

Radioaktive Methoden im Dienste chemischer und technischer Probleme.

Von Dr. H. KÄDING und Dr. N. RIEHL.

(Eingeg. 23. April 1934.)

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie und dem wissenschaftlichen Laboratorium der Auergesellschaft, Berlin.)

Nachdem die reine radioaktive Forschung, die der Auffindung neuer radioaktiver Elemente und der Feststellung ihrer Eigenschaften diene, zu einem gewissen Abschluß gelangt ist, wendet sich die radioaktive Chemie nunmehr der Anwendung radioaktiv-chemischer Methoden auf Probleme von allgemeiner Bedeutung zu. Die Arbeiten der letzten Jahre haben gezeigt, daß eine Reihe von chemischen, physikalisch-chemischen und sogar technisch-chemischen Problemen mittels radioaktiver Methoden gefördert werden kann. Aufgabe dieser Arbeit ist es, über den engen Fachkreis hinaus weitere Kreise auf bisherige Resultate und auf weitere Anwendungsmöglichkeiten der Radiochemie aufmerksam zu machen.

Auf das rein Radioaktive der Methodik (Meßmethodik usw.) kann hier nicht eingegangen werden. Wir werden von Fall zu Fall auf die einschlägigen Arbeiten hinweisen, aus denen die methodischen Hilfsmittel zu ersehen sind. Wir möchten jedoch darauf hinweisen, daß die Methoden der Radioaktivität sehr einfach sind und daß sie weder kostspieliger Apparate bedürfen noch in manueller Hinsicht Schwierigkeiten aufweisen. Auch der Aufwand an radioaktiver Substanz bedeutet heute keineswegs mehr einen materiellen Hinderungsgrund für die Anwendung radioaktiver Arbeitsmethoden. Beispielsweise betragen die Kosten für die später zu besprechenden Oberflächenbestimmungen mit Hilfe der Emanationsmethode nur wenige Pfennige pro Einzelversuch.

Wir gehen nunmehr zu einer Reihe von Anwendungsgebieten der Radiochemie über. Es sollen folgende Fälle besprochen werden:

1. Verwendung der radioaktiven Atomarten, insbesondere der Radiumemanation, für die Untersuchung des Adsorptionsmechanismus an Aktivkohlen.
2. Bestimmung der absoluten Oberfläche von Metallen und der aktiven Fläche von Edelmetallen mit radioaktiven Methoden.
3. Sichtbarmachung der Korngrenzen und Schlackeneinschlüsse bei Metallen.
4. Bestimmung der Oberfläche und des Dispersitätsgrades oberflächenreicher Körper nach der Emanationsmethode. Bestimmung der Oberfläche von Glasgrießen. Anwendungen in der Metallkunde.
5. Untersuchung der Mitfällung kleinster Substanzmengen durch Niederschläge.
6. Indikatoriummethode zur Bestimmung kleinster Substanzmengen.

Untersuchungen über den Adsorptionsmechanismus an Aktivkohlen.

Ort der Adsorption am Graphitkristall.

Die Vorstellung von der Natur des hochadsorbierenden Kohlenstoffes, d. h. der sogenannten Aktivkohle, hat neuerdings eine wesentliche Wandlung erfahren. Während man bisher angenommen hat, daß das hohe Adsorptionsvermögen der aktiven Kohlen auf eine besondere amorphe Natur des Kohlenstoffes zurückzuführen

sei, ist durch neue röntgenographische Untersuchungen von U. Hofmann und Mitarbeitern¹⁾ festgestellt worden, daß der Kohlenstoff in den Aktivkohlen in Form von mikrokristallinem Graphit vorliegt. Diese adsorbierende Wirkung ist vermutlich auf freie Kohlenstoffvalenzen zurückzuführen, die an den Prismenflächen (Seitenflächen) der Graphitprismen aus Gründen der Gitterstruktur aus dem Kristall herausragen. Danach müßte die Adsorption nur an diesen Prismenflächen, nicht aber an den Basisflächen der Graphitkristalle stattfinden. Die direkte Prüfung dieser Hypothese ist durch die Anwendung des radioaktiven Edelgases, der Emanation, möglich gewesen, da ja dieses Gas infolge seiner starken Alpha-Strahlung auch in den hier in Betracht kommenden geringsten Mengen nachweisbar und bestimmbar ist. Zur Untersuchung der räumlichen Verteilung der Emanation, die an einem Graphit-Einkristall adsorbiert war, haben Wolf und Riehl²⁾ einen Graphitflitter von 1 mm Durchmesser und 0,1 mm Dicke in eine emanationshaltige Atmosphäre gebracht. Sodann wurde der Graphitkristall, der sich durch Adsorption mit Emanation beladen hat, auf eine photographische Platte gebracht, auf der ein Radiogramm desselben entstand, welches die Verteilung der aktiven Substanz auf dem Graphit anzeigte. Es zeigte sich, daß der Rand des Flitters eine

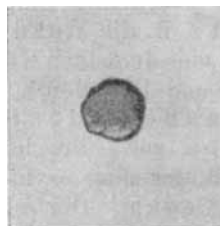


Abb. 1.
Radiogramm eines mit Emanation beladenen Graphit-Kristalls (5fach vergrößert).

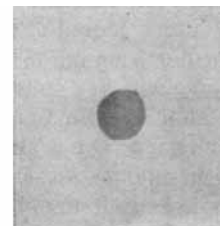


Abb. 2.
Radiogramm einer 0,1 mm dicken Metallscheibe.

viel stärkere Schwärzung gibt als die Mitte. Dementsprechend befindet sich also der allergrößte Teil der Emanation nicht über die ganze Oberfläche verteilt, sondern er sitzt an den Prismenflächen des Kristalls. Dies entspricht ganz der oben ausgesprochenen Vermutung, wonach die adsorbierende Wirkung des Graphitkristalls im wesentlichen auf der Wirkung der Prismenflächen beruht.

Gegen den eben geschilderten Beweis könnte folgender Einwand gemacht werden. Es wäre denkbar, daß die Seitenflächen des Graphitprismas, die ja während der Aufnahme senkrecht zur photographischen Platte stehen, aus rein geometrischen Gründen eine intensivere Schwärzung auf der Platte erzeugen als die parallel zur Platte liegenden Basisflächen. Wäre für die Alphastrahlung das Lambertsche Gesetz gültig, so würde allerdings ein solcher geometrischer Effekt nicht möglich sein, denn die Komponente der Seitenflächen in Richtung der photographischen Platte wäre gleich Null. Nun gehorcht aber nach Rutherford die Alphastrahlung nicht dem Lambertschen

¹⁾ Diese Ztschr. 44, 481 [1931].

²⁾ Ebenda 45, 400 [1932].

Gesetz. Ein Zylinder von einigen Millimetern Höhe, der gleichmäßig von allen Seiten mit radioaktiver Substanz belegt ist, zeigt am Rand tatsächlich eine größere Schwärzung als in der Mitte. Dieser Effekt tritt aber nicht ein, wenn die Zylinderhöhe sehr gering ist und wenn sie, wie im Falle unserer Graphitfitter, nur wenige Bruchteile von 1 mm beträgt. Denn trotz der Ungültigkeit des *Lambertschen* Gesetzes ist bei gleichmäßiger Belegung die von den Seitenflächen ausgehende Strahlung sehr wenig intensiv, weil ja die Größe dieser Seitenflächen nur sehr gering ist, und daher nur eine ganz geringe Menge an radioaktiver Substanz sich an diesen Seitenflächen befinden kann. Dies haben wir durch einen direkten Versuch beweisen können, indem wir ein Metallplättchen, das dieselben Dimensionen wie der Graphitfitter besaß, gleichmäßig mit Emanation belegten und auf eine photographische Platte brachten. Eine verstärkte Schwärzung am Rande zeigte sich hierbei nicht. Also ist die verstärkte Schwärzung am Rande des Graphitplättchens nicht durch sekundäre geometrische Effekte vorgetäuscht, sondern sie beruht darauf, daß nur die Seitenflächen (Prismenflächen) des Graphitkristalls und nicht die Basisflächen die Emanation adsorbieren.

Capillarkondensation und Adsorption.

Es ist verschiedentlich versucht worden, die Adsorption von Gasen und Dämpfen ausschließlich auf Capillarkondensation zurückzuführen. Wenn auch die Capillarkondensation bei sehr starker Beladung der Kohle mit dem zu adsorbierenden Gas zweifellos auftritt, so dürfte das Primäre der in Frage kommenden Adsorptionserscheinungen doch nicht die Capillarkondensation sein, sondern die Ausbildung von zweidimensionalen Bedeckungsschichten an adsorbierenden Oberflächen³⁾. Ein sehr beweiskräftiges Argument gegen die ausschließliche Gültigkeit der Capillarkondensationstheorie liefert die Adsorption der Emanation an Kohle. Daß die Natur der Adsorption dieses radioaktiven Gases an Kohle genau dieselbe ist wie bei den übrigen Gasen und Dämpfen, steht außer jedem Zweifel. So ist z. B. die Verdichtung der Emanation durch Kohle von derselben Größenordnung wie bei sonstigen Gasen und Dämpfen⁴⁾. Nun liegt aber die Emanation nur in außerordentlich geringen Gewichtsmengen vor. Die höchste Gewichtsmenge an Emanation, mit der man es hier zu tun hat, beträgt ungefähr 10^{-5} mg Gewicht. Die Adsorption der Emanation läßt sich bis zu 10^{-9} mg herunter verfolgen. Man hat es hier somit mit submikroskopischen Substanzmengen zu tun. Die adsorbierte Emanation kann also schon aus diesem Grunde keine zusammenhängende Masse bilden; es werden vielmehr einzelne Em-Atome an der Kohle adsorbiert. Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt dies mit aller Deutlichkeit. Wir nehmen an, daß an einem Gramm aktiver Kohle 10^{-9} mg Gewicht Emanation adsorbiert sei. Diese Menge entspricht $3 \cdot 10^9$ Atomen. Die Zahl der in einem Gramm Kohle enthaltenen Kristalle ist aber nach *U. Hofmann* von der Größenordnung 10^{20} , d. h. nur jeder 10^{11} Kristall ist mit einem Emanationsatom besetzt! Bei solchen Mengen kann von einer Capillarkondensation keine Rede mehr sein. Die Ausbildung eines Meniskus oder einer zusammenhängenden Schicht ist hier völlig ausgeschlossen.

Oberflächenbestimmung an Aktivkohle.

Man hat vielfach versucht, die absolute adsorbierende Oberfläche dadurch zu bestimmen, daß man sie mit einer vermutlich monomolekularen Schicht von z. B. Methylenblau belud und daraus die wirksame Oberfläche

errechnete. Nun geht aber in eine solche Rechnung als Unsicherheitsfaktor der Durchmesser und die Form des Methylenblau-Moleküls ein, und ferner ist es nicht erwiesen, in welcher Weise die Methylenblau-Moleküle an der Oberfläche haften und welche Zwischenräume zwischen den Molekülen unbedeckt bleiben. Bei Verwendung der Emanation fällt diese Schwierigkeit weg. Man braucht lediglich festzustellen, welche Emanationsmenge bei gegebener Außenkonzentration an Emanation auf einem Einkristall oder an einer glatten, ausmeßbaren Fläche des zu untersuchenden Stoffes adsorbiert wird. Sodann bestimmt man, wieviel Emanation bei derselben Außenkonzentration von dem zu untersuchenden Stoff in hochdisperser Form adsorbiert wird. Die adsorbierende Fläche dieses hochdispersen Stoffes ist dann proportional der adsorbierten Menge. Auf den Durchmesser der Emanationsatome braucht bei dieser Methode gar keine Rücksicht genommen zu werden, da die Emanation — selbst im adsorbierten Zustand — noch so verdünnt ist, daß irgendeine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Em-Atomen nicht berücksichtigt zu werden braucht. Nach dieser Methode ist die adsorbierende Oberfläche einiger Aktivkohlen bestimmt worden.

Als Beispiel sei hier die Degea-Kohle Nr. 106 angeführt, die auch von *U. Hofmann* röntgenographisch auf ihre Oberfläche hin untersucht wurde. Mangels gutgewachsener, großer Einkristalle von Graphit wurde zur Eichung eine größere abgezählte Menge von kleinen Graphitfittern benutzt. Als adsorbierende Oberfläche wurden die Prismenflächen der Graphitfitter angenommen, deren Ausdehnung mikroskopisch gut ausgemessen werden konnte. Besondere Vorsichtsmaßregeln waren noch nötig, um die Vortäuschung der Adsorption von Emanation durch den aus ihr entstehenden aktiven Niederschlag zu vermeiden. Als adsorbierende Oberfläche der obengenannten Kohle⁵⁾ erhielten wir so den Wert von $1250 \text{ m}^2/\text{g}$.

Diese Zahl steht in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den röntgenographischen Werten für die Gesamtoberfläche der Mikrographitkristalle.

Adsorption und Ausbildung der Poren.

Im Laboratorium der *Auer*-Gesellschaft sind in Gemeinschaft mit *Dr. Wolf* verschiedene Kohlen auf ihre Adsorptionsfähigkeit für Emanation geprüft worden. Diese Untersuchungen sind eine Fortsetzung der Arbeiten von *Wolf* und *Riehl* über den sogenannten Radonator, der zur Gewinnung von konzentrierten Emanationspräparaten dient.

Im Laufe dieser Untersuchungen hat sich unter anderem ergeben, daß es durch eine bestimmte thermische Nachbehandlung der üblichen aktiven Kohlen möglich ist, die Adsorptionsfähigkeit dieser Kohlen für Emanation wesentlich zu erhöhen. Manche Aktivkohlen vermochten nach der Behandlung zehnmal mehr Emanation aufzunehmen als vorher! Bei den Kohlen, die durch die Nachbehandlung am wenigsten beeinflußt wurden, fand immer noch eine Verdoppelung der Adsorptionsfähigkeit statt. Bei diesen Adsorptionsmessungen wurde stets eine statische Methode angewendet, d. h. man ließ die Emanation sich zwischen einem bekannten Luftvolumen und einer bestimmten Kohlenmenge verteilen, bis das Gleichgewicht eingestellt war und bestimmte dann durch eine Gamma-Strahlen-Messung, wieviel Emanation in der Kohle und wieviel in der Luft enthalten war (das Gleichgewicht war nach etwa 20 h vollkommen eingestellt).

⁴⁾ *P. M. Wolf* u. *N. Riehl*, Strahlentherapie 40, 159 [1931].

⁵⁾ Die Kohleprobe wurde in weiter unten angegebener Weise nachaktiviert.

³⁾ *W. Lemcke* u. *U. Hofmann*, diese Ztschr. 47, 39 [1934].

Wolf und Riehl haben untersucht, ob die erwähnte thermische Nachbehandlung auch eine Verbesserung der Kohlen in bezug auf ihre Filterwirkung im strömenden Gase (Gasmaskenwirkung) ergibt. Es wurde daher nach der bekannten dynamischen Chlorpikrinmethode untersucht, ob die behandelte Kohle eine größere Durchbruchzeit ergibt als die unbehandelte. Es ergab sich jedoch erstaunlicherweise, daß die behandelte Kohle genau dieselben Durchbruchzeiten ergab wie die Ausgangskohle. Während also durch die thermische Nachbehandlung der Kohle für Emanation — gemessen nach der statischen Methode — die Adsorptionsfähigkeit sehr wesentlich verbessert war, ergab sich für die Durchbruchfestigkeit in der Gasmaske nicht die geringste Verbesserung. Es lag nahe anzunehmen, daß zwar die Adsorptionsfähigkeit durch diese Nachbehandlung an und für sich vergrößert war, daß aber die Geschwindigkeit, mit der in einem bewegten Gasstrom die Dämpfe von der Kohle aufgesaugt werden, keine Vergrößerung erfahren hat. Denn während bei der statischen Untersuchungsmethode es lediglich auf die Adsorptionsfähigkeit an sich ankommt, kommt es bei der Chlorpikrinprüfung auch noch darauf an, daß das Chlorpikrin aus dem bewegten Luftstrom möglichst schnell herausadsorbiert wird. Es ist daher untersucht worden, ob sich auch bei der Emanation kein Unterschied zwischen behandelter und unbehaltener Aktivkohle ergibt, wenn man nicht die statische Untersuchungsmethode, sondern eine dynamische anwendet, d. h. wenn man dem Adsorptionsvorgang nur eine beschränkte kurze Zeit zur Verfügung stellt. Hierzu wurden je eine Portion behandelte und unbehaltene Kohle paarweise in einen emanationshaltigen Luftraum gebracht und in diesem verschieden lange Zeit liegen gelassen. Es ergab sich, ganz entsprechend der Erwartung, daß bei einer Beladungszeit von nur einer halben Minute fast kein Unterschied zwischen behandelter und unbehaltener Kohle zu bemerken war. Je länger man aber die beiden Adsorptionskohlen in der emanationshaltigen Atmosphäre beließ, um so mehr machte sich die bessere Adsorptionsfähigkeit der behandelten Kohlen bemerkbar (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1.

Beladungszeit in min	Em-Menge in behandelter Kohle	Em-Menge in unbehaltener Kohle
0,66	1,2	
1,5	1,4	
3	1,5	
5	2,65	
15	4,0	
100	5,6	

Phänomenologisch liegen also die Verhältnisse folgendermaßen. Es ist durch eine gewisse thermische Nachbehandlung möglich, die statische Adsorptionsfähigkeit der Kohlen für Emanation um ein Vielfaches zu verbessern. Die dynamische Adsorptionsfähigkeit für Emanation und andere Gase und Dämpfe bleibt unverändert. Eine Erklärung für diese Resultate dürfte in Anlehnung an Beobachtungen und Überlegungen anderer Autoren⁶⁾ darin zu suchen sein, daß es bei einer Adsorptionskohle nicht nur auf die Ausbildung der adsorbierenden Oberfläche, sondern auch auf die Zahl und Größe der Poren ankommt. Wir brauchen in unserem Falle lediglich anzunehmen, daß durch die Nachbehandlung eine große Zahl von neuen, besonders feinen Poren erzeugt und somit neue adsorbierende Oberfläche freigelegt wird. Die Zahl der weiten Poren wird nicht vergrößert. Für die schnell verlaufende Adsorption aus einem bewegten Gasstrom sind natürlich nur die weiten Poren verantwortlich, weil der Diffusion der Moleküle innerhalb der Kohle nur eine beschränkte kurze Zeit zur Verfügung steht. Wenn man also durch die Nachbehandlung die Zahl der feinen Poren vergrößert, so erhält man

keine Verbesserung der dynamischen Adsorptionsfähigkeit. Bei der statischen Adsorptionsfähigkeit steht dem Diffusionsvorgang genügend Zeit zur Verfügung; die Emanation kann sich in die feinen Poren der Kohle begeben, so daß die gesamte Oberfläche der Kohle dem Adsorptionsvorgang zunutze gemacht wird.

Diese Vorstellung konnte durch ein weiteres, sehr auffallendes Versuchsergebnis belegt werden. Es wurde eine Aktivkohle dadurch hergestellt, daß getrocknete Pflaumenkernschalen verkohlt und dann der oben erwähnten thermischen Nachbehandlung unterworfen wurden. Die entstandene Aktivkohle ergab überhaupt keine Filterwirkung in der Gasmaske. Der Durchbruch im Chlorpikrinstrom erfolgte sofort. Dagegen war ihr Adsorptionsvermögen — geprüft nach der statischen Methode — sehr gut. Es war besser als das Adsorptionsvermögen mancher käuflichen Aktivkohlen. Bei Methylblau bewährte sich das Produkt ebenfalls sehr gut, wenn man dem Adsorptionsvorgang genügend Zeit ließ. Es liegt also hier der sehr interessante Fall vor, daß hier ein Produkt für die dynamische Adsorption ganz unbrauchbar ist, während es in bezug auf die statische Adsorption den üblichen Aktivkohlen durchaus gleichkommt. Es drängt sich die Annahme auf, daß diese Kohle ausschließlich feine Poren enthält.

Sehr auffällig ist ferner, daß durch die oben erwähnte thermische Nachbehandlung die Adsorptionsfähigkeit von verschiedenen Kohlen für Emanation einen gewissen, für alle untersuchten Kohlen gleichen maximalen Betrag erreichte. Unabhängig davon, ob die Aktivkohle ursprünglich besser oder schlechter war, erhält man durch die Nachbehandlung das gleiche verbesserte Produkt, soweit es sich um die statische Adsorption von Emanation handelt. Dies deutet darauf hin, daß die adsorbierende Oberfläche an und für sich bei allen Aktivkohlen beinahe gleich ist. Verschieden ist bei den verschiedenen Kohlen nur der Grad der Auflockerung⁷⁾.

Wir können auf Grund des Vorangehenden in teilweiser Übereinstimmung mit anderen Autoren, insbesondere mit U. Hofmann, folgendes sagen: Die aktive Oberfläche ist bei allen Kohlen, unabhängig von ihrer Provenienz, bereits in sehr hohem Maße ausgebildet. Bei den meisten Kohlen ist sie offenbar ihrer Größe nach fast dieselbe. Verschieden sind nur die Zutrittsmöglichkeiten zu dieser Oberfläche. Außer der Porenzahl ist aber auch die Porenweite von ausschlaggebender Bedeutung für die Adsorptionseigenschaften der Kohle, und zwar läßt sich diese Porenweite offenbar in sehr weiten Grenzen variieren. Die oben erwähnte Pflaumenkernkohle, die einem Aktivierungsprozeß im eigentlichen Sinne des Wortes gar nicht unterworfen war, besitzt schon eine beinahe vollkommen frei liegende adsorbierende Oberfläche, d. h. ein sehr weit ausgebildetes Porennetz; aber diese Poren sind fein und kommen daher nur bei der statischen Adsorption zur Geltung, nicht aber bei der dynamischen⁸⁾. Will man eine dynamisch gut adsorbierende Kohle herstellen, so muß man dafür sorgen, daß die Porenweite vergrößert wird. Eine porenvergrößernde Wirkung hat offenbar das in der Aktivkohletechnik vielfach verwendete Chlorzink. Es ist ja schon vielfach beobachtet worden, daß durch die Chlorzinkbehandlung die Kohle sperriger wird, daß ihr spezifisches Gewicht bei der Behandlung abnimmt. Dies steht in voller Übereinstimmung mit der Forderung, daß es bei einer dynamisch gut adsorbierenden Kohle darauf ankommt, eine möglichst große Porenweite zu erzielen.

Wir können die mit Hilfe der Emanation erhaltenen Ergebnisse dahin zusammenfassen, daß es auch ohne besondere Aktivierungsverfahren ein leichtes ist, in der Kohle eine große adsorbierende Oberfläche zu erzeugen, daß es ferner ein leichtes ist, diese Oberfläche zum größten Teil freizulegen. Will man jedoch eine schnell

⁷⁾ Vgl. U. Hofmann, l. c.

⁸⁾ Selbstverständlich darf auch die Molekülgröße des Adsorbens eine gewisse Höchstgrenze nicht überschreiten, damit die Moleküle des Adsorbens noch in diese feinen Poren eindringen können. Dieser sehr wichtige Punkt soll zum Gegenstand einer eingehenden weiteren Untersuchung werden.

⁶⁾ U. Hofmann u. W. Lemcke, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 1949 [1932].

adsorbierende, dynamisch gut wirkende Kohle herstellen, so sind weitere Aktivierungsmethoden notwendig, wie sie ja in der Technik auch stets angewendet werden, und zwar besteht die Wirksamkeit dieser Methoden in der Erzeugung von Poren größerer Weite.

Bestimmung der absoluten und aktiven Oberfläche von Metallen.

Das wesentliche Merkmal radiochemischer Arbeiten auf dem Gebiete der Elektrochemie ist wieder der Umstand, daß man bei Anwendung der Radioelemente die Möglichkeit besitzt, submikroskopische, mit keinem der bekannten chemischen Mittel so leicht nachweisbare Substanzmengen zu bestimmen und messend zu verfolgen. *Erbacher*⁹⁾ hat zwei Arten von elektrochemischer Abscheidung gefunden. Der erste Fall ist die Abscheidung des edleren Metalls in sichtbaren makroskopischen Mengen, wie sie in der Elektrochemie ja allgemein bekannt ist. Die zweite Art ist die Abscheidung in monoatomaren Schichten durch Austausch des edleren Ions gegen das unedlere. Eine weitere Abscheidung in makroskopischen Mengen tritt in diesem zweiten Falle nicht ein. Es ist einleuchtend, daß der Nachweis dieser Abscheidung in monoatomaren Schichten nur mit Hilfe der radioaktiven Elemente möglich war. — Eine dritte Art der Abscheidung von Metallionen stellt die Adsorption der Ionen an der Metalloberfläche dar. Diese Erscheinung hat *Erbacher* ebenfalls studiert und bei den weiter zu beschreibenden Ergebnissen berücksichtigt. Jedoch möge gleich darauf hingewiesen werden, daß die Adsorption neben den beiden anderen erwähnten Arten der Abscheidung nur eine geringe Rolle spielt, so daß es in den meisten Fällen gestattet sein dürfte, sich mit einer rohen Abschätzung der Adsorption zu begnügen.

Es fragt sich nun, wann eine elektrochemische Abscheidung in monoatomarer Schicht stattfindet und wann sich makroskopische Mengen des edleren Metalls auf dem unedleren niederschlagen. Die Abscheidung in makroskopischen Mengen ist zweifellos immer auf das Vorhandensein von Lokalelementen zurückzuführen. Nach *Erbacher* sind zwei Arten von Lokalelementen zu unterscheiden; die eine Art ist auf strukturelle Unterschiede der Metalloberfläche zurückzuführen, d. h. auf Stellen verschiedener Reaktionsfähigkeit. Diese Lokalelemente kann man durch eine bestimmte Vorbehandlung des Metallblechs unwirksam machen. Scheidet man z. B. Wismut (ThC) auf einem Nickelblech ab, so genügt es, das Nickelblech vorher in 12%iger Salzsäure unter Durchperlen von Stickstoff in einem abgeschlossenen Raum 10 min lang zu behandeln, um die Ausbildung von nur einatomaren Schichten des Wismuts auf dem Nickel zu erhalten. Offenbar wird durch diese Vorbehandlung das Entstehen der erwähnten strukturell bedingten Lokalelemente an der Nickeloberfläche verhindert. Neben diesen strukturell bedingten Lokalelementen sind in bestimmten Fällen auch noch Lokalelemente wirksam, die durch die chemische Beschaffenheit der Oberfläche bedingt sind und daher rühren, daß ein Teil der Metalloberfläche bereits mit dem edleren Metall bedeckt ist. Diese Elemente lassen sich durch irgendeine Vorbehandlung des Metallblechs naturgemäß nicht unwirksam machen. Sie geben aber unter bestimmten Bedingungen, die noch nicht ganz sicher geklärt sind, auch Veranlassung zur Abscheidung von makroskopischen Mengen.

Man kann sagen, daß die Abscheidung des edleren Metalls in einatomarer Schicht, bei der es sich nur um einen Austausch von edleren Atomen gegen unedlere handelt, eine elektrochemische Abscheidung im engeren Sinne darstellt. Die Abscheidung in wesentlich dickeren, makroskopischen Schichten ist ein Sekundäreffekt, der auf Lokalelemente zurückzuführen ist. Diese kurzgeschlossenen Lokalelemente rufen durch Elektrolyse die Abscheidung sichtbarer und sogar wägbarer Mengen des edleren Metalls hervor. Dieser Fall stellt also eine elektrochemische Abscheidung im weiteren Sinne dar, die man eigentlich schon als elektrolytische Abscheidung betrachten muß.

Diese Ergebnisse sind an sich schon vom rein elektrochemischen Standpunkt interessant, denn sie liefern einen wesentlichen Beitrag zur Klärung des Mechanismus der elektrolytischen Abscheidung. Doch auch über das rein Elektrolytische hinaus ergeben diese Resultate interessante Anwendungsmöglichkeiten. Wir haben gesehen, daß es in bestimmten Fällen nach geeigneter Vorbehandlung der Oberfläche gelingt, den elektrochemischen Prozeß so zu leiten, daß nur eine monoatomare Schicht des edleren Metalls auf dem unedleren abgeschieden wird. Die absolute Menge des abgeschiedenen Metalls ist mittels einer radioaktiven Messung leicht zu bestimmen. Die Größe der abgeschiedenen Ionen ist mit hinreichender Genauigkeit bekannt. Also ist es aus der Zahl der monoatomar abgeschiedenen Metallatome (Ionen) möglich, die Größe der Metalloberfläche zu berechnen¹⁰⁾. Nach dieser Methode ist festgestellt worden, daß die wirkliche Oberfläche beispielsweise von poliertem Gold um den Faktor 1,7 größer ist als die scheinbare, ausgemessene. Bei geschmirgelter Metalloberfläche ist die wirkliche Oberfläche um den Faktor 2,5 größer als die ausgemessene. Die Feinheit des benutzten Schmirgelpapiers spielt hierbei keine Rolle^{10a)}. *Erbacher* gibt eine sehr einfache, plausible geometrische Erklärung für die Unabhängigkeit der Oberfläche von der Feinheit des angewandten Schmirgelpapiers.

Diese letzteren Ergebnisse sind insofern bemerkenswert, als sie zeigen, daß die Vergrößerung der scheinbaren Oberfläche durch die molekulare Rauheit — entgegen früheren Annahmen — gar nicht allzu groß ist. Sie macht nur etwa den Faktor 1,7 aus.

Besonders hervorzuheben ist ferner noch, daß man bei dem für katalytische Probleme so wichtigen Platin nach der geschilderten Methode die absolute aktive Oberfläche bestimmen kann. Man verwendet hierzu wasserstoffbeladenes Platin. Es hat sich nämlich gezeigt, daß man dies System mit Vorteil für die Abscheidung von radioaktiven Elementen verwenden kann¹¹⁾, und zwar findet die Abscheidung auch hierbei in einatomarer Schicht statt. Natürlich kann aber die Abscheidung des gelösten Metalls nur an dem Teil der Platinoberfläche stattfinden, der sich mit Wasserstoff beladen hat, d. h. an den aktiven Teilen der Platinfläche. Wir haben also in der Abscheidung der Radioelemente an wasserstoffbeladenem Platin ein Mittel, die Größe der aktiven Oberfläche zu bestimmen.

Sichtbarmachung der Korngrenzen und Schlackeneinschlüsse bei Metallen.

Die radioaktiven Methoden haben in den letzten Jahren auch auf metallkundlichem Gebiet Anwendung gefunden. Zu erwähnen sind insbesondere die Grob-

¹⁰⁾ O. *Erbacher*, Ztschr. physikal. Chem. 163, 215 [1933].

^{10a)} Vgl. O. *Erbacher*, ebenda 163, 229 [1933] u. Naturwiss. 20, 944 [1932].

¹¹⁾ O. *Erbacher*, Ztschr. physikal. Chem. 156, 142 [1931].

⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 156, 135, 142 [1931]; 163, 196, 215; 166, 23 [1933]. Ztschr. Elektrochem. 38, 532 [1932].

strukturuntersuchungen von Metallen mit Gammastrahlen nach *Riehl* und *Berthold*¹²⁾ und die Sichtbarmachung der Korngrenzen und Schlackeneinschlüsse nach *Tammann*. Wir beschäftigten uns hier nur mit den Untersuchungen von *Tammann*¹³⁾ und seinen Schülern¹⁴⁾, da die Grobstrukturuntersuchungen nicht in das Gebiet der angewandten Chemie gehören.

Tammann hat gefunden, daß beim Zusatz des Bleiisotops Thorium B zu verschiedenen Metallen das Thorium B sich in der erstarrten Schmelze nicht gleichmäßig verteilt findet; vielmehr ist es fast ausschließlich an den Korngrenzen zwischen den einzelnen Kristalliten angereichert. Dies hat *Tammann* dadurch gezeigt, daß er Anschliffe der thorium-B-haltigen Metalle auf eine photographische Platte auflegte. Er erhielt dabei keine gleichmäßige Schwärzung, sondern eine Abbildung der Korngrenzen nach der Art der *Oberhoffer*-schen Ätzfiguren. Auffallend und zunächst unverständlich ist es, daß das Thorium B auch in den Fällen sich nicht gleichmäßig im Metall verteilte, wo das Metall nachweislich eine Legierung mit Blei (d. h. also auch mit Thorium B) zu bilden vermag. Z. B. vermag Zinn bis 1% Blei aufzunehmen. Trotzdem ergab sich auch beim Zinn keine homogene Verteilung des Thorium B, vielmehr war letzteres auch hier nur an den Korngrenzen vorhanden. Die Thorium-B-Mengen, mit denen *Tammann* es bei seinen Versuchen zu tun hatte, waren durchaus submikroskopisch und lagen um sehr viele Größenordnungen unterhalb der Mischbarkeitsgrenze.

Tammann gibt die von ihm verwendeten Thorium-B-Mengen mit $8 \cdot 10^{-4}$ mg an. Sein zur Thorium-B-Gewinnung dienendes Radiothorpräparat betrug 1,3 mg. Da diese Radiothormenge jedoch nicht in Gewichtseinheiten, sondern in Strahleneinheiten angegeben war, so ist die von *Tammann* verwendete Gewichtsmenge an Thorium B höchstens von der Größenordnung 10^{-7} mg.

Auffallenderweise gelang es *Tammann* auch dann keine gleichmäßige Verteilung des Thorium B im Metall zu erzwingen, wenn er von vornherein bleihaltige Legierungen verwendete. So wurde z. B. Wismut mit 5% Bleigehalt und Zinn mit 1% Bleigehalt mit Thorium B zusammengeschmolzen. Obwohl das Thorium B als Bleiisotop sich ebenso gleichmäßig hätte verteilen müssen wie das Blei selbst, fand dies nicht statt, vielmehr war das Thorium B wieder nur an den Korngrenzen vorhanden. Es erscheint vom Standpunkt des Radiochemikers völlig ausgeschlossen, daß das Bleiisotop Thorium B sich grundsätzlich anders verhält als das inaktive Blei. Die Ursache für die eigenartigen Beobachtungen von *Tammann* dürfte also nicht in der Radioaktivität des Thoriums B zu suchen sein, sondern in irgendeinem anderen, sekundären Grund. Ähnliche Entmischungserscheinungen sind nun in der Radiochemie auch sonst schon bei den sogenannten Radiokolloiden bekannt. Die außerordentlich geringen Substanzmengen werden von den Verunreinigungen sehr stark absorbiert, so daß die Verteilung der radioaktiven Substanz z. B. in einer wäßrigen Lösung unter Umständen eine ganz inhomogene ist. Es bedarf besonderer Vorsichtsmaßregeln, um das Auftreten von Radiokolloiden zu verhindern. Offenbar hat man es bei der von *Tammann* beobachteten Erscheinung mit einem Radiokolloid zu tun. Mikroskopische

Bleimengen verhalten sich — sei es inaktives Blei oder Thorium B — in der Schmelze anders als makroskopische.

Daß das eigenartige Verhalten von Thorium B bei den *Tammann*-schen Versuchen nichts mit seiner Radioaktivität zu tun hat, haben wir durch folgenden Versuch nachgewiesen. Wir haben das Thorium B von vornherein mit einer gewissen wägbaren Menge von inaktivem Blei versetzt. Dies erreichten wir dadurch, daß wir auf den Zinnstreifen, der nachher geschmolzen werden sollte, eine dünne Bleifolie aufbrachten. Wir beluden dann diese dünne Bleifolie mit Thorium B. Sodann wurde die thorium-B-haltige Bleifolie mit dem Zinn zusammengeschmolzen und ein Radiogramm der erhaltenen Legierung aufgenommen. Es ergab sich hierbei eine vollkommen homogene Schwärzung. Von einer Anreicherung an den Korngrenzen war nichts mehr zu sehen. Also kann keines-



Abb. 3. Radiogramm von Th-B-haltigem Wismut (5fach vergr.).

falls behauptet werden, daß das Thorium B im Gegensatz zum inaktiven Blei nicht in das Zinn hineinzudiffundieren vermag, vielmehr tritt die von *Tammann* beobachtete Erscheinung deswegen auf, weil man es im Thor B mit submikroskopischen Bleimengen zu tun hat, und verschwindet in dem Augenblick, in dem man das Thorium B mit inaktivem Blei gewissermaßen „streckt“.

Wie kommt es nun, daß die submikroskopischen Bleimengen sich völlig anders verhalten als die makroskopischen? Schon *Tammann* hat die Beobachtung gemacht, daß offenbar geringe Verunreinigungen in dem Metall hierbei eine ausschlaggebende Rolle spielen. In reinem Eisen (Elektrolyteisen) z. B. verteilt sich das Thor B völlig gleichmäßig in den δ -Kristalliten des Eisens, und bei seiner Umwandlung ändern die Atome des Thorium B ihre Plätze nicht mehr. Dagegen bewirken geringe Zusätze zum Eisen sofort eine ungleichmäßig verteilte Schwärzung im Radiogramm. Offenbar wird das Thorium B von den geringen, im Metall enthaltenen Verunreinigungen in starkem Maße gebunden, und zwar in irreversibler Weise; denn *Tammann* hat ja beobachtet, daß beim Zusammenschmelzen von Thorium B mit einer bleihaltigen Legierung das Thorium B keineswegs von dem überschüssigen inaktiven Blei von den Korngrenzen verdrängt wird. Die Verunreinigungen, die sich an den Korngrenzen anreichern, geben also das einmal aufgenommene Thor B auch dann nicht wieder ab, wenn sie mit viel überschüssigem Blei bei hoher Temperatur in Berührung gebracht werden. Anders ist es in dem von uns untersuchten Fall. Hier ist inaktives und aktives Blei von vornherein vermengt; Radiokolloide kommen gar nicht erst zum Entstehen.

Die Natur der von *Tammann* beobachteten Erscheinungen dürfte also nach seinen eigenen und unseren Beobachtungen darin liegen, daß die submikroskopischen Thor-B-Bleimengen von irgendwelchen im Metall enthaltenen Zusätzen in irreversibler Weise als Radiokolloide gebunden werden. Da diese Zusätze im erstarrten Metall an den Korngrenzen sitzen, so findet sich das Thor B auch nur an den Korngrenzen. Verdünnt man das Thor B mit inaktivem Blei, schafft man also von vornherein eine makroskopische Menge an Blei, so verhält sich das Thor B ganz analog dem gewöhnlichen Blei.

Nach *Tammann* erhält man auf dem Radiogramm stets das Bild des Primärgefüges. Die von *Tammann* erhaltenen Bilder stimmen weitgehend mit den Ätzfiguren überein, die man mit Hilfe des Ätzmittels von *P. Oberhoffer* (alkoholische Salzsäure, Eisenchlorid, Kupferchlorid und Zinnchlorür) erhält.

¹²⁾ R. Berthold u. N. Riehl, *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **76**, 401 [1932].

¹³⁾ G. Tammann, *Ztschr. Elektrochem.* **38**, 530 [1932].

¹⁴⁾ G. Tammann u. G. Bandel, *Arch. f. Eisenhüttenwesen* **6**, 293 [1933]; *Ztschr. Metallkunde* **25**, 153 [1933].

Wir haben nun überschlagen, ob diese Methode zur Sichtbarmachung der Korngrenzen auch bei Untersuchung von großen Werkstücken Anwendung finden kann. Es ergibt sich dabei jedoch, daß man in diesem Falle außerordentlich großer Thorium-B-Mengen bedürfen würde. Die Beschaffung so großer Thor-B-Mengen ist nicht

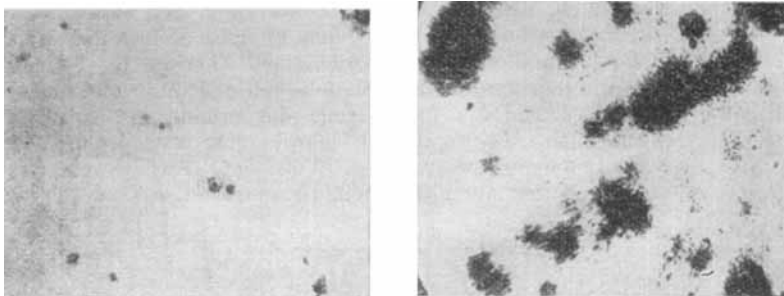


Abb. 4. Nachweis von Schlackeneinschlüssen durch das Radiogramm (Stahl mit 0,71% C, 0,09% Si, 0,28% Mn, 0,021% P und 0,034% S).

möglich. Bei Werkstücken von nur einigen Kilo Gewicht und bei kleinen Werkstoffproben dagegen läßt sich die Methode stets vorteilhaft anwenden. Hier ist die Methode nicht nur bequem, sondern sogar auch recht billig.

Als weitere Anwendung der *Tammannschen* Methode ist die Sichtbarmachung von submikroskopischen Schlackeneinschlüssen in Stahl zu erwähnen. In der Abbildung 4 ist die ungeätzte Schlißfläche eines Stahles mit einigen Schlackeneinschlüssen dargestellt. Die daneben sichtbare Abbildung stellt das Radiogramm derselben Stelle dar. Man sieht, daß jeder Schlackeneinschluß eine Schwärzung hervorgerufen hat. Außer diesen finden sich aber noch zahlreiche andere Schwärzungen auf dem Radiogramm, die entweder von submikroskopischen Einschlüssen herrühren, oder aber von Einschlüssen, die unter der Schlißfläche liegen.

Emaniermethode.

Eine interessante Anwendung der radioaktiven Methoden stellt die von *O. Hahn*¹⁵⁾ begründete *Emaniermethode* dar:

Die gasförmige Radiumemanation (das Radon) ist bekanntlich das unmittelbare Zerfallsprodukt des Radiums, die Thoriumemanation (das Thoron) die des Thoriums X und damit indirekt des Radiothors (die beiden Emanationen unterscheiden sich durch ihre Lebensdauer; die Halbwertszeit der Radiumemanation beträgt 3,82 Tage, die der Thoriumemanation dagegen nur 54 s). Ist nun ein Radium-, Radiothor- oder Thorium-X-Präparat in einen Kristall eingebaut, so vermag die Emanation nicht aus dem Kristall nach außen zu gelangen, da ihre Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb des Kristalls viel zu gering ist. Anders liegen die Verhältnisse, wenn das Präparat, in das das emanationsliefernde Radium oder Thor X eingebaut ist, eine große innere Oberfläche besitzt. Dann vermag die Emanation durch die Poren und Kanäle aus dem Präparat herauszutreten und in die Außenluft zu gelangen. Je größer die innere Oberfläche, um so größer ist der Anteil der Emanation, der aus dem Präparat zu entweichen vermag. *Hahn* hat den Begriff des *Emanierungsvermögens* geschaffen; unter Emanierungsvermögen versteht man den Prozentsatz der Emanation, der vom betreffenden Radium-, Radiothor- oder Thor-X-Präparat nach außen abgegeben wird.

Findet in dem Präparat eine Vergrößerung (Rekristallisation) statt, nimmt also die innere Oberfläche

ab, so dokumentiert sich diese in einer Abnahme des Emanierungsvermögens. Die Emaniermethode ist daher auch insbesondere zum Studium der zeitlichen Dispersitätsänderungen verschiedener Stoffe geeignet. Auch die Abhängigkeit der Oberflächenausbildung von thermischer Beanspruchung, mechanischer Behandlung¹⁶⁾

(Verformung bei Metallen), chemischer Beanspruchung (Auslaugen von Gläsern) läßt sich nach dieser Methode leicht verfolgen. Es ist hierzu nichts weiter nötig, als eine Messung der vom Körper abgegebenen bzw. der in ihm verbliebenen Emanationsmenge. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Emaniermethode ist es allerdings, daß man das Radium bzw. das Thorium X oder dessen Muttersubstanz, das Radiothor, gleichmäßig innerhalb des zu prüfenden Materials verteilen kann. Dies ist selbstverständlich nicht in allen Fällen möglich. Die Befürchtung jedoch, daß durch den Einbau von Radium, Radiothor oder Thorium X eine Beeinflussung der Struktur des zu untersuchenden Körpers stattfindet, wäre nicht begründet, denn die gewichtsmäßigen Mengen an radioaktiver Substanz sind hierzu viel zu gering.

Metallhydroxydgele ergeben ganz besonders hoch-emanierende Radium-, Radiothor- und Thorium-X-Präparate¹⁷⁾. Dieser Umstand ist sowohl für die Strukturuntersuchungen an den betreffenden Metallhydroxydgelten als auch in präparativer, radio-chemischer Hinsicht von größter Bedeutung¹⁸⁾.

Die Untersuchungen von *Hahn* und seinen Schülern über das Emanierungsvermögen von Metallhydroxydgelten haben verschiedene Schlußfolgerungen in bezug auf die Struktur und Oberflächenausbildung dieser Stoffe erlaubt. Es mögen hier einige dieser Ergebnisse angeführt werden¹⁹⁾. So ergab sich, daß Thorhydroxydgele, aus Thorsalzlösungen mit Ammoniak gefällt, unabhängig von der speziellen Art ihrer Herstellung stets in einem sehr oberflächenreichen Zustand ausfallen. Eisenhydroxydgele dagegen sind in ihrer Oberflächenentwicklung stark abhängig von den Fällungsbedingungen; kalt gefällte sind wesentlich disperser als heiß gefällte. Dementsprechend altern auch Eisenhydroxydgele beim Erhitzen unter Wasser auf 100° schneller als analog bereitete Thoriumhydroxydgele. Erhitzen trockener Eisenhydroxydgele auf 280° führt zu schnell fortschreitender, starker Teilchenvergrößerung.

Unter geeigneten Bedingungen gefälltes Eisen- oder Thorhydroxyd besitzt ein Emanierungsvermögen für Radiumemanation von nahezu 100%. Da eine Diffusion der Radiumemanation innerhalb der eigentlichen festen Phase fast gar nicht vorhanden ist, so muß demgemäß angenommen werden, daß bei diesen Präparaten praktisch alle Radiumatome an der (inneren) Oberfläche sitzen. Selbst bei der Thoriumemanation, bei der eine merkliche Diffusion innerhalb der festen Phase erst recht nicht in Frage kommt, beträgt das Emanierungsvermögen an 90%. Auch hier muß also das die Emanation erzeugende Radiothor an der Oberfläche sitzen. Nun aber ist das Radiothor als Thorisotop sicher völlig gleichmäßig innerhalb des Thorhydroxyds verteilt. Also muß man angesichts des fast 100%igen Emanationsvermögens annehmen, daß derartige Hydroxydgele ein loses Netzwerk von Molekülen bilden, so daß praktisch fast jedes Molekül an der inneren Oberfläche liegt.

¹⁵⁾ *O. Werner*, Ztschr. Elektrochem. **39**, 612 [1933].

¹⁷⁾ *O. Hahn*, Ztschr. Elektrochem. **29**, 189 [1923]; Naturwiss. **12**, 1141 [1924]; *LIEBIGS Ann.* **440**, 121 [1924]; *Berliner Ber.* **1925**, 276. *O. Hahn* u. *I. Heidenhain*, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 284 [1926].

¹⁸⁾ *P. M. Wolf* u. *N. Riehl*, Naturwiss. **17**, 566 [1929]; Strahlenther. **40** [1931] u. **48** [1933].

¹⁹⁾ *O. Hahn* u. *G. Grue*, Ztschr. physikal. Chem., Bodenstein-Festband, 608 [1931].

¹⁵⁾ *Z. B. Naturwiss.* **17**, 296 [1929].

Hahn und Graue haben die Beobachtung gemacht, daß aus Solen bereitete Thorhydroxydgelé dasselbe Emanierungsvermögen besitzen wie die aus Thorsalzlösungen gefällten. Auch haben sie gefunden, daß das Emanierungsvermögen dasselbe ist, unabhängig davon, ob das Radiothor innerhalb der Solteilchen homogen verteilt war oder nur an die Solteilchen angelagert war. Es erschien zunächst die Annahme notwendig, daß das Radiothor im Laufe kürzester Zeit sich innerhalb des Solteilchens gleichmäßig verteilt, und daß daher kein Unterschied im Emaniervermögen resultiert.

Man erhält jedoch eine zwanglosere Erklärung für diese Erscheinung, wenn man die Tatsache des radioaktiven Rückstoßes heranzieht, wie es O. Hahn bei der Untersuchung des Emaniervermögens von Gläsern bereits getan hat. Der radioaktive Rückstoß besteht bekanntlich darin, daß ein Atom beim Aussenden des α -Teilchens gemäß dem Impulssatz einen Rückstoß erfährt. Das Rückstoßatom vermag infolge seiner Geschwindigkeit eine gewisse Strecke innerhalb der Materie zurückzulegen. Beim Zerfall des Radiothors erfährt also das aus dem Radiothor entstandene Thor-X-Atom eine Beschleunigung und legt eine gewisse Strecke innerhalb der Materie zurück. Dasselbe geschieht auch bei dem aus dem Thorium X entstandenen Emanations-Atom. Nun liegt die Größe der Solteilchen sicher unterhalb der Reichweite der Rückstoßatome. Also findet durch den Rückstoß gewissermaßen eine Homogenisierung der Präparate statt. Obwohl das Radiothor nur an der Oberfläche der Solteilchen sitzt, wird das Thorium X und auch die daraus entstehende Emanation durch den Rückstoß in das Innere des Solteilchens und auch in das Innere der benachbarten Solteilchen hineingehämmert, so daß im Endeffekt jeder Unterschied gegenüber dem Präparat mit gleichmäßiger Radiothor-Verteilung wegfällt.

Wir wollen aus der Fülle der Anwendungsmöglichkeiten für die Emaniermethode ein typisches, für die Technik wichtiges Beispiel herausgreifen. Dies ist die Bestimmung der Oberfläche von Glasgrießen.

Eine Untersuchung über die Bestimmung der Oberfläche von Glasgrießen hat neuerdings in sehr eingehender und gründlicher Weise M. Heckler durchgeführt²⁰⁾. Dabei ist nach folgendem Verfahren gearbeitet worden. Das Glas ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$) wurde mit Radium oder Thor X versetzt. Sodann wurden aus diesem Glase die verschiedenen zu untersuchenden Grieße hergestellt; außerdem wurde aus demselben Glas ein zylindrischer Stab bekannter ausmeßbarer Oberfläche gegossen. Nunmehr wurde das Emanierungsvermögen der Glasgrieße gemessen und mit dem Emanierungsvermögen des Stabes bekannter Oberfläche verglichen. Da das Emanierungsvermögen sowohl der Stäbe als auch der relativ grobkörnigen Grieße nur sehr gering ist, wurde hier nicht die Gammaaktivität der im Glas verbleibenden Emanation gemessen, sondern mittels eines Emanationselektroskops der aus dem Glas heraustretende Anteil der Emanation bestimmt.

Da die Emanationsabgabe proportional der Oberfläche ist, kann man durch Vergleich des Emanierungsvermögens der Glasstäbe bekannter Oberflächen mit dem Emanierungsvermögen des Glasgrießes die Oberfläche des letzteren unmittelbar bestimmen.

Infolge des bereits obenerwähnten Rückstoßes beteiligen sich an der Emanationsabgabe nicht nur die direkt an der Oberfläche liegenden Radium- oder Thor-X-Atome, sondern es wird auch aus tiefer liegenden Schichten des Glases durch radioaktiven Rückstoß noch Emanation abgegeben.

Aus dem gefundenen Emanierungsvermögen der Glasstäbe bekannter Oberfläche konnte die Reichweite der Em-Rückstoßatome im Glase errechnet werden. Berücksichtigt man die Tatsache, daß nicht alle Emanationsatome durch den Rückstoß auf die Oberfläche des Glases zu geschleudert werden, sondern daß diese Aussendung

in allen möglichen Richtungen erfolgt, so ergibt die Rechnung, daß für das Glas von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ die Reichweite der Rückstoßatome der Radiumemanation 339 Å, für die Thoriumemanation 435 Å beträgt. Die Reichweite der Thoriumemanations-Rückstoßatome ist, wie man sieht, größer, und zwar liegt es daran, daß die Alphastrahlen, die zu dem Rückstoß Anlaß geben, im Falle der Thoriumemanation energiereicher sind.

Die gefundenen Oberflächen des Glaskornes stellen, da sie primär mit ausmeßbaren Oberflächen verglichen wurden, selbst nur die entsprechenden, dem menschlichen Auge sichtbaren Oberflächen dar, nicht etwa die absoluten Oberflächen. Doch ist nach den bisherigen Untersuchungen die absolute Oberfläche von Glas von der ausmeßbaren nicht allzu verschieden. Erbacher hat auf radioaktivem Wege für Metalle ein Verhältnis von 1 : 1,7 festgestellt²¹⁾. N. Scheinker²²⁾ zieht aus den Ergebnissen seiner Arbeit über Farbstoffadsorption an feuerpolierten Glasoberflächen den Schluß, daß Glasoberflächen als glatt anzusehen sind. Diese Frage dürfte übrigens bei der Bestimmung der Auslaugbarkeit von Gläsern nur unwesentlich sein.

Als Hauptanwendungsgebiete dieser Methode sind vor allem zu nennen: Bestimmung der Glasoberfläche bei Glasauslaugversuchen, Bestimmung der Abhängigkeit der Oberflächenbildung von der Art der Gießherstellung, der Zusammensetzung, der Art der Formflächen der Gläser und von der Wärmevorbehandlung des Glases. Es wäre hier auch die Frage zu entscheiden, ob der Unterschied in den Auslaugergebnissen an geglühtem und abgeschrecktem Glas eine Folge verschiedener Oberflächenbeschaffenheit oder eine Folge des Festfrierens verschiedener Dissoziationsstufen ist.

Eine weitere Aussicht auf technische Anwendungen der Emaniermethode bietet sich auf metallkundlichem Gebiete. Hier sind insbesondere die Arbeiten von Werner zu erwähnen, der Metalle mit Radium versetzte und die Änderung des Emanierungsvermögens bei der mechanischen und thermischen Bearbeitung des Metalls verfolgte²³⁾. Als Anwendungsgebiet wäre hier insbesondere das Studium der Verformung und der Rekristallisation von Metallen, die Untersuchung von Umwandlungspunkten allotroper Modifikationen reiner Metalle zu nennen und alle anderen Vorgänge, die mit einer hohen Gitterbeweglichkeit zusammenhängen, denn diese höhere Gitterbeweglichkeit bietet der Emanation in verstärktem Maße die Möglichkeit, zu entweichen, so daß aus der Emanationsabgabe Rückschlüsse auf den Gitterzustand gezogen werden können. Praktisch wichtig dürfte die Möglichkeit sein, aus der Änderung der Emanationsabgabe Rückschlüsse auf die Güte und Dichtigkeit von galvanischen Überzügen und Schutzanstrichen zu ziehen. Auch das Studium von korrodierenden Einflüssen dürfte mit Hilfe der Emaniermethode möglich sein.

Ein der Emaniermethode ähnliches Verfahren läßt sich auch zur Untersuchung der Umkristallisationserscheinungen²⁴⁾ benutzen. Will man feststellen, ob ein auskristallisierter Niederschlag im Laufe der Zeit eine Umkristallisation erfährt, so genügt es, in diesen Niederschlag eine gewisse Radiummenge einzubauen und dann festzustellen, welcher Bruchteil der entstehenden Emanation vom Niederschlag abgegeben wird. Denn, erfährt ein Niederschlag keine Umkristalli-

²¹⁾ Ztschr. phys. Chem. (A) 163, 215 [1933].

²²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 61, 413 [1929].

²³⁾ Loc. cit.

²⁴⁾ N. Riehl u. H. Käding, Ztschr. phys. Chem. 149, 192 [1930].

²⁰⁾ Dissertation, Hannover 1934.

sation, so vermag die Emanation aus den groben Kristallkörnern nicht in nennenswertem Umfange auszutreten. Kristallisiert der Niederschlag dagegen um, findet also eine Auflösung und Wiederausscheidung der Kristalle statt, so wird die in dem Kristall entstandene Emanation an die Lösung abgegeben. Aus der Lösung vermag die Emanation durch Diffusion sofort nach außen zu gelangen, und man findet dann, daß der Niederschlag eine merkliche Emanationsabgabe aufweist. Durch Bestimmung der Emanationsabgabe des Niederschlages kann man also feststellen, ob eine Umkristallisation stattgefunden hat.

Die Mitfällung kleinster Substanzmengen durch makroskopische Niederschläge.

Aus den Untersuchungen von *Hahn* und Mitarbeitern²⁵⁾ folgt, daß geringe Substanzmengen nicht überall und regellos mit Niederschlägen ausgefällt werden, sondern daß dies nach bestimmten Gesetzen vor sich geht. Genauere Untersuchungen führten dazu, zwei verschiedene Abscheidungsarten gegeneinander abzugrenzen und zwischen Fällung einerseits und Adsorption andererseits zu unterscheiden. Eigentliche Fällung kleinster Substanzmengen erfolgt dann, wenn diese unter Bildung von Mischkristallen²⁶⁾ oder mischkristallähnlichen Systemen in die Masse des Niederschlages eingelagert werden. Die Oberflächengröße und die Ladung des Niederschlages spielt dann keine Rolle (*Hahnscher Fällungssatz*). Adsorptive Anlagerung liegt vor, wenn die Abscheidung von den äußeren Bedingungen der Niederschlagsbildung abhängig ist. Als solche gelten: die Art der Niederschlagsbildung, die Größe der Oberfläche des Niederschlages und seine Aufladung (*Hahnscher Adsorptionssatz*).

Die Erkenntnisse, die in diesen beiden Sätzen niedergelegt sind, sind nicht nur für den Analytiker wichtig (Vermeidung von Fehlern durch „Mitreißerscheinungen“ bei analytischen Bestimmungen usw.), sondern sie können auch für den präparativen Chemiker von großer Bedeutung sein, wenn große Reinheit der betr. Stoffe verlangt wird. Erinnert sei beispielsweise an die Herstellung hochaktivierter Katalysatoren, wo geringe Beimengungen fremder Stoffe u. U. die Nichtausbildung oder die Vernichtung der aktiven Zentren bewirken können, ferner an die Herstellung von Phosphoren usw.

Die Verteilung der mikroskopischen Komponente zwischen dem makroskopischen Niederschlag und der Lösung im Falle typischer Mischkristallbildung erfolgt nach bestimmten Verteilungsgesetzen, die von der Art der Entstehung des makroskopischen Niederschlages abhängen. Diese Verteilungsgesetze wurden vor allem an Radium-Barium-Salzen studiert. Erfolgt die Auskristallisation der makroskopischen Komponente aus einer gesättigten Lösung, etwa durch Eindunsten derselben, so gilt ein logarithmisches Verteilungsgesetz²⁷⁾, das einwandfrei theoretisch abgeleitet werden kann. Erfolgt dagegen die Abscheidung langsam aus übersättigter Lösung, also bei konstantem Volumen,

aber bei abnehmender Konzentration des Bariums in der Lösung, so gilt nicht mehr ein logarithmisches Verteilungsgesetz, sondern der *Nernst-Berthelotsche* Verteilungssatz²⁸⁾. Dessen Gültigkeit ist in diesem Fall zunächst schwer verständlich. Man müßte hier — ebenso wie in dem oben bezeichneten Fall — eine Verteilung nach dem logarithmischen Verteilungssatz erwarten, da ja die Konzentration der Lösung während der Abscheidung sich ändert. Wenn auch dieser Fall theoretisch nicht geklärt ist, so glauben wir doch, daß seine richtige Deutung einen wesentlichen Beitrag zur Klärung des Kristallisationsmechanismus von Salzen liefern würde.

Auf eine weitere Schilderung der Verteilungsgesetze soll nicht eingegangen werden, da hierüber kürzlich zusammenfassend berichtet wurde²⁹⁾. Dort sind auch die verschiedenen bisher aufgefundenen Abscheidungsarten wiedergegeben. Besonders hervorzuheben ist der in wäßriger Lösung erfolgende Einbau des zweiwertigen Bleis in die im NaCl-Typ kristallisierenden Alkalihalogenide, weil aus ihm wichtige geochemische Folgerungen gezogen werden können.

Die Tatsache, daß die im Natriumchloridgitter kristallisierenden Alkalichloride Blei mischkristallartig in ihr Gitter aufnehmen, hat *O. Hahn*³⁰⁾ dazu veranlaßt, einen sehr plausiblen Vorschlag zur Deutung des noch immer ungeklärten Vorkommens des Heliums im Sylvium der Norddeutschen Tiefebene zu machen. Kristallisiert dieses Salz aus radiumhaltigen Mutterlaugen aus, so befindet sich in diesen auch das aus dem Radium entstandene verhältnismäßig stabile Ra D (Bleiisotop); dieses reichert sich bei der Kristallisation des Sylviums in ihm stark an. In dem ausgeschiedenen Salz zerfällt es in das α - (Helium!) strahlende Polonium, das weiter in das stabile Endprodukt Ra G (Bleiisotop) übergeht. Für geochemische Fragen lassen sich aus diesen Tatsachen sehr interessante Folgerungen über die Entstehung des Sylviums usw. ziehen.

Die Methode der radioaktiven Indikatoren.

Die von *Hevesy* und *Paneth* zuerst benutzte Indikatorermethode erfuhr in den letzten Jahren eine große Zahl neuer Anwendungen. Diese Methode gründet sich bekanntlich auf der Tatsache, daß eine Reihe inaktiver Elemente hochaktive Isotope besitzt, mit deren Hilfe die Eigenschaften dieser Elemente in solchen Konzentrationen geprüft werden können, in denen gewöhnliche chemische Methoden längst versagen.

Es sei von der großen Zahl der neuen Anwendungen insbesondere die radiometrische Mikroanalyse von *R. Ehrenberg*³²⁾ erwähnt. Sie ist dadurch besonders interessant, daß es mit ihrer Hilfe möglich ist, die Indikatorermethode auch auf solche Elemente anzuwenden, von denen keine aktiven Atomarten existieren. Notwendig ist nur, daß das zu untersuchende Element mit einem anderen, von dem aktive Isotope existieren, schwer lösliche Verbindungen bilden kann. Auf diese Weise konnte z. B. Stickstoff in organischen Geweben in der Größenordnung von zehntausendstel Milligramm bestimmt werden. Wegen der Einzelheiten muß auf die Literatur verwiesen werden³³⁾. [A. 51.]

²⁸⁾ *R. Mumbrauer*, ebenda 156, 113 [1931]. *H. Käding*, *R. Mumbrauer* u. *N. Riehl*, ebenda 161, 362 [1932].

²⁹⁾ *O. Hahn*, *H. Käding* u. *R. Mumbrauer*, *Ztschr. Kristallogr. Mineral. (A)* 87, 387 [1934].

³⁰⁾ *O. Hahn*, *Naturwiss.* 20, 86 [1932].

³¹⁾ *O. Hahn* u. *H. J. Born*, ebenda 22, 138 [1934].

³²⁾ *Mikrochemie*, *Emich-Festschrift* 1930, S. 120.

³³⁾ Vgl. auch *Paneth*, diese *Ztschr.* 42, 189 [1929].

²⁵⁾ Diese *Ztschr.* 43, 871 [1930].

²⁶⁾ Der Begriff Mischkristall oder mischkristallähnlich ist hier nicht nur im gewöhnlichen Sinne gebraucht, sondern er ist auch dann verwendet, wenn unter Ausschaltung von Adsorptionseffekten die Mitfällung unter keinen Umständen verhindert werden kann. Die Radiographien solcher Kristalle ergeben auf der photographischen Platte homogene Schwärzung der radioaktiven Komponente im Grundmaterial, also keine Abscheidung der Mikrokomponente an strukturell bevorzugten Stellen.

²⁷⁾ *N. Riehl* u. *H. Käding*, *Ztschr. phys. Chem. (A)* 149, 180 [1930].