

Die Aufstellung einer Eichkurve nach dem endgültig festgelegten Arbeitsverfahren erfolgte mit Elektrolyteisen unter Zugabe steigender Kobaltchlorid-Mengen. Sie hat einen gradlinigen Verlauf (Abb. 5).

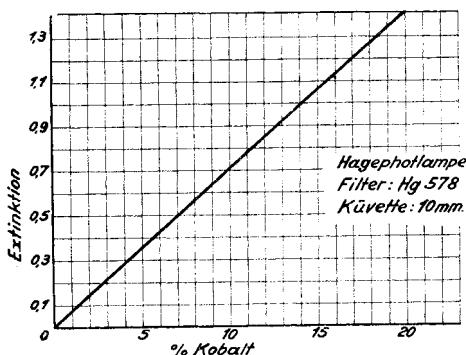


Abb. 5. Eichkurve zur photometrischen Co-Bestimmung nach dem Aceton-Verfahren.

gen⁹) ist bekannt, daß Ni im Gegensatz zu Co mit Ammoniumrhodanid keine Komplexverbindungen bildet, die in organischen Flüssigkeiten unter starker Färbung löslich sind, sondern Doppelsalze, die den Lösungsmitteln nur die Farbe der Ni-Ionen erteilen. Daher schien eine Ausschaltung des Ni-Einflusses durch Kompenstation aussichtsreich.

Eigene Versuche jedoch zeigten, daß die Grütfärbung wäßriger Nickelchlorid-Lösungen, die sich schon durch Zugabe von Ammoniumrhodanid vertieft, bei Zugabe von Aceton eine weitere Änderung erfährt, die zu einer meßbaren Extinktion erhöhung führt. Deshalb ist das Kompensationsverfahren nicht zu empfehlen. Die durch Ni bedingte Extinktion, die gegebenenfalls in Abzug zu bringen ist, wurde zu einem Ni-

⁹ A. Rosenheim u. H. Cohn, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 1113 [1900]; A. Rosenheim u. H. Huldschinsky, ebenda **34**, 2050 [1901].

Tabelle 5. Ergebnisse der photometrischen Co-Bestimmung in Stählen nach dem Aceton-Verfahren.

Nr.	C	Si	Mn	P u. S	Al	Ni	Cr	Mo	W	V	Cu	Co	
												gew. %	photom. %
1	0,3	0,23	0,05	wenig	—	0,16	0,91	0,4	2,72	—	—	0,13	0,12
2	0,33	0,32	0,06	wenig	—	0,13	0,83	0,37	—	—	—	0,10	0,10
3	2,0	1,3	0,4	wenig	—	0,21	28,6	—	—	—	—	0,71	0,68
4	1,61	0,47	0,71	wenig	—	—	13,5	1,15	1,25	—	—	1,15	1,13
5	0,67	0,29	0,32	wenig	—	—	4,0	0,68	19,3	1,5	—	4,52	4,46
6	0,05	0,47	15,9	wenig	0,22	—	—	0,98	—	—	—	8,2	8,16
7	0,03	0,14	0,18	wenig	—	14,8	—	—	10,2	—	—	9,9	10,0
8	0,03	0,16	—	wenig	10,3	18,6	—	—	—	—	4,15	15,1	14,9
9	0,03	0,04	—	wenig	—	8,8	14,0	—	—	4,6	—	22,0	21,8
10	0,05	0,7	0,14	wenig	—	8,6	15,8	—	—	—	3,24	23,3	23,3
11	0,05	0,04	0,2	wenig	—	0,29	—	—	—	1,32	—	38,7	38,4
12	1,13	1,52	0,28	wenig	—	—	27,9	0,22	4,36	—	—	61,0	60,7

VERSAMMLUNGSBERICHTE

KWI. für medizinische Forschung, Heidelberg.

Colloquium am 23. November 1942.

Prof. Dr. A. Neuhaus, Darmstadt: Über „partiell-isomorphe“ Systeme. (Anomale Mischkristalle und orientierte Abscheidung.)

Bereits für das erste Beispiel einer Isomorphie, das von Mitscherlich 1821 bekannt gemacht wurde ($\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{KH}_2\text{AsO}_4$; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$), kann eine Definition von Isomorphie im Sinne strenger Gleichgestaltigkeit nach neueren Ergebnissen nicht aufrecht erhalten werden. Für das, was wir heute mit dem Begriff Isomorphie verbinden, wäre die Bezeichnung Homöomorphie treffender. Vortr. führte dann aus, welche Eigenschaften bei Vorliegen von Isomorphie bei den Partnern eines Mischsystems verwirklicht sein müssen. Zwischen der echten, dreidimensionalen Isomorphie und den Fällen zwei- und eindimensionalen Isomorphie, wie sie in den gesetzmäßigen Verwachsungen und orientierten Abscheidungen aus Natur und Laboratorium in zahlreichen Beispielen bekannt ist, stehen die Systeme sog. „anomaler Mischkristalle“. Fälle dieser pseudo-dreidimensionalen Isomorphie finden sich unter rein anorganischen, gemischt anorganisch-organischen und rein organischen Mischsystemen. An einigen bekannten Beispielen dieser drei Klassen wurde der kristallchemische Aufbau untersucht und weitgehend aufgeklärt¹⁰.

Die allgemeinen Bedingungen für gesetzmäßige Verwachsung und Bildung anomaler Mischkristalle sind 1. metrische und 2. ener-

¹⁰ Vgl. hierzu diese Ztschr. **54**, 527 [1941]. Weitere Literatur ebenso.

Lösungen festgestellt. Sie beträgt unter den vorhandenen Arbeitsbedingungen bei 0,5 g Einwaage und 10-mm-Küvette je 10% Ni nur 0,0014, so daß praktisch überhaupt erst bei Gehalten über 10% Ni darauf Rücksicht genommen zu werden braucht.

Schließlich ergab sich folgende **Arbeitsvorschrift** für die Stahluntersuchung:

0,5 g der Probe — bei Co-Gehalten unter 1% 1 g — löst man in einem bedeckten Becherglas oder Erlenmeyerkolben mit 40 cm³ Salzsäure (1+1), oxydiert mit einer gerade hinreichenden Menge Salpetersäure und dampft ohne Uhrglas bis fast zur Trockne ein. Bei hochgekohlten chrom-haltigen Stählen löst man besser mit 100 cm³ Salzsäure (1+1), kocht auf etwa 40 cm³ ein, oxydiert mit Salpetersäure ohne Überschuss und verdampft bis fast zur Trockne. Nach Zusatz von 20 cm³ Salzsäure (1+1) kocht man gut durch, bis die nitrosen Gase vertrieben sind, spült die Lösung in einen 250- cm³-Meßkolben — bei Gehalten über 20% Co in einen 500-cm³-Meßkolben —, verdünnt auf etwa die Hälfte des Volumens und gibt vorsichtig und unter gutem Schütteln solange kleine Mengen aufgeschlämmtes Zinkoxyd hinzu, bis der Niederschlag eben gerinnt, und die überstehende Lösung klar ist. Dann füllt man zur Marke auf, mischt den Kolbeninhalt durch Schütteln und filtriert unter Verwendung eines dichten Rundfilters in ein trockenes Becherglas, wobei das erste durchlaufende Filtrat zu verwerfen ist. 25 cm³ des Filtrats gibt man in einen trockenen 100-cm³-Meßkolben, fügt 20 cm³ Ammoniumrhodanid (25%) und eine Messerspitze (etwa 0,02 g) Natriumfluorid (p.A.) hinzu und schüttelt den Kolbeninhalt durch. Nun füllt man mit Aceton bis fast zur Marke auf. Die entstehende Mischungswärme beseitigt man durch Einstellen in kaltes Wasser, füllt mit Aceton zur Marke auf und schüttelt die Lösung durch. Man photometriert mit Hilfe des Polaphots im monochromatischen Licht der Hagephottlampe unter Benutzung des Filters Hg 578 gegen Wasser. Der Co-Gehalt ergibt sich aus der Eichkurve oder läßt sich berechnen nach:

$$c = m \cdot 14,2 = \% \text{ Co},$$

bei 0,5 g Einwaage und 250 cm³ Ausgangsvolumen.

Nach diesem Verfahren wurden Stähle verschiedenster Zusammensetzung laufend untersucht. Eine Zusammenstellung einiger Ergebnisse zeigt Tab. 5, wobei die zum Vergleich angeführten gewichtsanalytischen Co-Werte teils mit Hilfe der Nitroso-β-naphthol-Fällung, teils elektrolytisch bestimmt wurden.

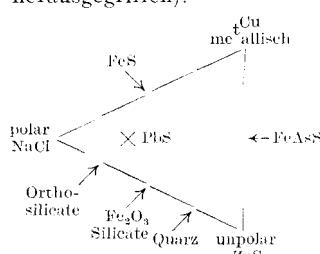
Schließlich sei noch erwähnt, daß sich das Aceton aus den anfallenden aceton-haltigen Lösungen ohne Schwierigkeiten durch zw. malige Destillation fast restlos zurückgewinnen läßt. Es hat dann meistens eine Dichte von 0,812 und kann sofort wieder für die Analyse verwendet werden. Liegt die Dichte wesentlich höher, so ist eine dritte Destillation erforderlich. Keineswegs soll die Dichte 0,820 überschreiten.

Eingeg. 16. November 1942. [A. 57.]

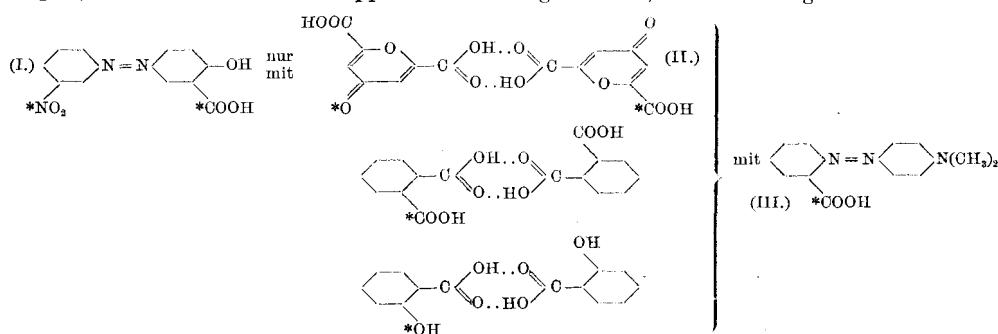
getische. Auf Diamant, der keine Restkräfte besitzt, ist keine Orientierung mehr möglich. Die energetischen, bindungsmäßigen Verhältnisse lassen sich etwa in folgendem Schema zusammenfassen (nur wenige Beispiele seien herausgegriffen).

Zwischen den in diesem Schema für eine Bindungsart als typisch geltenden Vertretern sind Mittlersubstanzen möglich, wie z. B. PbS, das NaBr und FeAsS orientiert abscheiden kann. Eine derartige Verbindung trägt also von den elementaren Komponenten her die Keime solcher Betätigung in sich. Das Verknüpfungselement mit NaBr ist Pb, mit FeAsS aber S. In anderen Fällen ist Bindung über H-Brücken anzunehmen, wie bei CaCO_3 -Hydrochinon.

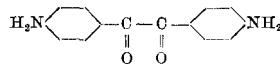
Nach einem Bericht über bekannte Systeme anomaler Mischkristalle, auf die bereits l. c. eingegangen wurde, teilte Vortr. Ergebnisse neuerer Untersuchungen über rein organische Mischsysteme mit. Den ersten Anhaltspunkt über die Möglichkeit von pseudo-dreidimensionaler Isomorphie bieten meist Beziehungen der Mol-Volumina, so ist z. B. VPhthalsäure $\sim \frac{1}{2}$ VMethylat. Als Trägersubstanz hat sich für genauere Untersuchungen über den Aufbau solcher Systeme neben Phthalsäure besonders Mekon-



säure bewährt. Als Gastsubstanzen sind Farbstoffe besonders geeignet, da zahlreiche Eigenschaften des Mischsystems so auf optischem Wege erkannt werden können. Untersuchungen mit Anthrachinon-Abkömmlingen zeigten, daß neben Alizarin 35 Substanzen dieser Klasse zur Bildung anomaler Mischkristalle mit Mekonsäure befähigt sind. Oxy-, Amino- und Methoxy-Verbindungen wurden herangezogen. Die NH_2 -Gruppe ruft stärkere Färbung hervor als die OH -Gruppe. Substanzen mit drei aktiven Gruppen färben am besten, da sie das Optimum der Isosterie ergeben. Die stärkere Färbeleistung der NH_2 -Gruppe ist durch Ammoniumsalzbildung zu verstehen. OH -Gruppen dagegen machen eine H-Brückenbindung wahrscheinlich. Die Moleküle liegen plan aufeinander, so daß eine Ausbildung der besprochenen Beziehungen ermöglicht wird. Bei um 90° verdrehten Ebenen entsprechen gerade 4 Alizarin-Einheiten 3 Mekonsäure-Einheiten. Der Carminsäure, die nur im amorphem Zustand bekannt ist, zwingt Mekonsäure ihre Struktur auf unter Ausbildung anomaler Mischkristalle. Mekonsäure und Phthalsäure lassen sich ferner mit 15 verschiedenen Azo-Farbstoffen (u. a. Prontosil, Tropäolin, Bismarckbraun) anfärben. Aus dem System der Auswahl einzelner Farbstoffe, die nur Salicylsäure, nur Mekonsäure, nur Phthalsäure oder nur je 2 oder alle drei Säuren anfärben, lassen sich Rückschlüsse auf den Mechanismus der Zusammenlagerung der Moleküle ziehen. So läßt sich z. B. Alizarin gelb (I) nur mit Mekonsäure (II) kombinieren, da nur hier entsprechende aktive Gruppierungen zusammen treffen (mit * versehen), Methylrot (III) aber läßt sich mit allen drei Säuren kombinieren, wie die Gegenüberstellung der Formeln zeigt (die Säuren sind als Doppelmoleküle eingezeichnet):



Aussprache: R. Kuhn wies auf die Analogie der Begriffe und damit verbundenen Vorstellungen von Gast und Träger und prosthetischer Gruppe und Träger in Kristallchemie und biologischer Chemie hin. So scheinen Sulfanilsäure und p-Aminobenzoësäure am selben Träger als „Gast“ eintreten zu können. Ferner ist z. B. das 4,4'-Diamino-benzil, das dem in Form seines



Galaktosids als Tibatin bekannten 4,4'-Diamino-diphenylsulfon entspricht, neu dargestellt worden. Dieser Stoff hat sich an Streptobacterium plantarum als ebenso wirksam erwiesen wie das stark hemmende Sulfon. Hier scheint also auch für die biologische Vertretbarkeit die Metrik wichtiger als die chemische Konstitution, da die neue Verbindung schwefel-frei ist. — Lange (Ludwigshafen) wies darauf hin, daß die modernen Katalysatoren in vielen Fällen auch als Mischsysteme zu betrachten sind, in denen das eigentlich katalysierende Agens als „Gast“ in einer Wirtsubstanz untergebracht ist. Der Einbau verschiedener Gastsubstanzen ermöglicht feine Abstufungen in der Wirkung.

Preußische Akademie der Wissenschaften.

Sitzung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse
am 10. Dezember 1942.

Prof. Dr. W. Eitel, Berlin-Dahlem: Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Halloysit und Metahalloysit.

Die Tonminerale der Kaolin-, Montmorillonit- und Halloysitgruppe sind nach den heutigen Anschauungen in ihrer Struktur durch das Auftreten hexagonaler zweidimensionaler $[Si_2O_5]_{\infty}$ -Netze im Verband mit $[Al(OH, O_4)]_{\infty}$ -Netzen gekennzeichnet. Abgesehen von den geringfügigen Symmetrieunterschieden, welche z. B. den Kaolin vom Dickit und Nakrit trennen, bestehen sehr charakteristische Verschiedenheiten im Ordnungsgrad der einzelnen Tonminerale. So hat vor allem der Halloysit und der aus ihm durch partielle Entwässerung bei 50° entstehende Metahalloysit eine so geringe Ordnung in der Ebene (a, b), daß seine Röntgeninterferenzen die Eigenart eines optischen Kreuzgitters (an Stelle eines dreidimensionalen Raumgitters) aufweisen. Diese der klassischen Kristalltheorie nicht entsprechende geringere Symmetrie der Halloysitgruppe steht gewissermaßen in der Mitte zwischen der völligen Unordnung in einem gemengten Gel aus Kieselsäure- und Tonerdehydrat und dem Zustand idealer Ordnung im Gitter des Kaolins. Die elektronenmikroskopische Untersuchung eines sehr reinen angeblichen Halloysits von Lawrence Country, Missouri, der röntgenographisch und nach den Elektronenbeugungsdiagrammen allerdings sich bereits zu Metahalloysit umge-

wandelt erwies, brachte die völlig unerwartete Tatsache, daß die Kristallindividuen im Gegensatz zu den sonst bekannten Tonmineralien nicht tafligen, sondern ausgesprochen leistenförmigen Habitus zeigen. Dies widerspricht in hohem Grade der Anschauung der hexagonalen Netzebenenstruktur, wie sie bisher auch für die Halloysitgruppe als selbstverständlich angenommen worden ist. Man kommt vielmehr zu der Anschauung, daß im Gefüge des Halloysits breite Bänderstrukturen aus nebeneinanderliegenden $[\text{Si}_4\text{O}_{10-10.5}]_{\infty}$ -Einzelketten vorhanden sind, welche die leichte Aufteilbarkeit in die wirklich beobachteten Leisten ermöglichen. Auch bei Pyrophyllit, der nicht zu den eigentlichen Tonmineralien gezählt werden kann, kommt nadlige oder leistenförmige mikroskopische Formenentwicklung vor; in dessen Raumgitter könnten die strukturell-energetische Anisotropie der Richtung der $[\text{Si}_4\text{O}_{10-10.5}]_{\infty}$ -Einzelketten und der Richtung senkrecht dazu — wenn auch ausnahmsweise — beobachteten nadligen Habitus verständlich machen.

Sitzung am 7. Januar 1943.

Prof. Dr. O. Hahn, KWI, für Chemie, Berlin-Dahlem
Über die bei der Spaltung des Urans auftretenden aktiven Edelgase²⁾.

Anfang 1939 veröffentlichten *Hahn* u. *Straßmann* die überraschende Tatsache, daß bei der Bestrahlung des schweren Elements Uran (und auch des Thoriums) mit Neutronen das schwere Element in sehr viel leichtere Elementarbestandteile zerplatzt, von denen zunächst das Barium in Form mehrerer aktiver Atomarten nachgewiesen war. Dieser Befund erregte großes Aufsehen; denn nach dem damaligen Stand der kernphysikalischen Forschung war er absolut

ysikalischen Forschung war er absolut nicht vorauszusehen. Die Versuche wurden sehr schnell in den verschiedensten Laboratorien Europas und Amerikas nachgeprüft und bestätigt.

Wenn das Uran mit der Kernladung 92 in Barium zerfällt, das die Kernladung 56 hat, dann muß gleichzeitig ein Element mit der Kernladung 92 minus 56 = 36, also das Edelgas Krypton, entstehen. In der Tat wurde nicht lange danach auch das Krypton als Spaltprodukt des Urans nachgewiesen. Außerdem wurden aber auch das nächste höhere Edelgas Xenon und das zu-

dieser Aufspaltung zugehörige Strontium als Kerentrümmer aufgefunden. Diese Edelgase sowohl als auch die Erdalkali-Metalle Barium und Strontium waren radioaktiv — sonst wären sie nicht nachweisbar — und wandelten sich durch Emission von β -Strahlen in eine ganze Reihe weiterer aktiver Zerfallsprodukte um. Diese Spaltungsreaktionen stellten sich im weiteren Verlaufe der Untersuchungen als außerordentlich verzwickt heraus, und heute sind nicht weniger als 24 verschiedene Elemente in Form von fast 20 verschiedenen aktiven Isotopen als primäre oder sekundäre Bruchstücke der Uran-Spaltung aufgefunden worden.

Besonders zahlreich unter diesen sind die isotopen Vertreter der schon genannten Edulgase Xenon und Krypton. Ihr Nachweis gelang zunächst indirekt durch die Abscheidung von Umwandlungsprodukten, die aus den mit einem Gasstrom aus der bestrahlten Uran-Lösung ausgetriebenen Edelgasen entstanden waren. So bilden sich aus dem Xenon Isotope Vertreter der Elemente Caesium, Barium und Lanthan, aus dem Krypton entstehen Rubidium, Strontium und Yttrium. Durch Herstellung sehr oberflächenreicher trockener Uran-Präparate, aus denen die Edelgase leicht herausdiffundieren, konnten dann weitere Alkali-Metalle (also Caesium- und Rubidium-Isotope) abgeschieden werden, deren Gesamtlebensdauer nur wenige Minuten beträgt.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde von Dr. Seelmann-Eggebert im KWI für Chemie eine Apparatur entwickelt, die nunmehr auch den unmittelbaren Nachweis der Edelgase selbst erlaubt. Bisher unbekannte Isotope wurden mit dieser Methode aufgefunden.

Die Edelgase Xenon und Krypton entstehen aber nicht nur als primäre Reaktionsteilnehmer der Uran-Spaltung, sondern sie entstehen auch als Zerfallsprodukte anderer Kerentrümmer, nämlich Jod und Brom. Die Halogene Jod und Brom stehen im Periodischen System der Elemente je eine Stelle vor den Edelgasen Xenon und Krypton. Durch β -Zerfall wandeln sich die Halogene also in die Edelgase um. Der Nachweis dieser Bildung wurde von Seelmann-Eggebert und Born dadurch erbracht, daß die Halogene einzeln für sich aus dem bestrahlten Uran abgeschieden wurden, wodurch sich dann die sekundäre Entstehung der aktiven Gase aus ihnen, unbeeinflußt durch die primären Gase, feststellen ließ.

Als bisheriges Ergebnis dieser verschiedenen Abscheidungsarten sind jetzt 6 aktive Xenon- und 6 aktive Krypton-Isotope als direkte oder indirekte Spaltprodukte aus dem Uran nachgewiesen und ihre Umwandlungsgeschwindigkeiten und ihr weiteres Verhalten bekannt. Außerdem müssen noch mindestens 5 weitere aktive Xenon- und Krypton-Isotope entstehen. Ihre Bildung wurde aber bisher nur aus ihren aktiven Zerfallsprodukten sicher gestellt. Offenbar haben sie eine nur sehr kurze Lebensdauer.

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 52, 319 [1939]; 53, 19 [1940] sowie vor allem 54, 249 [1941].