation	87	88 Radium Mesothorium 1 Thorium X Actinium X	89 Actinium Mesothorium 2	90 Thorium Ionium Radiothor Radioactinium Uran X ₁ Uran Y	91 Protactinium Uran X ₂	92 Uran I Uran II
7. Periode							

dieser Isotope kann ja ebensowenig erfolgen wie etwa die von Chlor 35 und Chlor 37. Aus dem so hergestellten, künstlich aktiv gemachten Blei kann nun auf gewöhnlichem chemischen Wege das Chromat bereitet, dieses Chromat bis zur Sättigung im Thermostaten bei der gewünschten Temperatur geschüttelt und schließlich der Gehalt der Lösung an Thorium B durch Eindampfen einiger ccm und Messen der Aktivität des fast unsichtbaren Rückstands im Elektroskop in der einfachsten Weise bestimmt werden; damit kennen wir, da mit einer Einheit Thorium B $\frac{1}{1000}$ mg Blei untrennbar verbunden ist, auch den Gehalt der Lösung an Blei, also die Löslichkeit des Bleichromats.

Diese Methode ergab den Wert $2 \cdot 10^{-7}$ Mol. pro Liter²⁾, die Bestimmung der Leitfähigkeit durch Kohlrausch³⁾ $3,2 \cdot 10^{-7}$, die Ermittlung verschiedener Gleichgewichtskonstanten durch Auerbach und Pick⁴⁾ $1,4 \cdot 10^{-7}$; jede der Methoden hat ihre besonderen Vorzüge⁵⁾, die radioaktive ist aber bei weitem die einfachste.

Wenn wir uns noch einen Augenblick bei der qualitativen analytischen Chemie aufhalten wollen, so ist es besonders ein Problem, bei dem Radioelemente viel zur Klärung beigetragen haben und vermutlich noch weiter beitragen werden, nämlich die bekannte Erscheinung des „Mitreißen“ bei Fällungsreaktionen. Die analytische Bestimmung der geringen Spuren, die in Niederschlägen festgehalten werden, ist meist eine recht mühsame Aufgabe, und so konnten die Faktoren, die für das Mitreißen kleinster Mengen bestimmend sind, durch das Studium des analytisch-chemischen Verhaltens der leicht erkennbaren Radioelemente besonders gut erforscht werden. Es hat sich dabei gezeigt, daß für diese minimalen Mengen Isomorphismus mit dem Niederschlag keine notwendige Voraussetzung ist, daß aber Schwerlöslichkeit der Verbindung des Radioelements mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Niederschlags in dem betreffenden Lösungsmittel erforderlich ist⁶⁾. Z. B. wird von einem Sulfat in saurer Lösung Blei adsorbiert, Wismut aber nicht, während sich in einer Lösung von Kalilauge das Verhältnis umkehrt. Es handelt sich hier um einen besonderen Fall der „polaren Adsorption“, die interessanterweise dahin wirkt, daß das analytisch-chemische Verhalten kleinster Stoffmengen — ganz entgegen dem, was man von vornherein von dem störenden Einfluß einer Adsorption neben der Fällung erwarten sollte — den chemischen Reaktionen des betreffenden Elementes in wägbaren Mengen vollkommen ähnlich wird⁷⁾. Näher soll auf diese theoretisch wichtigen Ergebnisse nicht eingegangen werden, nur mit einem Satz sei noch erwähnt, daß natürlich auch das Zurückhalten von Stoffspuren in Filtern, Pipetten u. dgl., deren Auswaschen sonst meist nur nach dem „Gefühl“ vorgenommen wird, sich nötigenfalls radioaktiv leicht exakt prüfen läßt⁸⁾.

In einzelnen Fällen wird es sogar möglich sein, die analytisch-chemischen Reaktionen eines Elementes, die noch nicht gut bekannt sind, an seinem radioaktiven Isotop zu studieren; so wurde z. B. gelegentlich von Soddy zur Erforschung der Reaktionen des noch hypothetischen Prolaktinismus das Uran X₂ verwendet⁹⁾, und ebenso kann man auch für das strahlenlose Aktinium das Mesothorium 2 heranziehen¹⁰⁾. Es ist bemerkenswert, daß hier ein Radioelement als Indikator für ein anderes, weniger stark aktives Radioelement dient.

Schließlich ist es für den Analytiker nicht unwichtig, daß er den Gehalt von Mineralien an Uran oder Thor viel rascher als durch eine analytische Bestimmung durch radiologische Messung der abgegebenen Radium- bzw. Thorium-Emanation finden kann; auch hier sind diese beiden Radioelemente nur Hilfsmittel einer Untersuchung, man kann also auch dieses Verfahren — dessen theoretisches Fundament nicht die Isotopie, sondern das radioaktive Gleichgewicht bildet — unter die Indikatorenmethoden zählen.

2. Radioaktive Indikatoren in der Elektrochemie.

Durch Anwendung von Radioelementen läßt sich ein direkter Beweis dafür erbringen, daß die Atome, die nach der elektrolitischen Dissoziationstheorie als frei beweglich angesehen werden müssen, ihre Plätze tatsächlich nicht in bestimmten Molekülen behalten, sondern von einem zum anderen wechseln können;

²⁾ G. v. Hevesy u. F. Paneth, Zeitschr. f. anorg. Chem. 82, 323 [1913]; G. v. Hevesy u. E. Rona, Zeitschr. f. phys. Chem. 89, 294, 303 [1915].

³⁾ F. Kohlrausch, Zeitschr. f. phys. Chem. 64, 159 [1908].

⁴⁾ F. Auerbach u. H. Pick, Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt 45, 166 [1913].

⁵⁾ Bei der Messung der Leitfähigkeit erhält man sämtliche leitende Ionen, aus den Gleichgewichtskonstanten nur die hydrolytisch nicht veränderten Ionen, radioaktiv die gesamte Bleimenge ohne Rücksicht auf ihren Ionenzustand. Danach lassen sich die drei Methoden gegeneinander abschätzen und es läßt sich eventuell durch ihre Kombination ein noch tieferer Einblick in den Zustand des gelösten Bleisalzes gewinnen.

⁶⁾ K. Horowitz u. F. Paneth, Zeitschr. f. phys. Chem. 89, 513 [1915].

⁷⁾ F. Paneth, Physikal. Zeitschr. 15, 924 [1914]; Jahrbuch der Radioakt. u. Elektron. 11, 451 [1914]; K. Fajans u. F. Richter, Ber. d. D. Chem. Ges. 48, 700 [1915].

⁸⁾ G. v. Hevesy (unveröffentlicht).

⁹⁾ F. Soddy u. J. A. Cranston, Proc. Roy. Soc. A. 94, 384 [1918].

¹⁰⁾ F. Soddy, Journ. Chem. Soc. 115, 1, 18 [1919].

daß aber andererseits die Atome der Moleküle, die keine Fähigkeit zur Dissoziation haben, ihre Plätze nicht vertauschen können¹¹⁾. Wenn man z. B. äquimolekulare Mengen eines inaktiven Bleichlorids und eines radioaktiv indizierten Bleinitrats in Lösung miteinander vermischt und das Bleichlorid wieder auskristallisieren läßt, zeigt sich, daß die aktiven Bleiatome jetzt gleichmäßig zwischen Chlorid und Nitrat verteilt sind, also in der Lösung vom Bleinitrat zum Bleichlorid bis zur Einstellung des kinetischen Gleichgewichts hinübergewandert sind; dasselbe Resultat erhält man bei der Auflösung von Bleichlorid und Bleinitrat in Pyridin, von Bleiformiat und Plumboacetat in Wasser, und von Plumboacetat und Plumbiacetat in Eisessig; der letzte Fall¹²⁾ ist vom elektrochemischen Standpunkt aus besonders interessant, weil die reversible Austauschbarkeit der 2- und 4-wertigen Bleiionen innerhalb der kurzen Versuchsdauern nicht mit derselben Bestimmtheit aus der Dissoziationstheorie vorausgesagt werden konnte wie die früher erwähnten Beispiele.

Ganz anders waren aber die Resultate in all den Fällen, wo das Bleiatom an Kohlenstoff gebunden ist: Zwischen Bleichlorid und Tetraphenylblei in Pyridin, zwischen Bleiacetat und Tetraphenylblei im Amylalkohol und zwischen Bleinitrat und Diphenylbleinitrat in wässrigem Äthylalkohol konnte kein Platzwechsel der Bleiatome festgestellt werden, obwohl bei den untersuchten Kombinationen immer nur der einen Molekülarart die Fähigkeit zur elektrolitischen Dissoziation fehlte; der intermolekulare Atomaustausch scheint also notwendig an das Vorliegen einer elektrolitischen Dissoziation gebunden zu sein.

In ein anderes Gebiet der Elektrochemie gehören die Untersuchungen, wie sich die Abscheidung von unwägbaren geringen Mengen von Metallen bei der Elektrolyse vollzieht; auch hier sind die radioaktiven Metalle ein ideales Hilfsmittel, weil man dank der Empfindlichkeit ihrer Nachweismethoden auch noch die Spuren quantitativ verfolgen kann, die sich bereits vor Erreichung der für das betreffende Element geltenden elektrochemischen Zersetzungsspannung auf den Elektroden niederschlagen¹³⁾. Man kann ferner untersuchen, ob sich der von der Nernstschen Theorie geforderte beständige Austausch zwischen Elektrodenmetall und Ionen in der Lösung bloß in der obersten Molekülschicht der geometrisch zu berechnenden Elektrodenoberfläche vollzieht; die Versuche ergaben, daß dies bei Bleisuperoxyd-Elektroden annähernd der Fall ist, während bei Bleielektroden viel mehr Atome daran teilnehmen; daraus muß man auf die Existenz von Lokalströmen, Auflockerung der Elektrode od. dgl. schließen¹⁴⁾.

3. Radioaktive Indikatoren in der Kolloidchemie.

Nicht weniger als die Elektrochemie konnte auch die Kolloidchemie den Anwendungsbereich ihrer Gesetze in vorher unzugänglichen Gebieten prüfen, als sie sich der Hilfe radioaktiver Indikatoren bediente. Das überraschende Ergebnis war, daß der Unterschied zwischen Kristalloiden und Kolloiden noch in Verdünnungen von 10^{-11} Mol. pro Liter und weniger in typischer Weise zur Geltung kommt; man konnte feststellen, daß manche der so verdünnten Lösungen durch Pergamentmembranen hindurch diffundierten, andere nicht, und daß die nach dieser Probe als kolloid zu bezeichnenden Lösungen auch in der verminderten Diffusionsgeschwindigkeit und in der Fähigkeit, ihren Ladungssinn bei Zusatz entgegengesetzt geladener Ionen zu verändern, durchaus die Eigenschaften der Kolloide erkennen ließen¹⁵⁾. Eine ganz befriedigende theoretische Deutung des Entstehens dieser Kolloide in Konzentrationen, die weit unterhalb der Erreichung des Löslichkeitsproduktes liegen, steht noch aus, doch ist ein Zusammenhang mit den oben erwähnten Adsorptionserscheinungen wahrscheinlich.

Während die radioaktiven Indikatoren in diesem Zweig der Kolloidchemie vielleicht mehr zur Auffindung eines neuen Problems, als zur Lösung eines schon bekannten beigetragen haben, haben sie sich durchaus in der letzteren Rolle gezeigt, als es sich darum handelte, mit ihrer Hilfe die Größe der Oberfläche adsorbierender Pulver zu bestimmen¹⁶⁾. Bekanntlich ist die Kenntnis der Oberflächenausdehnung notwendig, um entscheiden zu können, ob die adsorbierte Schicht in ein- oder mehrfacher Moleküldicke vorliegt, eine Frage, die von verschiedenen Adsorptionstheorien in verschiedener Weise beantwortet wird. Gerade bei Pulvern — die wegen ihrer starken Oberflächenentwicklung mit Vorliebe zu Adsorptionsversuchen verwendet werden —, ist die Messung der Oberfläche bis-

¹¹⁾ G. v. Hevesy u. L. Zechmeister, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 53, 410 [1920].

¹²⁾ Dieselben, Zeitschr. f. Elektroch. 26, 151 [1920].

¹³⁾ G. v. Hevesy, Zeitschr. f. Elektroch. 18, 546 [1912]; 19, 291 [1913]; G. v. Hevesy u. F. Paneth, Monatshefte f. Chem. 34, 1593 [1913]; 36, 45 u. 75 [1915].

¹⁴⁾ G. v. Hevesy, Physikal. Zeitschr. 16, 52 [1915].

¹⁵⁾ F. Paneth, Kolloid-Zeitschr. 13, 1 u. 297 [1913]; T. Godlewski, ebd. 14, 229 [1914]; G. v. Hevesy, Physikal. Zeitschr. 14, 1202 [1913]. Sitzber. Wien. Akad. d. Wiss. (IIa) 127, 1787 [1918]; H. Lachs, Kolloid-Zeitschr. 21, 165 [1917]; H. Lachs u. H. Herszfeld, Journ. de Phys. (6) 2, 297 [1921].

¹⁶⁾ F. Paneth, Zeitschr. f. Elektrochem. 28, 113 [1922]; F. Paneth u. W. Vorwerk, Zeitschr. f. phys. Chem. 101, 445 u. 480 [1922].

her nicht gelungen; sowie wie wir uns aber auf Salze beschränken, von denen radioaktive Isotope bekannt sind, eröffnet sich ein ebenso einfacher wie sicherer Weg, der gleich an einem speziellen Fall, dem oft zu Adsorptionsversuchen verwendeten Bleisulfat, erläutert werden soll. Wenn Bleisulfat-Pulver in einer gesättigten Lösung von Bleisulfat geschüttelt wird, so wird an der Oberfläche ein beständiger kinetischer Austausch von Bleisulfat-Molekülen vonstatten gehen, und wenn die Bleisulfat-Moleküle, die ursprünglich in der Lösung waren, radioaktiv indiziert, also mit Thorium B oder einem anderen aktiven Bleisotop vermischt sind, so wird man aus der Abnahme der Aktivität der Lösung nach eingetretenem kinetischen Gleichgewicht Schlüsse darauf ziehen können, wie sich die Molekülzahl in der Lösung zu der Molekülzahl an der Oberfläche verhält. Da die Menge der Bleisulfat-Moleküle in der gesättigten Lösung bekannt ist, konnte somit die Zahl der Bleisulfat-Moleküle an der Oberfläche von 1 g des verwendeten Bleisulfat-Pulvers berechnet werden. Genau so war auch eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Bleisulfid-Pulver möglich¹⁷⁾, und unter Zugrundelegung dieser Zahlen konnte gezeigt werden, daß der Farbstoff Ponceau an beiden Pulvern nur in einfacher Moleküldicke adsorbiert wird; man sieht also, wie radioaktive Indikatoren hier den Zugang zum tieferen Verständnis eines scheinbar ganz fernliegenden Problems, der Adsorption von Farbstoffen, eröffnet haben.

4. Radioaktive Indikatoren in der anorganisch-präparativen Chemie.

Auf einen besonderen Vorzug der radioaktiven Indikatoren sind wir bisher noch nicht zu sprechen gekommen. Sie sind, dank der Anpassungsfähigkeit der radioaktiven Meßinstrumente, in einem außerordentlich weiten Konzentrationsbereich mit derselben Genauigkeit quantitativ bestimmbar und werden sich daher oft in Fällen eignen, wo verschwindende Bruchteile der Ausgangsmenge wiedergefunden werden sollen. Eine solche Aufgabe lag bei der Suche nach dem höchsten gasförmigen Hydrid in der fünften Gruppe des periodischen Systems, dem Wismut-Wasserstoff vor¹⁸⁾; aus vielen vergeblichen Versuchen mußte man schließen, daß sich diese Verbindung, wenn überhaupt, nur in minimalen Bruchteilen der Ausgangsmenge bilden und daher leicht dem Nachweis mittels der gewöhnlichen analytischen Methoden entziehen könne. Die radioaktiven Meßapparate konnten aber so gewählt werden, daß auch noch der zehnmillionste Teil der als Ausgangsmaterial dienenden Wismutart — es kam Radium C zur Verwendung — mit Sicherheit qualitativ und quantitativ erkennbar war. Doch war eine so weite Ausdehnung des Meßbereichs erst erforderlich, als die Kondensation und Wiederverflüchtigung des Wismut-Wasserstoffs nachgewiesen werden sollte; seine Existenz konnte mit relativ sehr einfachen Hilfsmitteln gezeigt werden. Ein Magnesiumblech wurde mit Thorium C, einer anderen Wismutart, bedeckt, in Salzsäure gelöst, und der entweichende Wasserstoff in ein Emanations-Elektroskop geleitet; die dort auftretende Aktivität bewies, daß einige Promille des Thorium C bei dieser Behandlung in eine gasförmige Verbindung, eben den Wismut-Wasserstoff, übergegangen waren, und da auf diesem Wege Erfahrungen über die beste Darstellungsmethode, sowie über die Beständigkeit des Wismut-Wasserstoffs gesammelt werden konnten, glückte es später mit verhältnismäßig geringer Mühe, ihn auch aus inaktivem Wismut, und zwar wieder unter Benutzung der Wasserstoffentwicklung aus Magnesium, darzustellen¹⁹⁾. Es mag erwähnt werden, daß die Menge, an der zuerst die Existenz der Verbindung erkannt wurde, nur 10^{-15} g, also ein Billionstel Milligramm, betrug, und daß es bei einer weiteren Steigerung der Empfindlichkeit des Nachweisverfahrens gelang, auch die Existenz des gasförmigen Bleiwasserstoffs, der sich in noch spärlicherer Menge bildet, mit Hilfe eines radioaktiven Indikators sicherzustellen. Auch hier war der radioaktive Nachweis ein Ansporn zu Versuchen mit gewöhnlichem Blei, die nach einiger Zeit Erfolg hatten²⁰⁾.

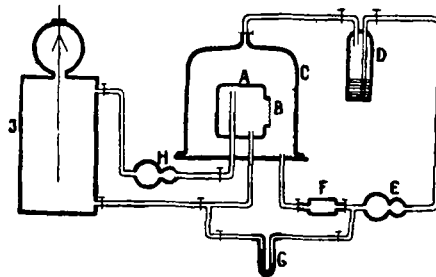
5. Radioaktive Indikatoren in der Technologie.

Daß gelegentlich auch technologische Untersuchungen sich mit Vorteil radioaktiver Indikatoren bedienen werden, dürfte kaum zweifelhaft sein, wenn dieses Verfahren auch bisher naturgemäß mehr auf wissenschaftliche Probleme angewendet worden ist. Immerhin liegt bereits eine derartige Untersuchung vor, nämlich die Prüfung gummierter Stoffe auf Gasdurchlässigkeit.

Als während des Krieges im Zusammenhang mit der Auswahl geeigneter Stoffproben für Gasschutzmasken vom technischen Militärkomitee in Wien die Aufgabe gestellt wurde, die Gasdurchlässigkeit der von verschiedenen Firmen angebotenen Stoffproben zahlenmäßig festzulegen, erwies es sich als zweckmäßig, als Probegas Luft zu verwenden, der Spuren von Radium-Emanation beigemischt waren. Der Bruchteil der durch den untersuchten Stoff hindurchgegangenen Gasmenge konnte dann elektroskopisch bestimmt werden; bei dieser

Methode ergab sich eine vorzügliche Konstanz der ermittelten Werte, wodurch eine zahlenmäßige Charakterisierung der Stoffproben nach ihrer Gasdurchlässigkeit möglich wurde.

Da über die verwendete Apparatur nichts veröffentlicht ist, sie aber vielleicht für ähnliche Zwecke Verwendung finden kann, sei hier eine kurze Beschreibung eingefügt. Wie man aus der Figur ersieht,



besteht sie aus zwei unabhängigen Stromkreisen, in denen Luft zirkulieren kann. Der innere wird gebildet aus dem Blechgefäß A, dessen kreisrunde Öffnung B durch die zu untersuchende Stoffprobe unter guter Dichtung durch Kautschukringe verschlossen wird, dem Kautschukgebläse H, dem Emanations-Elektroskop J, und verbindenden Röhren und Schläuchen; der äußere Stromkreis umfaßt die auf einer Glasplatte aufruhende Glasglocke C, die Waschflasche D mit sehr verdünnter Radiumlösung, das Kautschukgebläse E, und das 100 ccm fassende, durch Hähne verschließbare Gefäß F, welche Bestandteile ebenfalls durch Schläuche zu einem geschlossenem System vereinigt sind. Zwischen beiden Stromkreisen liegt das Manometer G. Man hat nun die Möglichkeit, durch Betätigung des Gebläses E die Luft des äußeren Stromkreises gleichmäßig mit einem geringen Gehalt an Radium-Emanation zu versetzen, dann einen bestimmten Unterdruck, abgelesen am Manometer, im inneren Stromkreis herzustellen und nach einem kurzen Zeitraum (z. B. 10 Minuten) die durch B eingedrungene Menge Radium-Emanation im Elektroskop quantitativ zu bestimmen. Wenn sodann noch die Emanationsmenge aus F ins Elektroskop überführt und dadurch die Emanationskonzentration im äußeren Stromkreis gemessen worden ist, hat man alle Daten, um den Bruchteil der in der gewählten Zeit durch den Stoff diffundierten Emanationsmenge angeben zu können. Da Emanation ein Edelgas ist und in der angewendeten Verdünnung auch durch seine Strahlen keinerlei chemische Wirkung ausüben kann, ist man sicher, die rein mechanische Durchlässigkeit des Stoffes gegen ein inaktives Gas gemessen zu haben²¹⁾.

Folgende Auswahl aus den Versuchsprotokollen möge eine Vorstellung davon geben, um welche Verschiedenheiten zwischen den einzelnen gummierten Stoffen, die praktisch alle völlig gasdicht waren, es sich handelte, und wie gut die Konstanz bei einander entsprechenden Proben war.

Durchlässigkeit gegen inaktive Gase.

Stoffbezeichnung	Durchlässigkeit in relativen Einheiten
Vereinigte Gummiwarenfabriken Harburg-Wien Nr. 941	0,2
" " " " " 943	0,2
" " " " " 1007	0,0
Semperit „grün“	3,2
" „grau“	1,9
" „grau“, nach Dehnung	1,9

6. Radioaktive Indikatoren in der Physik.

Es würde einen eigenen Vortrag erfordern, wenn ich eine Übersicht auch über die physikalischen Untersuchungen geben wollte, die bis heute schon mit Hilfe radioaktiver Indikatoren ausgeführt worden sind. Doch kann ich es mir nicht versagen, wenigstens die eine Verwendungsart kurz zu streifen, bei der sich vielleicht am deutlichsten die außerordentliche Leistungsfähigkeit der Methodik offenbart, nämlich die experimentelle Verfolgung der sogenannten „Selbstdiffusion“. Man versteht darunter die nach der kinetischen Theorie der Materie zu erwartende Erscheinung, daß die Atome eines gasförmigen oder flüssigen Elementes sich gegeneinander nach denselben Gesetzen bewegen müssen, wie man sie im Fall der Diffusion eines Elementes in ein anderes an der fortschreitenden Vermischung der beiden Stoffe wahrnehmen kann. Da bei der Selbstdiffusion aber die äußeren Eigenschaften des betreffenden Elementes ganz unverändert bleiben, konnte sie bisher nur als Gedanken-

¹⁷⁾ Noch nicht veröffentlicht.

¹⁸⁾ F. Paneth, Zeitschr. f. Elektrochem. 24, 298 [1918]; Ber. d. D. Chem. Ges. 51, 1704 [1918].

¹⁹⁾ F. Paneth u. E. Winternitz, Ber. d. D. Chem. Ges. 51, 1728 [1918].

²⁰⁾ F. Paneth u. O. Nörring, ebd. 53, 1693 [1920].

²¹⁾ Die Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeit von Emanation und anderen Gasen kommt hier, wo es sich nur um die Gewinnung relativer Werte handelt, nicht in Betracht.

experiment ausgeführt werden, wovon namentlich Maxwell und Boltzmann häufig Gebrauch gemacht haben. Es ist nun v. Hevesy gelungen, durch radioaktive Indizierung auch die Selbstdiffusion der Beobachtung zugänglich zu machen²³⁾ und dadurch, wie Nernst in der neuen Auflage seines Lehrbuches betont, eine Größe mit Sicherheit experimentell zu bestimmen, die früher „fast fiktiven Charakters zu sein schien“²⁴⁾. Hevesy stellte einen in Hartglas eingeschmolzenen Bleizylinder her, der zu drei Vierteln aus gewöhnlichem Blei, und zu einem Viertel aus aktiviertem Blei bestand; als radioaktiver Indikator wurde bei kurz dauernden Versuchen Thorium B, bei ausgedehnten das langlebige Radium D gewählt. Wenn nun das Blei innerhalb der Röhre vorsichtig geschmolzen und einige Tage auf dieser Temperatur gehalten wurde, konnte nach dem Erstarren leicht gemessen werden, wie sich die Aktivität während der Versuchsdauer innerhalb der Bleisäule verteilt hatte. Hier waren also tatsächlich Bleiatome zwischen anderen Bleiatomen diffundiert und die „Selbstdiffusionskonstante“ konnte nach den üblichen Methoden berechnet werden.

In ähnlicher Weise wurde auch die Selbstdiffusion von Bleisalzen und zwar noch unterhalb des Schmelzpunkts gemessen; man konnte so die Geschwindigkeit des Platzwechsels der Bleiionen im festen Bleichlorid direkt untersuchen und fand dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten, die man aus der Leitfähigkeit im festen Zustand errechnet hatte, womit die der Berechnung zugrunde gelegten hypothetischen Annahmen eine wichtige Stütze erhielten²⁵⁾. Auch zwischen geschmolzenem Blei und geschmolzenem Bleichlorid, Bleioxyd und Bleisulfid erfolgte ein Austausch der Bleiatome, woraus man wohl schließen kann, daß auch im Bleioxyd und Bleisulfid mindestens ein Teil des Bleies abdissoziiert, also in Ionenform vorhanden ist²⁶⁾. Wir kommen hier auf ähnliche Überlegungen, wie sie schon oben bei den elektrochemischen Versuchen erwähnt worden sind.

Auf andere verwandte physikalische Untersuchungen, wie die Legierungsbildung zwischen verschiedenen Metallen bei niedrigen Temperaturen²⁷⁾, die Lösungsgeschwindigkeit dünnster Schichten²⁸⁾, die Verdampfungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Menge der zu verdampfenden Flüssigkeit, die Diffusion ideal verdünnter Lösungen²⁹⁾ usw. wollen wir nicht eingehen. Das bisher Vorgebrachte dürfte genügen um zu zeigen, daß sich radioaktive Indikatoren ganz allgemein immer dann eignen, wenn die Untersuchung von Materie in geringsten Spuren oder das Verhalten von gekennzeichneten Atomen innerhalb der übrigen studiert werden soll. Bisher haben sich verhältnismäßig wenige Forscher mit dieser Untersuchungsmethode beschäftigt, da überhaupt die Zahl der Laboratorien, in denen wissenschaftlich radiologisch gearbeitet wird, nicht groß ist, und in diesen meist die radioaktiven Erscheinungen selber studiert wurden. Es ist aber zu hoffen, daß auch das Elektroskop ebenso wie Wage, Spektroskop, Leitfähigkeitsapparat, Thermoelement, Hochvakuumpumpe usw. — die früher ja auch nur physikalische Instrumente waren — bald zur Einrichtung eines vollständigen chemischen Laboratoriums gehören wird. Nicht zum Zweck der Radiumforschung — die braucht so große Hilfsmittel und Erfahrung, daß sie auch in Zukunft Sache einzelner Spezialisten bleiben wird —, aber auch nicht bloß zur gelegentlichen Untersuchung von Wässern und Gesteinen auf ihren Gehalt an radioaktivem Material — obzwar das sicher zum Aufgabenkreis des analytischen Chemikers gehört —, sondern in erster Linie zur Verwendung der Radioelemente als Indikatoren. Es liegt in dieser Methode ein neues wissenschaftliches Instrument von so mannigfaltiger Anwendbarkeit vor, daß zu wünschen ist, daß recht viele Fachgenossen sich in Zukunft durch Benutzung dieses Instruments ihre Untersuchungen erleichtern mögen. [A. 177.]

Neue Bücher.

Die Volksernährung. Veröffentlichungen aus dem Tätigkeitsbereiche des Reichsministeriums für Ernährung und Landwirtschaft. Herausg. unter Mitwirkung des Reichsausschusses für Ernährungsforschung. 1. Heft: Das Brot. Von Prof. Dr. med. et phil. R. O. Neumann. 2. Heft: Nahrungsstoffe mit besonderen Wirkungen. Von Prof. Dr. med. et phil. h. c. Emil Abderhalden. Verlag Jul. Springer, Berlin.

²³⁾ G. v. Hevesy, Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 363 [1920]; J. Gröh u. G. v. Hevesy, Ann. d. Phys. (4) 63, 85 [1920].

²⁴⁾ W. Nernst, Theoretische Chemie 8. bis 10. Aufl. (Stuttgart 1921), S. 774.

²⁵⁾ G. v. Hevesy, Zeitschr. f. Physik, 2, 148 [1920]; Sitzber. Wien. Akad. d. Wiss. (IIa) 129, 549 [1920].

²⁶⁾ G. v. Hevesy, Danske Videnskab. Selskab., Mathem.-fys. Medd. 3, Heft 12.

²⁷⁾ T. Godlewski, Sitzber. Wien. Akad. d. Wiss. 125 (IIa), 137 [1916]; R. W. Lawson, ebenda 127 (IIa), 1315 [1918].

²⁸⁾ G. v. Hevesy u. E. Rona, loc. cit.

²⁹⁾ G. v. Hevesy, Physikal. Zeitschr. 14, 49 u. 1202 [1913].

Das Reichsministerium für Ernährung und Landwirtschaft gibt unter Mitwirkung des Reichsernährungsrates in zwangloser Folge einzelne Hefte heraus, in denen in gemeinverständlicher Form von wissenschaftlicher Seite wichtige Probleme der Volksernährung behandelt werden sollen.

Dem ersten Heft, welches dem Brot gewidmet und von R. O. Neumann verfaßt ist, hat der damalige Reichsernährungsminister Dr. Hermes selbst eine Einführung vorangestellt. Er entwickelt darin ein Programm, wie in der gegenwärtigen wirtschaftlichen Notlage nur durch die Zusammenarbeit von Wissenschaft und Praxis, vor allem der deutschen Landwirtschaft, neben dem großen Ziel der Produktionssteigerung auch die sparsamste Verwendung der gewonnenen Güter erstrebt werden muß. Er führt die einzelnen großen Fragen an, die hierbei zu lösen sind und an denen sich alle Zweige der Naturwissenschaft, die für die Ernährungslehre von Wichtigkeit sind, erfolgreich beteiligen können. Er deutet ferner die großzügige Arbeit an, die das Reichsernährungsministerium sich dabei selbst auferlegt. In dieser Richtung sind auch die vorliegenden Hefte ein Schritt vorwärts.

Es muß als ein glücklicher Griff bezeichnet werden, gerade dem Brot, als Grundlage unserer Ernährung das erste Heft zu widmen, und R. O. Neumann, der durch zahlreiche Selbstversuche die Frage der Ausnutzung und Verwertung umfassend geprüft hat, versteht es vorzüglich, dieses Gebiet von hoher wissenschaftlicher Werte, aber doch leicht und auch dem Laien verständlich darzustellen. Nach einer sehr interessanten historischen Einleitung verfolgen wir die Entstehung des Brotes durch alle Phasen und lernen schließlich auch seine Verarbeitung und seine Verwertung im Organismus selbst kennen. Auch die Brotverbesserungsverfahren (Steinmetz, Klopfer usw.) sind besonders besprochen. Die aufklärenden Ausführungen über Brotsorten, Mineralsatzgehalt, Bekömmlichkeit, Wert des Kauens, die Vollkornbrotfrage und vieles andere werden sicher aus dem Munde des erfahrenen Hygienikers ihre Wirkung nicht verfehlen. Dem Heft ist die weiteste Verbreitung zu wünschen.

Das zweite Heft bringt knappe Ausführungen über Ernährungsstoffe mit besonderer Wirkung von Abderhalden. Im Eilzugtempo fliegt die ganze Stoffwechsellehre am Leser vorüber. Als Flugblatt für Laien ist das Heft gewiß sehr geeignet.

Scheunert. [BB. 181.]

E. Mercks Jahresberichte über Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie 1919–1920. 33. und 34. Jahrg. Von E. Merck, Chemische Fabrik, Darmstadt, November 1921.

Der 33. und 34. Jahrg. der bekannten Merckschen Jahresberichte erscheinen in einem Bande und bringen die Neuerungen auf den Gebieten der Pharmakotherapie und Pharmazie in den Jahren 1919–1920. Bei den Untersuchungen und Beobachtungen mit Präparaten und Drogen während dieses Zeitabschnittes nehmen die modernen Probleme wie die Therapie des Calciums, des Arsens, des Quecksilbers, der Organpräparate, der Proteinkörper, der Sera und Antigene usw. einen breiten Raum ein. Eine besondere Abhandlung ist den Benzylverbindungen gewidmet, denen in Zukunft eine große Bedeutung im Arzneischatz zuzukommen scheint. Der sich mit der Herstellung von Arzneimitteln theoretisch oder praktisch befassende Chemiker, der Apotheker und der Arzt werden auch weiterhin gern die Merckschen Jahresberichte benutzen.

Th. Sabalitschka. [BB. 184.]

Personal- und Hochschulnachrichten.

Prof. Dr. A. F. Hollemann, Amsterdam, wurde von der Universität Leeds der Doktor of Science h. c. verliehen; Fabrikant L. Lindgens jun., Mülheim (Ruhr), ist wegen seiner Verdienste um die Gründung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Lederforschung Dresden zum Dr.-Ing. e. h. ernannt worden.

Es habilitierten sich: Dr. E. Mauz, Greifswald, für angewandte Physik an der dortigen Universität; Dr. K. Pesch, an der Universität Köln, für Hygiene und Bakteriologie.

Es wurden ernannt: Dr. O. Hönigschmid, Abteilungsvorsteher am chemischen Laboratorium und a. o. Prof. für analytische Chemie an der Universität München, zum etatsmäßigen o. Prof. ebenda; Chemiker Dr. Noddack zum Regierungsrat bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Gestorben ist: M. N. Vanecek, o. Prof. der Mathematik an der tschechischen Technischen Hochschule Prag, in Nemischl bei Tabor im Alter von 63 Jahren.

Verein deutscher Chemiker.

Einheitliche Gebührenberechnung der Chemiker.

Die Berliner Gerichts- und Handelschemiker sind zu einem Verbände vereinigt worden, dessen Mitglieder auf die den jeweiligen Verhältnissen angepaßten Tarife des Vereins deutscher Chemiker verpflichtet sind. Der Vorstand besteht aus den Herren: Dr. Hirsch, Dr. Lohmann, Dr. Müller (Jeserich), Dr. Vogtherr, Dr. Zellner.