

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXVI.¹⁾Die Identifizierung der durch Neutronen erzeugten künstlichen Radioelemente und ihre Verwendung in der Chemie als Indicatoren²⁾.

Von Dr. OTTO ERBACHER und Dr. KURT PHILIPP.

(Eingeg. 18. April 1935.)

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

Die radioaktiven Elemente finden bei chemischen Untersuchungen von Problemen verschiedenster Art immer mehr Verwendung in der sogenannten Indicatorenmethode. Diese Indicatorenmethode beruht im Prinzip darauf, daß zu inaktiven Elementen von beliebiger Gewichtsmenge meist in gewichtsloser Menge vorliegende isotope Radioelemente zugegeben werden, welche durch die bei ihrem Zerfall ausgesandten Strahlen in einfacher Weise als „Indicatoren“ einen quantitativen Nachweis ermöglichen³⁾. Darüber hinaus findet dann auch noch das Radioelement allein Verwendung zu Untersuchungen des Verhaltens des betreffenden Elementes in winziger Menge. Wenn also von einem Element sowohl eine stabile als auch radioaktive Atomarten existieren, so kann durch Mischen der stabilen mit einer radioaktiven Atomart in wechselndem Verhältnis der ganze Bereich von unwägbar, nur radioaktiv nachweisbaren bis zu wägbaren Mengen eines Elementes in seinem Verhalten mittels des „Indicators“ untersucht werden. Besonders interessant sind dabei Untersuchungen von Austauschvorgängen bei ein und demselben Element, wenn es in zweierlei Verbindungsformen oder Phasen vorliegt. Vor deren Zusammengeben wird zu der einen Verbindungsform bzw. Phase eine mit dem Element isotope radioaktive Atomart zugefügt, die durch ihre Radioaktivität nach Vermischung und darauffolgender Trennung der beiden Verbindungsformen bzw. Phasen eine quantitative Aussage über den erfolgten Austausch erlaubt.

Nun hat es jedoch radioaktive Atomarten bisher nur von den Elementen 81 bis 92 gegeben, weshalb die Anwendung der Indicatorenmethode nur auf Untersuchungen mit den schweren Elementen beschränkt war. Durch die Entdeckung der künstlichen Radioaktivität durch Curie und Joliot⁴⁾ hat sich aber diese Sachlage hinsichtlich der Beschränkung der Indicatorenmethode grundlegend geändert. Die französischen Forscher fanden nämlich, daß bei der Bestrahlung gewisser stabiler Elemente mit α -Strahlen einige radioaktive Atomarten leichter Elemente gebildet werden. Von ausschlaggebender Bedeutung für die Indicatorenmethode war dann die darauffolgende Entdeckung von Fermi⁵⁾, daß fast allgemein bei der Bestrahlung von Elementen mit Neutronen⁶⁾ radioaktive Atomarten gebildet werden.

Dadurch besteht in der Zukunft die Möglichkeit, radioaktive Atomarten von praktisch sämtlichen Elementen des Periodischen Systems künstlich herzustellen und sie für chemische Untersuchungen nach der Indicatorenmethode nutzbar zu machen. Die Voraussetzung für eine derartige Verwendung ist natürlich, daß völlige Klarheit über die chemische Identität der einzelnen künstlich hergestellten instabilen Atomarten besteht. Auf diesen Punkt wollen wir zuerst näher eingehen.

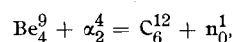
A. Identifizierung der künstlichen Radioelemente.

1. Chemische Identifizierung.

Abgesehen vom Uran, bei dem besondere Verhältnisse vorliegen, werden bei allen bisher untersuchten Reinelementen nach dem Bestrahlen mit Neutronen maximal drei verschiedene Halbwertszeiten beobachtet. Es treten also bei einem Reinelement maximal drei verschiedene künstliche Radioelemente als Bestrahlungsprodukte auf. Welches chemische Element ist nun den einzelnen Halbwertszeiten zuzuordnen?

Zu einer Lösung dieses Problems auf chemischem Wege ist prinzipiell folgendes zu sagen. Die chemische Identifizierung eines in gewichtsloser Menge vorliegenden Radioelementes wird durch Zugabe von gewöhnlichen Elementen in wägbarer Menge und darauffolgende Trennung, gewöhnlich durch Niederschlagsfällung, ausgeführt. Wird nun aus der Lösung ein Element gefällt, so kann das Radioelement entweder im Filtrat bleiben oder mitgefällt werden. Im ersten Fall ist sicher, daß das radioaktive Element mit dem gefällten Element nicht isotop ist, im zweiten Falle, daß es mit dem in Lösung gebliebenen Element nicht isotop ist. Dieses Ausschlußverfahren, also der Nachweis der Nichtisotopie, ist somit höchst einfach und besteht nur in einer einzigen Reaktion. Die wirkliche chemische Identifizierung dagegen, also der Nachweis der Isotopie des Radioelementes mit einem bestimmten anderen, ist nicht so einfach und unter Verwendung dieses Ausschlußverfahrens eigentlich nur durch Heranziehen von Reaktionen praktisch aller Elemente sicher durchzuführen.

Die Tatsache des Mitfällens eines in gewichtsloser Menge vorliegenden Radioelements mit einem gewöhnlichen Element gestattet allein noch keine Aussage über die chemische Identität, da das Mitfällens des Radioelements auch durch Mitreißvorgänge, wie Mischkristallbildung, innere



wobei die hochgesetzten Indices das Atomgewicht und die tiefgesetzten die Kernladungszahl (= Stellenzahl im Periodischen System) bedeuten. Die Geschwindigkeit der Neutronen ist im allgemeinen sehr groß (bis etwa $4 \cdot 10^9$ cm/sec). Da die Teilchen keine elektrische Ladung besitzen, ionisieren sie die durchflogene Materie nicht, sondern verlieren ihre Energie nur durch direkte Zusammenstöße mit den Atomkernen (s. Fußnote 9). Ihr Durchdringungsvermögen ist daher außerordentlich groß. So werden die im Beryllium erzeugten Neutronen z. B. erst durch etwa 6 cm Blei zur Hälfte absorbiert. Vgl. a. Bothe, diese Ztschr. 46, 734 [1933].

¹⁾ Letzte Arbeit dieser Reihe: Mecke, „Ultrarotphotographie u. spektroskop. Konstitutionsbest.“, diese Ztschr. 48, 320 [1935]. Eine Titeltzusammenstellung der Beiträge dieser Reihe s. auf S. 233.

²⁾ Vgl. hierzu H. Käding u. N. Riehl, Radioaktive Methoden im Dienste chemischer und technischer Probleme, diese Ztschr. 47, 263 [1934]; vgl. auch Paneth, diese Ztschr. 42, 189 [1929].

³⁾ Vgl. z. B. Messerschmidt u. Tartler, Prüfung der quant. Analyse kleinster Bleimengen nach P. Schmidt mit einer radioaktiven Methode, diese Ztschr. 48, 261 [1935].

⁴⁾ I. Curie u. F. Joliot, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 198, 254 [1934].

⁵⁾ E. Fermi, Ricerche scientifica, anno V, Vol. I, 283, 330 [1934]; s. a. I. Noddack, Über das Element 93, diese Ztschr. 47, 653 [1934].

⁶⁾ Mit Neutronen werden die von I. Curie und F. Joliot sowie J. Chadwick im Jahre 1932 aufgefundenen Teilchen der Masse 1 und der Ladung Null bezeichnet, die bei der Beschießung einiger leichter Elemente, wie besonders Beryllium und Bor, mit den α -Strahlen radioaktiver Substanzen ausgesandt werden. Die Auslösung der Neutronen erfolgt nach folgendem Schema:

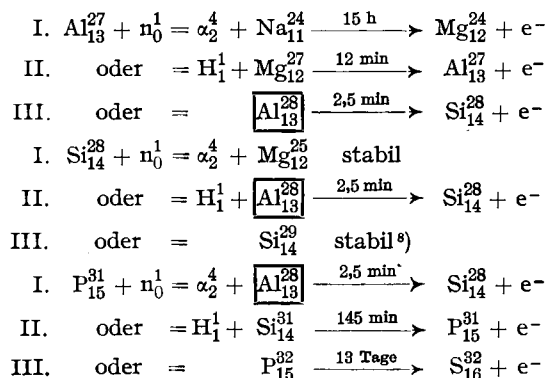
Adsorption oder Oberflächenadsorption, bewirkt werden kann.

Im Falle der gemeinsamen Fällung des Radioelements mit einem gewöhnlichen Element läßt sich erst dann ein sicherer Schluß auf chemische Identität ziehen, wenn bei Fraktionierungen des Gemisches immer der prozentuale Anteil von beiden in den einzelnen Fraktionen völlig gleich gefunden wird, welche Erscheinung bei den oben erwähnten Mitreißvorgängen nicht auftreten würde.

Eine zwingende Identifizierung der durch Neutronen erzeugten künstlichen Radioelemente auf chemischem Wege ist bisher in keinem Falle durchgeführt worden. Sie ist auch — abgesehen wieder von dem Sonderfall Uran, auf den wir noch zu sprechen kommen — gar nicht mehr nötig. Denn diese Identifizierung ist prinzipiell auf physikalischem Wege möglich gewesen, wobei durch einzelne Reaktionen des oben genannten chemischen Ausschlußverfahrens diese Entwicklung stark gefördert wurde.

2. Physikalische Identifizierung.

Experimentell wurde festgestellt, daß bei einem Reinelement nach der Beschießung durch Neutronen maximal drei Halbwertszeiten auftreten. Weiterhin wurde gefunden, daß bei je drei Elementen aufeinanderfolgender Ordnungszahl eine Halbwertszeit gemeinsam vorkommt, also ein Radioelement von gleicher Masse und gleicher Ladung auftritt. Und da das Geschoß, nämlich das Neutron, stets die Ladung Null und die Masse Eins besitzt, müssen demnach drei verschiedene Prozesse vorliegen, die unter Abspaltung verschiedener Bruchstücke vor sich gehen. Unter Verwendung der aus Atomzertrümmerungsprozessen bereits bekannten Bruchstücke sind die obigen experimentell festgestellten Tatsachen durch folgendes Bildungsschema⁷⁾ wiedergegeben;



Weiterhin wurde experimentell festgestellt, daß die auf diese Weise gebildeten instabilen Atomarten unter Aussendung von negativen Elektronen (β -Strahlen) nach radioaktiven Gesetzen zerfallen, während bei dem so entstandenen Folgeprodukt keine Strahlung mehr nachgewiesen werden konnte. Auch diesem Befund entspricht das obige Bildungsschema. Der β -Zerfall führt zu bekannten stabilen Atomarten. Es ergibt sich also zwangsläufig, daß die drei aufeinanderfolgenden Elementen gemeinsame Halbwertszeit einem Isotop des Elements mit der niedrigsten Ordnungszahl zugehört.

Nun haben die Experimente von *Fermi* und Mitarbeitern gezeigt, daß in zahlreichen Fällen die Ausbeute an radioaktiven Elementen außerordentlich gesteigert wird, wenn

⁷⁾ Hier bedeuten wieder die hochgestellten Indices die Atomgewichte und die tiefgestellten die Kernladungszahlen. Über dem Pfeil ist die Halbwertszeit angegeben, mit der das instabile, künstlichradioaktive Element in das stabile, inaktive Element zerfällt.

⁸⁾ Das Isotop Si_{14}^{30} gibt bei Bestrahlung mit Neutronen das mit einer Halbwertszeit von $T = 145 \text{ min}$ zerfallende Si_{14}^{31} .

man die Strahlenquelle mit einer mehrere Zentimeter dicken Schicht von Paraffin oder Wasser umgibt. Diese „Verstärkung“ der künstlichen Radioaktivität, die z. B. beim Silber bis zum 40fachen Betrage ansteigt, fand man zunächst bei den schweren Elementen. Bei diesen war bereits festgestellt worden, daß bei der Bestrahlung nur eine Halbwertszeit auftritt, die von *Fermi* auf Grund von chemischen Trennungen nach dem Ausschlußverfahren einem Isotop des bestrahlten Elements zugeordnet wurde. Dieser Schluß wurde auf physikalischem Wege durch folgenden Befund bestätigt. Es wurde festgestellt, daß auch bei der Bestrahlung der leichten (Rein-) Elemente, bei denen maximal drei Halbwertszeiten auftreten, obige Verstärkung möglich ist, jedoch nur für die Halbwertszeit, die auch bei der Bestrahlung der beiden nächst höheren Elemente auftritt und die nach den früheren Darlegungen einem Isotop des bestrahlten Elements zugehört. Es sind also gerade die zur Isotopenbildung führenden Prozesse verstärkbar. Diese verstärkende Wirkung ist nach *Fermi* auf die Verlangsamung der Neutronen zurückzuführen. In Wasser oder Paraffin stoßen die Neutronen mit den gleich schweren H-Kernen zusammen und können so schon nach wenigen Zusammenstößen fast ihre gesamte Energie verlieren⁹⁾. Die Erklärung des Verstärkungseffektes steht in Übereinstimmung mit Versuchen von *L. Meitner*¹⁰⁾ mit den durch harte γ -Strahlen im Beryllium erzeugten Neutronen. Diese Neutronen sind bedeutend langsamer als die bei Bestrahlung mit α -Strahlen vom Beryllium ausgesandten Neutronen, und hierin sah *L. Meitner* den Grund für ihren Befund, daß nur die auf dem dritten Weg gebildeten Radioelemente auftraten, nicht aber bei den leichten Elementen die Prozesse, bei denen noch Energie gebraucht wird, um geladene Teilchen (α - oder H-Teilchen) aus dem neugebildeten Kern herauszuschleudern.

Für die ersten beiden Wege ist also die vorhergehende Beschießung mit schnellen, für den dritten Weg mit langsamen Neutronen notwendig. Bei einem durch Wasser usw. verstärkbaren Prozeß handelt es sich somit um ein Einfangen eines langsamen Neutrons, wodurch ein radioaktives Isotop des bestrahlten Elements gebildet wird.

Die Identifizierung der durch Neutronen erzeugten künstlichen Radioelemente auf physikalischem Wege hat also zu folgendem Ergebnis geführt. Es sind drei Bildungsweisen möglich:

1. Wir können schließen, daß sich bei der Bestrahlung eines Elements der Kernladung Z das Element $Z-2$ gebildet hat, wenn die Bestrahlung der beiden nächst niedrigen

⁹⁾ Nach den Gesetzen des elastischen Stoßes erhält ein Teilchen der Masse M beim Zusammenstoß mit einem Teilchen der Masse m und der Geschwindigkeit v die Geschwindigkeit

$$V = \frac{2m}{M+m} \cdot v \cdot \cos \vartheta,$$

wo ϑ den Winkel zwischen der ursprünglichen Richtung des stoßenden Teilchens und der Richtung des durch den Stoß in Bewegung gesetzten Teilchens bedeutet. Beim Stoßwinkel 0 ist die übertragene Geschwindigkeit am größten und nur noch von den beteiligten Massen abhängig. Das Neutron (Masse = 1) kann also auf den gleich schweren Wasserstoffkern maximal seine ganze Geschwindigkeit übertragen, während es einem Bleikern der Masse 207 nur

$$\frac{2 \cdot 1}{207 + 1} = \frac{1}{104}$$

seiner Geschwindigkeit erteilen kann. Ein schnelles Neutron muß also beim Durchgang durch eine Bleischicht mit sehr vielen Bleikernen zusammenstoßen, ehe es seine Energie hat abgeben können, während es im Paraffin oder Wasser eventuell schon nach wenigen Zusammenstößen mit den leichten H-Kernen praktisch alle Energie verloren haben kann. Für die Neutronenstrahlung ist also im Gegensatz zu einer Wellenstrahlung (γ - oder Röntgenstrahlung) ein Paraffinblock ein stärkerer Absorber als ein gleich dicker Bleiblock. Diese Tatsache liefert uns also eine einfache Methode, bei einer durchdringenden Strahlung zu unterscheiden, ob es sich um eine Wellen- oder Neutronenstrahlung handelt.

¹⁰⁾ *L. Meitner*, Naturwiss. 22, 759 [1934].

Elemente zur Bildung eines Radioelements derselben Halbwertszeit führt.

2. Aus einem Element Z muß das Element Z-1 entstanden sein, wenn sich dieselbe Halbwertszeit bei den aus dem nächst niedrigen und nächst höheren Element gebildeten Radioelementen findet.

3. Die Bestrahlung eines Elements Z hat zu einem Isotop geführt, wenn sie bei den beiden nächst höheren Elementen ein Radioelement mit gleicher Halbwertszeit erzeugt hat. Diese Isotopenbildung läßt sich durch vorausgehende Herabsetzung der Energie der schnellen Neutronen erheblich verstärken.

Diese Identifizierung auf physikalischem Wege ist in einigen Fällen durchgeführt worden. Da nach dem Vorausgehenden bei der Bildung künstlicher Radioelemente durch Neutronen anscheinend ganz allgemein nur die genannten drei Bildungswege möglich sind, so konnte man jetzt darauf fußend in anderen Fällen in einfacher Weise durch zwei Reaktionen des oben erwähnten chemischen Ausschlußverfahrens zwei der drei möglichen Bildungsweisen ausschließen und so die Identifizierung auf indirektem Wege ermöglichen.

Die gesamte im vorausstehenden skizzierte Entwicklung der durch Neutronen erzeugten künstlichen Radioaktivität verdanken wir sowohl in theoretischer als auch in experimenteller Hinsicht ihrem Entdecker *Fermi* und seinen Mitarbeitern¹¹⁾.

Wie schon erwähnt, nimmt das mit Neutronen bestrahlte Uran eine Sonderstellung ein. Wie allgemein bei den schweren Elementen kommt hier nur der dritte Weg, also die Isotopenbildung, in Frage. Bei dem darauf wie in den anderen Fällen stattfindenden β -Zerfall kann sich jedoch nicht wie sonst ein bekanntes stabiles Element höherer Ordnungszahl bilden, sondern es muß ein instabiles Element 93 entstehen, dem vermutlich Elemente noch höherer Ordnungszahl folgen. Hinsichtlich dieser noch ungeklärten Verhältnisse sei auf die bisher erschienenen einschlägigen Arbeiten verwiesen¹²⁾. Ähnlich komplizierte Verhältnisse sind auch bei den anderen natürlich-radioaktiven Elementen gefunden worden (Thorium) bzw. zu erwarten.

B. Gewinnung der künstlichen radioaktiven Atomarten.

Nachdem über die chemische Identität der einzelnen durch Neutronen künstlich hergestellten instabilen Atomarten Klarheit besteht, kommen wir jetzt auf einen weiteren Punkt zu sprechen, der für eine Nutzbarmachung dieser Radioelemente für die Indicatormethode von Bedeutung ist. Es ist dies die Frage der günstigsten Bedingungen für ihre Herstellung. Denn gefordert ist hier die Gewinnung der künstlichen Radioelemente in mindestens solchen Mengen, daß sich ihr radioaktiver Zerfall (β -Strahlung) eine genügend lange Zeit mit einem physikalischen Meßinstrument verfolgen läßt.

Die Ausbeute des zu verwendenden Indicatorelements hängt naturgemäß zunächst von der Menge des Ausgangselements und der Stärke der Neutronenquelle ab.

1. Neutronenquellen.

Zur Erzeugung der Neutronen macht man von der experimentell gefundenen Tatsache Gebrauch, daß bei der Bestrahlung von Beryllium mit α -Strahlen (*Curie-Joliot*),

¹¹⁾ *E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segrè*, Ric. Sci. anno V, Vol. 2, Nr. 7—12 [1934]; Proc. Roy. Soc. London **146**, 483 [1934].

¹²⁾ *E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti und E. Segrè*, Proc. Roy. Soc. London **146**, 483 [1934]; *O. Hahn und L. Meitner*, Naturwiss. **23**, 37, 230 [1935].

sowie bei der Bestrahlung mit harten γ -Strahlen (*Szilard*¹³⁾) Neutronen ausgesandt werden.

Mit den γ -Strahlen werden nur verhältnismäßig langsame Neutronen erzeugt, und über die Ausbeute ist noch wenig bekannt. Sie ist stark von der durchstrahlten Dicke des Berylliums abhängig. Denn es müssen einerseits die γ -Strahlen im Beryllium absorbiert werden und andererseits die erzeugten Neutronen noch aus dem Beryllium herauskommen.

Mit den α -Strahlen dagegen werden sehr zahlreiche und energiereiche Neutronen gebildet, weshalb dieser Prozeß hauptsächlich als Neutronenquelle für die Erzeugung der künstlichen Radioaktivität in Frage kommt. Die Herstellung solcher Neutronenquellen geschieht in der Weise, daß man Radiumemanation in mit Beryllimpulver gefüllte Glasröhrchen einfüllt, oder man bringt zwecks Herstellung konstanter Neutronenquellen Beryllium in geeigneter Weise mit Radium oder Mesothor bzw. Radiothor zusammen.

Besondere Bedeutung kommt auch der Verwendung künstlicher Energiequellen zu. So haben *Lange* und *Brasch*¹⁴⁾ mit Hilfe ihrer bekannten Hochspannungsanlage Röntgenstrahlen von 1,5 bis 2 Millionen Volt erzeugt und mit diesen entsprechend dem *Szilardschen* Versuch mit γ -Strahlen unter Benutzung des vorher beschriebenen Verstärkungseffektes Brom und Jod bestrahlt. Die hierbei entstandene künstliche Radioaktivität entsprach einem Radiumäquivalent von $1/100$ mg und konnte daher leicht im β -Elektroskop verfolgt werden.

Ebenso kennen wir Kernumwandlungsprozesse, bei denen durch Beschießung leichter Elemente mit schnellen Kanalstrahlen, insbesondere Protonen und Deutonen, Neutronen entstehen, die man in Zukunft auch zur Erzeugung künstlicher Radioaktivität heranziehen wird.

2. Gewinnung von radioaktiven Atomarten, isotop mit dem bestrahlten Element.

Nun haben wir vorher gesehen, daß die Bildung radioaktiver Isotope aus stabilen Elementen (der dritte Weg) äußerst stark begünstigt wird, wenn die Neutronen vorher durch geeignete Zwischenschaltung wasserstoffhaltiger Substanzen verlangsamt werden. Unter Benutzung dieses Verstärkungseffektes werden bei gleichzeitiger Verwendung genügend starker α -Strahlquellen zur Erzeugung der Neutronen (einige hundert mg Radium-Äquivalent) die radioaktiven Atomarten in einer Menge gebildet, die eine erfolgreiche Verwendung als radioaktiver Indicator gestattet.

Es wird also aus einem Element nach diesem Weg ein radioaktives Isotop gebildet, das sich auf chemischem Wege von der großen Menge des inaktiven Elements nicht abtrennen läßt, die zur Erzielung einer genügenden Ausbeute mit Neutronen bestrahlt werden muß. Aus diesem Grunde ist in diesem Fall der Isotopenbildung die Verwendungsmöglichkeit des künstlichen Radioelements für die Indicatorenmethode nur beschränkt. Es kommen nur Untersuchungen in Frage, bei denen das künstlich radioaktive Isotop als Indicator eine quantitative Analyse bei der Untersuchung des Verhaltens der großen Menge des inaktiven Elements ermöglichen soll.

Beispiel für die Verwendung eines künstlich radioaktiven Isotops als Indicator.

Wie nun im einzelnen eine Untersuchung unter Verwendung eines künstlich radioaktiven Isotops als Indicator zweckmäßig durchgeführt wird, ist beispielsweise aus dem nun folgenden kurzen Bericht über eine Untersuchung zu entnehmen, die die Verfasser über die quantitative Trennung

¹³⁾ *L. Szilard und T. A. Chalmers*, Nature **134**, 494 [1934].

¹⁴⁾ *A. Brasch, F. Lange, A. Waly, T. E. Banks, T. A. Chalmers, L. Szilard und F. L. Hopwood*, Naturwiss. **22**, 839 [1934].

von Gold, Platin und Iridium in Form der Metalle unter Verwendung des künstlich radioaktiven Goldes als Indicator durchgeführt haben.

Der Verlauf der Untersuchung war folgender. Ein Goldblech von bekanntem Gewicht wurde unter Zwischenschalten einer Paraffinschicht mit Neutronen bestrahlt. Dann wurde ein bestimmter Teil des Goldbleches in wenig heißem Königswasser gelöst, in dem vorher bereits eine bekannte Menge von Platin und in einigen Fällen auch von Iridium gelöst worden war. Der Rest des bestrahlten Goldes blieb als Test für Kontrollmessungen zur Verfügung.

War auch Iridium zugegeben worden, so wurde die Königswasserlösung mit KOH alkalisch gemacht und nach Zugabe von viel Natriumformiat 70 min oder länger gekocht. Dadurch wurden in jedem Falle alle drei Metalle, Gold, Platin und Iridium, vollständig gefällt. Die Metalle wurden abfiltriert, mit salzsaurem Wasser gewaschen, 1 h mit einem Bunsenbrenner geglüht und darauf 50 min mit Königswasser gekocht; nach Verdünnen mit Wasser wurde das Ungelöste abfiltriert und mit salzsaurem Wasser gewaschen. Der ungelöste Metallniederschlag (geglühtes Iridium ist in Königswasser unlöslich, Gold und Platin jedoch löslich) wurde bis zu konstantem Gewicht geglüht.

Die (jetzt) nur Gold und Platin enthaltende Königswasserlösung wurde mit KOH alkalisch gemacht und bei gewöhnlicher Temperatur in Portionen H_2O_2 zugefügt. Nach *Vanino* und *Seemann*¹⁵⁾ wird dabei Gold in kurzer Zeit quantitativ gefällt, während Platin in Lösung bleiben soll. Nach völligem Verkohlen des H_2O_2 ¹⁶⁾ nach der Fällung wird durch Ansäuern mit HCl der Goldniederschlag in gut filtrierbare Form gebracht und mit salzsaurem Wasser gewaschen. Zur Kontrolle der quantitativen Fällung des Goldes wurde das salzsaure Filtrat neuerdings mit KOH alkalisch gemacht und mit H_2O_2 versetzt. In einigen Fällen trat eine neuerliche Fällung ein. Diese Zugabe von H_2O_2 in die alkalische Lösung wurde solange wiederholt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Die Fällungen wurden bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

¹⁵⁾ L. Vanino und L. Seemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1968 [1899].

¹⁶⁾ H_2O_2 neben HCl würde zur Chlorentwicklung führen und dieses wieder Gold auflösen.

Das Filtrat von der H_2O_2 -Fällung wurde wieder mit KOH alkalisch gemacht und nach Zugabe von viel Natriumformiat etwa 1 h gekocht, wobei allmählich Platin als schwarzes Metall ausfällt, das sich aus der alkalischen Lösung abfiltrieren läßt und mit salzsaurem Wasser gewaschen wird. Wir haben diese Fällung mit dem Filtrat in einigen Fällen wiederholt, jedoch auf die vollständige Fällung des Platins verzichtet, die bekanntlich auf diesem Wege ein Kochen der Lösung während vieler Stunden erforderlich gemacht hätte. Die erhaltenen Niederschläge wurden bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Die nach dem Glühen in heißem Königswasser ungelöst gebliebenen Metallmengen waren in allen Fällen einige Prozente schwerer, als den Ausgangsmengen von Iridium entsprach. Es mußte also in allen Fällen eine geringe Menge von Gold bzw. Platin in dem Iridium trotz des Kochens mit Königswasser während der angegebenen Zeit zurückgehalten worden sein. Auch die Fällungen mit H_2O_2 waren mit einer Ausnahme alle einige Prozente schwerer, als den Ausgangsmengen von Gold entsprach. Man muß also annehmen, daß mit H_2O_2 nicht nur das gesamte Gold, sondern auch ein mehr oder minder kleiner Teil des ebenfalls gelösten Platins mitgefällt worden ist. Der Grund hierfür könnte in dem nach der Fällung erfolgten Erhitzen der Lösung zwecks Vertreiben des H_2O_2 gelegen sein, indem in der Hitze durch H_2O_2 auch etwas Platin reduziert wird.

Soweit die Ergebnisse der Trennung von Iridium, Gold und Platin in Form der Metalle, wie sie sich bei Betrachtung der gewichtsanalytischen Resultate darstellen.

Ein ganz anderes, überraschendes Bild über das Ergebnis der Trennungen erhalten wir, wenn wir auch noch die Ergebnisse der Indicatorenmethode zu der Betrachtung heranziehen. Mit Hilfe des künstlich radioaktiven Goldes konnten wir ja den Verbleib des Goldes durch Messung der Strahlung quantitativ feststellen. Die Arbeitsweise war hierbei folgende.

Bei dem nicht aufgelösten Teil des bestrahlten Goldbleches und bei den einzelnen Metallfällungen wurde der radioaktive Abfall mittels eines Zählrohrs verfolgt. Um dabei quantitative Resultate zu erzielen, wurden die einzelnen Metallniederschläge erst gehämmert und dann ganz gleichmäßig auf

Ver- suchs- Nr.	Fällung	% Au	% Pt	% Ir	Ausgangsmenge	Gewicht des Niederschlags	gewichts- mäßig zu viel
1	H_2O_2 -Fällung	97,0	11,0		0,4323 g Au	0,4678 g	8,0 %
	Na-Formiat-Fällung	3,0	80,5		0,4377 g Pt	0,3660 g	
2	In K. W. unlöslich	0,5	0	103,1	0,2047 g Ir	0,2133 g	4,2 %
	3 H_2O_2 -Fällungen	96,3	12,1		0,4020 g Au	0,4126 g	2,5 %
	Na-Formiat-Fällung	3,2	74,2		0,2101 g Pt	0,1687 g	
3	H_2O_2 -Fällung	96,5	12,5		0,3887 g Au	0,4105 g	5,6 %
	1. Na-Formiat-Fällung	3,5	68,4		0,2829 g Pt	0,2072 g	
	2. Na-Formiat-Fällung	0	12,6			0,0358 g	
4	In K. W. unlöslich	0	11,0	100,0	0,2048 g Ir	0,2271 g	10,8 %
	2 H_2O_2 -Fällungen	99,4	11,3 (12,7)*		0,3376 g Au	0,3587 g	6,3 %
	Na-Formiat-Fällung	0,6	60,7 (68,2)*		0,2036 g Pt	0,1255 g	
5	H_2O_2 -Fällung	97,0	21,3		0,4296 g Au	0,4601 g	7,0 %
	Na-Formiat-Fällung	3,0	33,0		0,2041 g Pt	0,0804 g	
6	In K. W. unlöslich	1,2	0	99,8	0,1537 g Ir	0,1571 g	2,3 %
	4 H_2O_2 -Fällungen	81,9	21,9		0,3330 g Au	0,3208 g	— 3,5 %
	1. Na-Formiat-Fällung	10,8	54,2		0,2196 g Pt	0,1551 g	
	2. Na-Formiat-Fällung	6,1	6,7			0,0351 g	
7	2 H_2O_2 -Fällungen	97,5	24,9		0,5699 g Au	0,6051 g	6,0 %
	Na-Formiat-Fällung	2,5	72,7		0,1984 g Pt	0,1583 g	
8	3 H_2O_2 -Fällungen	98,5	27,4		0,3010 g Au	0,3604 g	19,7 %
	Na-Formiat-Fällung	1,5	67,8		0,2324 g Pt	0,1621 g	
9	In K. W. unlöslich	0,5	0	100,0	0,1341 g Ir	0,1419 g	5,3 %
	1. H_2O_2 -Fällung	17,4	0		1,409 g Au	0,2452 g	1,435 { 1,8 %
	2. H_2O_2 -Fällung	62,1	0			0,8755 g	
	3. H_2O_2 -Fällung	12,6	65,5			0,2630 g	
	4. und 5. H_2O_2 -Fällung	2,8	9,2			0,0514 g	
	1. Na-Formiat-Fällung	3,8	27,9		0,1306 g Pt	0,0900 g	
	2. Na-Formiat-Fällung	1,1	1,4			0,0174 g	

*) Auf die nach Abtrennung des Ir noch vorhandene Pt-Menge berechnet.

einer entsprechenden Fläche verteilt, so daß möglichst die Schichtdicke des ungelösten Goldbleches erreicht wurde. Da die spez. Gewichte von Iridium, Gold und Platin sehr nahe beieinander liegen (22,4 bzw. 19,25 bzw. 21,4), war also jetzt auch die Absorption der β -Strahlen in den einzelnen Metallschichten annähernd gleich.

Sämtliche Aktivitäten fielen mit der Halbwertszeit des nicht aufgelösten Goldbleches (Test) ab und zwar ergaben unsere über mehr als 400 h ausgedehnten Messungen eine Halbwertszeit von 70 h für das künstlich radioaktive Gold. Diese Übereinstimmung in der Halbwertszeit ist natürlich auch ein Beweis dafür, daß bei der Bestrahlung sich stets nur ein Goldisotop gebildet hat (3. Weg).

Die bei den einzelnen Metallniederschlägen erhaltenen Abfallskurven ermöglichten nun durch Umrechnung auf gleichen Zeitpunkt die Kenntnis des Prozentgehaltes der einzelnen Metallniederschläge an radioaktivem Gold. Nachdem wir so mit Hilfe des radioaktiven Isotops als Indicator quantitativen Aufschluß über den Verbleib des Goldes bei den Trennungen erhalten haben, ergibt sich jetzt über die Natur der einzelnen Fällungen unter gleichzeitiger Berücksichtigung der gewichtsanalytischen Trennungsergebnisse ein Bild, daß den Zahlenangaben in den ersten Spalten der Tabelle entspricht. Dem radioaktiven Indicator verdanken wir somit die Erkenntnis, daß durch die Fällungen mit H_2O_2 nicht die gesamte Goldmenge aus der Lösung gefällt wird, selbst wenn bereits erhebliche Mengen des Platins mitgefällt werden. Man erhält folgendes Fällungsbild: Mit H_2O_2 fällt erst die größte Menge des Goldes ohne Platin (Nr. 9), dann kleinere Goldmengen mit etwas Platin (Nr. 6 und 9), etwas Gold bleibt jedoch immer in Lösung. Erst die darauffolgende Fällung mit Natriumformiat liefert den Goldrest mit der größten Menge des Platins (Nr. 3), manchmal findet sich der letzte Goldrest sogar erst in einer zweiten Natriumformiatfällung (Nr. 6 und 9).

Es hat sich also mit Hilfe der Verwendung des künstlich radioaktiven Goldes als Indicator gezeigt, daß die Ausnutzung der verschiedenen Reduzierbarkeit zu einer quantitativen Trennung der Metalle Gold und Platin nur mit Vorsicht erfolgen kann.

Weiterhin haben wir festgestellt (1. und 2. H_2O_2 -Fällung von Versuch Nr. 9 der Tabelle), daß bei der fraktionierten Fällung des Goldes der prozentuale Anteil des in gewichtsloser Menge vorliegenden künstlich radioaktiven Goldes und der Anteil der gewichtsmäßig vorliegenden Menge des gewöhnlichen Goldes gleich ist, welche Erscheinung wir zu Anfang als chemischen Beweis für die Identität der beiden Atomarten besprochen haben.

Wir haben oben bereits erwähnt, daß sich die durch Neutronen gebildete künstliche radioaktive Atomart von der großen Menge des inaktiven Elements, die zur Erzielung einer genügenden Ausbeute mit Neutronen bestrahlt werden muß, auf chemischem Wege nicht mehr abtrennen läßt. Für die Anwendung der Indicatorenmethode ist es nun wichtig, daß es in besonderen Fällen möglich ist, das in einer großen Menge des gewöhnlichen Elements durch Neutronen in gewichtsloser Menge erzeugte instabile Isotop auf einem eigenartigen Wege davon wieder abzutrennen und mit einer sehr kleinen Menge des gewöhnlichen Elements zu isolieren. Dieser Weg besteht im Prinzip darin, daß die mit Neutronen zu bestrahlende große Menge des gewöhnlichen Elements in einer Verbindungsform vorliegt, die nicht oder nur langsam austauschfähig ist mit einer zweiten Verbindungsform desselben Elements, die ebenfalls, aber in ganz geringer Menge vorliegt und in welche die durch die Neutronen erzeugten und dabei aus dem Molekülverband

der Verbindungsform der großen Elementmengen gerissenen instabilen Atome ohne weiteres übergehen können. Bei einer darauffolgenden Trennung der beiden austauschunfähigen oder -trägen Verbindungsformen erhält man dann die künstlich radioaktive Atomart zusammen mit der geringen Menge des gewöhnlichen Elements, die in der zweiten Verbindungsform vorlag. Die bisher in der Literatur beschriebenen Fälle solcher Art seien hier kurz angeführt.

Das Prinzip dieser Trennungsmethode wurde von Szilard und Chalmers¹⁷⁾ zuerst angegeben. Sie haben als Beispiel Äthyljodid und eine Spur freies Jod bestrahlt; durch Zugabe eines Reduktionsmittels in Wasser wird die geringe Menge des freien Jods und das künstlich instabile Jodisotop zu HJ reduziert; diese wäßrige Schicht läßt sich dann leicht von der großen Menge des Äthyljodids trennen.

Ein analoger Versuch wurde mit Brom durchgeführt¹⁸⁾. Hier wurde Bromoform und eine Spur freies Brom bestrahlt. Die Trennung erfolgte dann wie beim Jod.

Fermi und Mitarbeiter¹⁹⁾ haben ähnliche Versuche mit anorganischen Komplexverbindungen durchgeführt. Sie bestrahlten das Jodat, Bromat und Chlorat von Alkalien und fällten dann eine Spur des Jodides, Bromides und Chlorides mit Silbernitrat, wobei sich 25 bis 50 % der Gesamtaktivität im Niederschlag fanden. Nach der Bestrahlung von Kakodylsäure wurde ein guter Teil der Aktivität mit einer Spur Arsensulfid gefällt. Bei der Fällung einer Spur Mangancarbonat aus bestrahltem Kaliumpermanganat war die Anreicherung der Aktivität weniger stark.

3. Gewinnung von radioaktiven Atomarten, nicht isotop mit dem bestrahlten Element.

In unserer Besprechung der günstigsten Gewinnungsmethode für die künstlich radioaktiven Elemente haben wir somit gesehen, daß die Herstellung der isotopen Atomarten (also der dritte Weg) in Mengen möglich ist, die ohne weiteres eine Verwendung dieser radioaktiven Atomarten als Indicatoren ermöglichen. Ihre Verwendungsmöglichkeit ist allerdings durch das gleichzeitige Vorliegen des stabilen Elements in wägbarer Menge beschränkt.

Diese Beschränkung in der Verwendung als Indicatoren fällt weg, wenn es gelingt, die künstlichen radioaktiven Atomarten in genügender Menge nach den beiden anderen Wegen herzustellen, bei denen sie in einem anderen Element gebildet werden und somit eine Vermischung mit dem isotopen inaktiven Element nicht erfolgt. Denn nur dann ist eine unbeschränkte Verwendung als Indicator möglich, also bei Untersuchungen sowohl des Verhaltens der gewichtslosen Mengen des radioaktiven Elements als auch zusammen mit beliebigen Mengen des inaktiven Elements.

Es ist somit für die allgemeine Indicatorenmethode sehr wichtig, die günstigsten Gewinnungsbedingungen gerade für die beiden ersten Wege der Bildung künstlich radioaktiver Elemente festzustellen.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist nun anzunehmen, daß für jedes Element beide Prozesse durch verschiedene und eventuell diskrete Neutronenenergien bedingt sind. Wir fanden z. B. bei der Bestrahlung von Aluminium, daß bei unabgebremsten Neutronenenergien nur etwa 38 % der Gesamtaktivität nach dem ersten Weg in Na_{24}^{24} ($T = 15$ h), dagegen 62 % nach dem zweiten Weg in Mg_{27}^{27} ($T = 12$ min) umgewandelt wurden. Stellt man 2 cm Blei zwischen Quelle und Aluminium, um die Primärenergie der Neutronen merkbar herabzusetzen²⁰⁾, so war

¹⁷⁾ L. Szilard und T. A. Chalmers, Nature **134**, 462 [1934].

¹⁸⁾ A. Brasch, F. Lange usw. a. a. O.

¹⁹⁾ E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti und E. Segrè, Estratto da „La Ricerca Scientifica, Anno V, Vol. II, Nr. 11—12, Dicembre [1934].

²⁰⁾ Siehe Fußnote 9.

nur das aktive Na_{11}^{24} , also der erste Weg nachweisbar. Beim Zwischenschalten von 3 cm Paraffin aber, das praktisch alle Neutronen in der bereits mehrfach erwähnten Weise auf äußerst geringe Energien verlangsamt, trat nur das radioaktive Isotop Al_{13}^{27} ($T = 2,5$ min) auf, also die Umwandlung nach dem dritten Weg²¹⁾.

Man sieht also, daß man einerseits einen der drei Prozesse so begünstigen kann, daß er praktisch nur noch allein vor sich geht. Andererseits aber muß man die Bedingungen ermitteln, unter denen der eine Weg — in dem oben erwähnten Fall wäre es z. B. der zweite Weg — mit einer besonders großen Ausbeute vor sich geht. Dies ist aber gerade für die Verwendung des radioaktiven Elements als Indicator besonders wichtig, um für die Untersuchungen genügend große Mengen desselben zu erhalten.

²¹⁾ In Übereinstimmung mit uns hat P. Preiswerk (C. R. 208, 823 [1935]) neuerdings gezeigt, daß die von Bor durch Beschießung mit α -Strahlen ($\text{RaEm} + \text{B}$) ausgesandten Neutronen (maximale Energie $5,9 \times 10^6$ Volt) zu langsam sind, um bei Bestrahlung von Al, Si und Fe Umwandlungen auf dem zweiten Wege herbeizuführen. Preiswerk glaubt auch beim Mg Anzeichen für das Vorhandensein eines Resonanzeffektes gefunden zu haben.

Hat man dann bei den einzelnen radioaktiven Elementen die günstigste Gewinnungsmethode nach dem ersten bzw. zweiten Weg festgestellt, so tritt jetzt ein drittes Problem als Voraussetzung für ihre allgemeine Verwendbarkeit in der Indicatormethode auf, nämlich ihre Isolierung in gewichtsloser Menge aus dem bestrahlten Element. Hier eröffnet sich ein neues Gebiet für den analytischen Radiochemiker, das seine besonderen Reize besitzt wegen der Eigenartigkeit der zur Isolierung von Elementen in gewichtsloser Menge führenden Methoden, wie sie bisher nur bei den schweren natürlichen Radioelementen ausgearbeitet sind, die aber jetzt für praktisch alle Elemente des Periodischen Systems geschaffen werden müssen.

Wenn dann auch diese dritte Voraussetzung geschaffen ist, wird es möglich sein, ganz allgemein von praktisch sämtlichen Elementen radioaktive Atomarten in der Indicatormethode zu verwenden, wobei die radioaktiven Messungen wegen der verhältnismäßig geringen erreichbaren Intensität im allgemeinen mit dem Zählrohr durchgeführt werden in analoger Weise, wie ihre Ausführung bei den bekannten natürlichen Radioelementen mit dem β -Strahlenelektroskop geläufig ist. [A. 41.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die refraktometrische Fettbestimmung in deutscher Soja.

Von Priv.-Doz. Dr. WOLFGANG LEITHE und Dr. phil. ERIKA MÜLLER.

(Eingeg. 6. Mai 1935.)

Mitteilung aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹⁾ wurden die Grundlagen eines neuen refraktometrischen Schnellverfahrens zur Fettbestimmung in Ölsaaten beschrieben. Die zunehmende Bedeutung der deutschen Sojazüchtung²⁾ und der zu erwartende Anbau geeigneter Sorten in größerem Umfange zur teilweisen Deckung des Fettbedarfs boten den Anreiz, die Anwendung des neuen Verfahrens auf Soja deutscher Herkunft einem eingehenden Studium zu unterziehen. Das Material hierzu, 23 verschiedene Sorten aus dem durch den Reichsnährstand veranlaßten Anbauversuch 1934, wurde uns in dankenswerter Weise von Herrn Prof. Sessous, Gießen, zur Verfügung gestellt; außerdem wurden noch 12 Sorten mandschurischer u. a. Herkunft sowie einige Proben extrahierten Sojaschrotes untersucht. Als Ergebnis ist festzustellen, daß die Methode bei Einhaltung der in ¹⁾ angegebenen Arbeitsweise zuverlässige Resultate liefert; die Genauigkeit innerhalb refraktometrischer Parallelbestimmungen kann noch etwas günstiger beurteilt werden ($\pm 0,1$ — $0,2$, bei Bestimmungen in einzelnen Bohnen $\pm 0,2$ — $0,3$ Einheiten der Fettprocente).

Ausreichende Vermahlung, bei Soja besonders wichtig, wird am sichersten mit Einwaagen von nicht über 1 g (3 cm³ Benzin) erzielt; man erkennt sie daran, daß nach dem darauffolgenden Schütteln mit Benzin im Zentrifugenrohr sich nicht sofort Sand und gröbere Sojateilchen absetzen, sondern die schlammartige Suspension einige Zeit gleichmäßig in Schwebe bleibt.

Korngröße des Mahlgutes nach der Analyse (Vermahlungsdauer 3—4 min): 95—97 % fallen durch Gießgasesieb Nr. 70 hindurch.

Die Berechnung des Fettgehaltes aus den gemessenen Refraktometer-Differenzen (d. i. die Refraktometeranzeige der Fettlösung minus der gleichzeitig gemessenen Refraktion des Benzins) kann durch nebenstehende Tabelle erleichtert werden. Zu ihrer Herstellung nach der Mischungs-

regel dienten Messungen an Fettlösungen aus Sojaöl von $n_D^{20} = 1,4755$ und Schering-Kahlbaumschem Spezialbenzin ($n_D^{20} = 1,3967$, Kp. etwa 90°)³⁾. Hierbei wurde die Konzentrationsabhängigkeit von n_{D1} , d. i. die Abweichung von der Mischungsregel, bestimmt und berücksichtigt. Da sich gezeigt hat, daß die Refraktometerdifferenzen bei verschiedenen Zimmertemperaturen unverändert bleiben, kann bei ihrer Messung im Temperierbad eine beliebig zwischen 15 und 22° liegende Temperatur eingestellt werden, die aber während des Refraktometrierens genau ($\pm 0,1^\circ$) einzuhalten ist.

Hat man eine Einwaage von 1,00 g Probe und die aus einer 3-cm³-Pipette ausrinnende Menge Benzin (2,115 g) verwendet, so kann man aus Spalte III unmittelbar die Fettprocente entnehmen. Hierbei ergibt sich innerhalb normaler

Meßtabelle für Soja.

Refr.- Diff.	$\frac{n_{\text{Lösung}} - n_{\text{Benzin}}}{n_{D1} - n_{\text{Lösung}}} \cdot 10^2$	% Fett	Refr.- Diff.	$\frac{n_{\text{Lösung}} - n_{\text{Benzin}}}{n_{D1} - n_{\text{Lösung}}} \cdot 10^2$	% Fett
	p. p.	p. p.		p. p.	p. p.
1	0,43 ⁴³	0,91 ⁹¹	16	7,24 ⁴⁷	15,31 ⁹⁹
2	0,86 ⁴³	1,82 ⁹¹	17	7,71 ⁴⁷	16,30 ¹⁰⁰
3	1,29 ⁴⁴	2,73 ⁹³	18	8,18 ⁴⁷	17,30 ¹⁰⁰
4	1,73 ⁴⁴	3,66 ⁹³	19	8,65 ⁴⁷	18,30 ¹⁰⁰
5	2,17 ⁴⁵	4,59 ⁹⁵	20	9,12 ⁴⁸	19,30 ¹⁰⁰
6	2,62 ⁴⁶	5,54 ⁹⁷	21	9,60 ⁴⁸	20,30 ¹⁰²
7	3,08 ⁴⁶	6,51 ⁹⁸	22	10,08 ⁴⁸	21,32 ¹⁰¹
8	3,54 ⁴⁶	7,49 ⁹⁷	23	10,56 ⁴⁸	22,33 ¹⁰²
9	4,00 ⁴⁶	8,46 ⁹⁷	24	11,04 ⁴⁹	23,35 ¹⁰⁴
10	4,46 ⁴⁶	9,43 ⁹⁷	25	11,53 ⁴⁹	24,39 ¹⁰³
11	4,92 ⁴⁶	10,40 ⁹⁸	26	12,02 ⁴⁹	25,42 ¹⁰⁴
12	5,38 ⁴⁶	11,38 ⁹⁷	27	12,51 ⁴⁹	26,46 ¹⁰⁴
13	5,84 ⁴⁶	12,35 ⁹⁷	28	13,00 ⁵⁰	27,50 ¹⁰⁵
14	6,30 ⁴⁷	13,32 ⁹⁹	29	13,50 ⁴⁹	28,55 ¹⁰⁵
15	6,77 ⁴⁷	14,31 ¹⁰⁰	30	13,99 ⁴⁹	29,60 ¹⁰⁵

³⁾ Die Tabelle kann nur bei Verwendung dieses Benzinpräparates benutzt werden. Zur Herstellung von Meßkurven mit selbst dargestellten geeigneten Benzinfraktionen s. ¹⁾.

¹⁾ W. Leithe, diese Ztschr. 47, 734 [1934]; s. a. Chemiker-Ztg. 59, 325 [1935].

²⁾ Sessous, diese Ztschr. 47, 789 [1934]; sowie Bericht der Tagung des Reichsnährstandes und Forschungsdienstes, ebenda 48, 176 [1935].