

Verwendung von Radioelementen und stabilen Isotopen für Indikatormethoden in der nichtbiologischen Chemie

Von M. SCHACHT, Hamburg. Aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg

Dieser Beitrag ergänzt die bereits an dieser Stelle erschienenen Fortschrittsberichte zur Anwendung der radioaktiven und stabilen Isotopen nach der Seite der anorganischen, organischen und physikalischen Chemie. Folgende Verwendungen werden geschildert: Aufklärung von Strukturen und Reaktionsmechanismen, Probleme der physikalischen und analytischen Chemie, die Emaniermethode, Grenzflächenforschung, Bodenuntersuchungen.

Die Fülle der heute bekannten künstlich radioaktiver Isotope¹⁾ wird durch Kernreaktionen und besondere Abtrennungsverfahren²⁾ erhalten. Seelmann-Eggebert³⁾ hat auf die Vorteile hingewiesen, die die Verwendung der bei der Uran-Spaltung anfallenden etwa 100 Isotope von etwa 25 verschiedenen Elementen mit sich bringt. Auch hierfür wurden Verfahren zur direkten Herauslösung einzelner Elemente und ein vollständiger Trennungsgang ausgearbeitet⁴⁾.

Man mißt die Konzentration der radioaktiven Indikatoren im Reaktionsprodukt meist mit dem Geigerschen Zählrohr⁵⁾, seltener durch Autoradiographie (Schwärzung der photographischen Platte). Die Messung der stabilen Isotope mit dem Massenspektrographen von Aston oder dem Massenspektrometer von Dempster⁶⁾ kann heute mit wenigen Milligramm Substanz in einigen Stunden durchgeführt werden; ihre Genauigkeit beträgt etwa 1%. Beim Deuterium stellt man besser Messungen der Wärmefähigkeit oder des Brechungsindex an⁷⁾.

Die folgende Zusammenstellung, die durchaus keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann, möge zeigen, einer wie erstaunlich vielseitigen Anwendung die radioaktiven und stabilen Isotope fähig sind. Die Abgrenzung des etwas dehnbaren Begriffs „Indikator“ ist dabei so vorgenommen worden, daß die Arbeiten von Paneth⁸⁾, die zur Entdeckung des BiH_3 und PbH_4 führten, sowie die von O. Hahn⁹⁾ über das Verhalten kleinstter Stoffmengen nicht den Indikatormethoden zugerechnet werden, denn bei ihnen wurden Radioelemente nicht zur Indizierung, sondern zum Ersatz stabiler Elemente benutzt.

Austauschreaktionen, Strukturaufklärung und Reaktionsmechanismen

Die große Bedeutung von Austauschreaktionen¹⁰⁾ liegt in den Aufschlüssen, die sie über die Struktur der Verbindungen und den Reaktionsablauf liefern. Bei quantitativen Schlüssen muß man beim Deuterium beachten, daß es sich in seiner Affinität nicht unerheblich von gewöhnlichem Wasserstoff unterscheidet.

Schon früh wurden Ionen-Austauschreaktionen als Beweis für die Dissoziationstheorie von Arrhenius herangezogen¹¹⁾. Wird Bleichlorid mit einem Bleinitrat, dessen Bleiatome z. T. durch radioaktives ^{210}Pb (RaD) ersetzt sind, in Wasser gelöst und die beiden Salze dann durch Krystallisation getrennt, so hat sich die Radioaktivität gleichmäßig auf beide Salze verteilt. Ersatz des Wassers durch andere dissoziierende Lösungsmittel ändert das Ergebnis nicht. Mischt man jedoch Bleisalze und nichtsalzartige organische Blei-Verbindungen in einem Lösungsmittel, so erfolgt kein Bleiaustausch. Löst man dagegen Pb^{II} - und Pb^{IV} -acetat in Eisessig, nachdem man eins von ihnen mit

^{210}Pb markiert hat, und trennt sie wieder, so folgt das Resultat dieses Versuches nicht mit derselben Evidenz aus der Dissoziationstheorie, aber auch hier zeigt sich eine völlig gleichmäßige Verteilung des Indikators (nicht dagegen zwischen Plumbit und Plumbat), man muß also auf einen ständigen Elektronenaustausch zwischen den frei beweglichen Pb^{II} - und Pb^{IV} -Ionen schließen. Entsprechend verhalten sich die Ionenpaare $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ und $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, wie Versuche mit den künstlich radioaktiven Isotopen ergeben haben. Dagegen verteilt sich das Thallium-Isotop ^{208}Tl (ThC⁺) ungleichmäßig zwischen Tl^+ und Tl^{3+} ¹²⁾. Der Grund liegt für eine Lösung der Chloride in der Bildung von Chlorothallat(III)-Ionen, für eine Nitrat-Lösung in der Bildung von kolloidem $\text{Tl}(\text{OH})_3$ durch Hydrolyse. Durch diese Vorgänge wird ein Teil der Tl^{3+} -Ionen dem Verteilungsgleichgewicht des Indikators entzogen. Entsprechend dieser Vorstellung wird der Indikator andererseits überwiegend an das dreiwertige Tl gebunden, wenn man ihn als einwertiges Ion der Tl^{3+} -Lösung zufügt, dann mit Brom oxydiert und erst darauf mit Tl^+ -Lösung vermischt.

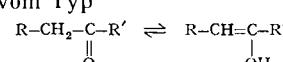
Die Annahme, daß konstitutive Färbung von Substanzen wie z. B. Mennige $\text{Pb}_2^{\text{II}} [\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4]$, in denen ein Element in verschiedenen Wertigkeitsstufen vorliegt, auf einem dauernden Wechsel der verschiedenwertigen Atome beruht, wurde von Zintl und Rauch¹³⁾ widerlegt, indem sie Mennige aus radioaktiv indiziertem zweiwertigem und gewöhnlichem vierwertigem Blei herstellten. Es wurde kein Bleiaustausch beobachtet.

Besonders zahlreich sind die Austauschreaktionen des Wasserstoffs, die durch Verwendung von Deuterium studiert worden sind. Eine ganze Reihe von Verbindungen ersetzt, wenn man sie in „schwerem“ Wasser bzw. anderen, an D angereicherten Lösungsmitteln löst, leicht ihren Wasserstoff ganz oder teilweise durch D. Sie lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1) Verbindungen mit H-Atomen, die in Lösung als Ionen abgespalten werden (Essigsäure tauscht den Carboxylwasserstoff gegen D aus).

2) Verbindungen mit H-Atomen, die heteropolar gebunden sind, aber nicht dissoziieren (alle organischen Substanzen, die an O oder N gebundenen H enthalten).

3) Verbindungen, die aus irgendeinem Grunde (z. B. infolge Keto-Enol-Tautomerie) besonders reaktionsfähigen Wasserstoff enthalten. Die Zahl dieser „aktiven“ H-Atome ist aber nicht etwa stets gleich der Zahl der austauschbaren; z. B. können in einer Verbindung vom Typ



beide H durch D ersetzt werden.

Man nennt D-Atome „auswaschbar“, wenn sie in einer Verbindung an Stellen sitzen, wo sie besonders leicht gegen H-Atome ausgetauscht werden können, also schon beim Auswaschen eines Präparats. Nicht auswaschbares D nennt man „eingebaut“. Dieser Unterschied ist für mit D arbeitende Indikatormethoden wichtig, denn würde man etwa eine Verbindung mit

¹²⁾ V. Majer, Z. phys. Chem. A 179, 51 [1937].
¹³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1739 [1924].

¹⁾ Eine erste Übersicht über Darstellung und Eigenschaften der wichtigsten instabilen Isotope findet sich bei H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie Band II [1942], S. 615f. Vgl. auch diese Ztschr. 61, 278 [1949].

²⁾ Erbacher, diese Ztschr. 54, 485 [1941], 59, 6 [1947].

³⁾ Naturwiss. 33, 40 [1946].

⁴⁾ O. Hahn, Straßmann u. Seelmann-Eggebert, Z. Naturforsch. I, 545 [1946].

⁵⁾ Näheres über den Ausbau dieser Methode: Bothe, Naturwiss. 30, 593 [1942], Riezler, diese Ztschr. 59, 113 [1947].

⁶⁾ Mattauch, diese Ztschr. 59, 37 [1947].

⁷⁾ Einzelheiten bei Harteck, Z. Elektrochem. 44, 3 [1938].

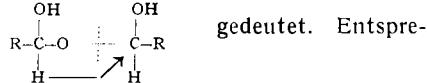
⁸⁾ Diese Ztschr. 35, 549 [1922].

⁹⁾ Z. Krystallogr., Mineral., Petrogr. 87, 387 [1934].

¹⁰⁾ Ausführliche Literatur bei Haissinsky u. Daudel, Bull. soc. chim. France 14, 552 [1947]; vgl. R. Fleischmann, „Anwendung der radioaktiven und stabilen Isotope“, diese Ztschr. 61, 277 [1949] und F. Weygand, „Anwendung der stabilen und radioaktiven Isotope in der Biochemie“, diese Ztschr. 61, 285 [1949].

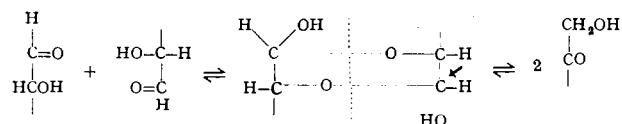
¹¹⁾ Paneth, diese Ztschr. 35, 549 [1922].

übertragen. Am besten werden die Versuchsergebnisse durch das Schema einer Halbacetalsspaltung des intermediär entstehenden Produktes



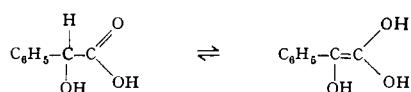
gedeutet. Entspre-

chendes gilt für die innere Cannizzaro-Reaktion des Glyoxals zu Glykolsäure²⁹). Einen ähnlichen Reaktionsmechanismus nehmen dieselben Autoren auch für die Umlagerung von d-Glucose in d-Fructose und d-Mannose an³⁰):



Bis dahin hatte man vermutet, daß die Reaktion über die gemeinsame Enolform verläuft. Dem widerspricht aber, daß in schwerem Wasser kein D eingebaut wird.

Für die Racemisierung von L-Mandelsäure³¹) waren zwei mögliche Erklärungen des Reaktionsverlaufes angegeben worden. McKenzie vermutete einen direkten Zusammenhang zwischen Racemisierung und Keto-Enol-Umlagerung. Es müßten also drei H-Atome durch D substituierbar sein:



Es wurde aber nur ein Austausch von zwei H-Atomen gefunden, einerlei, ob die Versuchsbedingungen so gewählt worden waren, daß Racemisierung eintrat, oder nicht. (Dagegen scheint ein entsprechender Mechanismus für die Racemisierung des d-Phenyl-bromessigsäure-mentylesters zuzutreffen). Der Versuch mit der Mandelsäure stand im Einklang mit einer Auffassung, die auf A. Werner zurückgeht und von F. Hund quantentheoretisch modifiziert wurde. Es erscheint beachtlich, daß hier eine Isotopenindikatormethode eine Folgerung der Quantentheorie zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht hat.

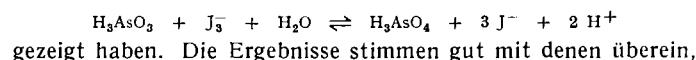
Die Untersuchung von Polymerisationsvorgängen zeigte, daß Formaldehyd dabei kein D einbaut. Bei der Polymerisation von Styrol findet keine Lockerung oder Wanderung von H-Atomen beim Keimbildungs- und beim Wachstumsprozeß statt (vielleicht beim Abbruchsprozess?).

Allgemeine, physikalische und analytische Chemie (ohne Austauschreaktionen)

Folgende Beispiele erscheinen besonders interessant:

Das „Mitreißen“ bei Fällungen ist schon früh mit der radioaktiven Indikatormethode studiert worden³²). Man fand, daß der mitgerissene, mit einem aktiven Isotop markierte Stoff durchaus nicht mit dem Niederschlage isomorph sein muß, daß aber nur dann Mitreißen eintritt, wenn das betreffende Ion mit dem entgegengesetzt geladenen des Niederschlages eine schwerlösliche Verbindung bildet. (Z. B. adsorbiert ein Sulfat in saurer Lösung Blei, aber kein Wismut, in Kalilauge liegen die Verhältnisse umgekehrt). Diese Panethsche Adsorptionsregel gilt allerdings nicht ohne Ausnahmen; sondern muß nach O. Hahn³³) abgeändert werden. Die zur Klärung dieses Problemkreises angestellten Untersuchungen benutzten Radioelemente als „Mikrokörpern“. Sie sind den radioaktiven Indikatormethoden verwandt und besonders interessant, können aber m. E. nur gezwungen zu ihnen gerechnet werden (indem man etwa die ausgesandten α - bzw. β -Teilchen als Indikator für das Radioelement auffaßt).

Radioaktive Isotope ermöglichen eine direkte Messung von Gleichgewichtskonstanten, wie J. N. Wilson und Dickinson³⁴) am Beispiel der Reaktion



²⁹) Z. physik. Chem. A 181, 379 [1938].

³⁰) Ebenda A, 181, 392 [1938].

³¹) H. Erlenmeyer, Schenkel u. Epprecht, Helv. chim. Acta 19, 1053 [1936].

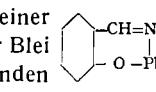
³²) Paneth, diese Ztschr. 35, 549 [1922].

³³) O. Hahn u. Imre, Z. physik. Chem. A 144, 161 [1929].

³⁴) J. Amer. chem. Soc. 59, 1358 [1937].

die man früher aus dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion \rightarrow und die Gegenreaktion \leftarrow , und zwar unter Verhältnissen, die vom Gleichgewichtszustand weit entfernt waren, berechnet hatte.

Daß manche Hydrate ihre letzten Reste Krystallwasser außerordentlich zäh festhalten, zeigten scharf entwässertes Natriumsulfat und -carbonat beim Behandeln mit schwerem Wasser. Im Krystallwasser der so gewonnenen „schweren“ Hydrate war die D-Konzentration wenig, aber einwandfrei feststellbar geringer als im Ausgangswasser.

Sehr genau und relativ einfach läßt sich mit Hilfe der radioaktiven Indikatormethode die Löslichkeit einer besonders schwerlöslichen Verbindung bestimmen. Eine solche Messung wurde schon früh an Bleisulfid und -chromat durchgeführt³⁵). Dabei fällt man mit ^{212}Pb (ThB) indiziertes gelöstes Bleisalz mit H_2S bzw. Chromat und untersucht die Aktivität des Filtrats, aus dem sich dann die Löslichkeit leicht berechnen ließ. Entsprechend wurde (1935) bei der Einführung einer neuen gravimetrischen Bestimmungsmethode für Blei mit Salicylaldoxim die Löslichkeit des ausfallenden  gemessen. Weiter wurde mit Radio-kobalt die Löslichkeit der Co(III)-Salze von α -Nitroso- β -Naphthol und von β -Nitroso- α -Naphthol bestimmt und gefunden, daß das zweite bei der gravimetrischen Co-Bestimmung den Vorzug verdient. Für die Löslichkeit des Co(III)-Hydroxyds fand man viel kleinere Werte als nach anderen Methoden, bei denen vielleicht kolloid in Lösung gegangenes Hydroxyd mitgerissen worden ist. Auch die Löslichkeit des Ammonium-phosphor-molybdates wurde auf entsprechende Weise mit Radiophosphor gemessen.

H_2O_2 reduziert Gold in seinen Lösungen, nicht jedoch Platin, wenn jede Verbindung für sich vorliegt. Die Fällung ist nach der früher herrschenden Ansicht quantitativ. Ein anderes Bild ergab sich jedoch, als Erbacher (1935) das Gold durch Neutronenbestrahlung „aktiviert“ und die Trennung von so indiziertem Gold vom Platin durchführte. Selbst wenn schon kleine Mengen Platin mit dem Gold zusammen ausfielen, blieb immer noch ein Rest aktives Gold in Lösung. Es fiel bei Zugabe von H_2O_2 zunächst die größte Menge Gold ohne Platin, dann wenig Gold mit etwas Platin aus. Eine danach in zwei Fraktionen erfolgende Fällung mit Natriumformiat setzte das Platin frei, wobei der letzte Rest des Goldes manchmal erst im zweiten Anteil ausfiel.

Durch Anwendung der radioaktiven Isotope von Lanthan und Yttrium schuf J. Beydon³⁶) neuerdings ein schnelles Verfahren zur Trennung dieser Elemente über die Kalium- bzw. Thallium(I)-Doppelphosphate. Die Aktivität bildete dabei ein Maß für die Vollständigkeit der Trennung.

B. Goldschmidt und O. Djourkovitch bestimmten Dysprosium in einer Fraktion von Yttererden, indem sie das Gemisch mit langsamen Neutronen bestrahlten und danach die Aktivität des Präparates maßen. Die Zerfallskurve rührte praktisch nur von Dysprosium her, dessen Gehalt in den Erden sich also aus der Aktivität ergab. Dieses Verfahren ist ein Beispiel für eine allgemein anwendbare Methode: Da jedes aktive Isotop seine charakteristische Zerfallskonstante besitzt, kann man durch „Aktivierung“ und Untersuchung der Zerfallskurve den betreffenden Stoff leicht und genau analysieren. Der besondere Vorteil dieser Methode liegt darin, daß das Objekt nicht angegriffen wird (im Gegensatz zur chemischen Analyse). Man kann so, wie O. Hahn als Beispiel anführt, einen wertvollen, jahrtausendealten Goldreifen prüfen, ohne ihn zu beschädigen, und feststellen, ob der vorgeschichtliche Goldschmied ihm Silber zugesetzt hat oder nicht.

Wieland und Mitarbeiter entwickelten mit Radiokupfer ihre Retentionsanalyse³⁷) zur Bestimmung von α -Aminosäuren weiter³⁸). Beim Aufsteigen einer Cu-acetat-Lösung in Filtrierpapier bilden sich auf Flecken von Aminosäuren Cu-Komplexe, die durch Radiographie ausgewertet werden.

Lindner konnte³⁹), als er die chromatographische Analyse auf die Trennung des Radiums vom Barium anwandte

³⁵) Vgl. Fußnote ³²).

³⁶) C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 224, 1715 [1947].

³⁷) Diese Ztschr. 60, 313 [1948].

³⁸) Naturwiss. 36, 280 [1949].

³⁹) Z. physik. Chem. 194, 51 [1944].

(„radiometrische Adsorptionsanalyse“), die Frage klären, ob die Chromatographie (nach *Schwab*) auf einem permutoiden Ionen austausch oder (nach *Siewert* und *Jungnickel*) auf einer doppelten Umsetzung und Bildung eines schwerlöslichen Salzes beruht. Zur zweiten Auffassung steht *Lindners* Befund in Widerspruch, daß die charakteristischen Unterschiede im Adsorptionsverhalten schon bei weit unter dem Löslichkeitsprodukt liegenden Mengen auftraten. Die radiometrische Adsorptionsanalyse selbst wurde von *Lindner* ausgearbeitet, nachdem er sich durch Verwendung der Isotope ^{212}Pb (ThB) und ^{212}Bi (ThC) mit der Blei-Wismut-Trennung vertraut gemacht hatte. Er zeigte ferner, daß dies Verfahren besonders gut für die Trennung der bei der Uranspaltung erhaltenen Isotope der Seltenen Erden geeignet ist. Auf diese Weise konnte auch das instabile Element 61 abgetrennt und zum ersten Male chemisch untersucht werden.

Die Emaniermethode

Diese Methode von *O. Hahn*⁴⁰) benutzt als Indikator Ra- oder Th-Emanation. Im Gegensatz zu allen Isotopenindikatormethoden verläßt der Indikator während der Untersuchung das System. Man kennt aus der Zerfallskonstanten des Radioelements den Betrag an Emanation, die beim Zerfall pro Zeiteinheit entsteht, und definiert als Emaniervermögen oder Emanierfähigkeit das Verhältnis der Emanationsmenge, die aus der Substanz in einer bestimmten Zeit herausdiffundiert, zur Menge der in derselben Zeit insgesamt gebildeten Emanation. Die Messung erfolgt mit den üblichen Methoden, am einfachsten mit einem Elektroskop.

Bei grob krystallisierenden Salzen ist das Emaniervermögen sehr gering, da die Oberfläche des Krystals relativ zur Masse klein ist. Meist ist dann die Emanation bereits zerfallen, bevor sie den Krystall verlassen kann (die Halbwertszeit von ^{222}Rn (RaEm) beträgt 3,8 Tage die von ^{220}Rn (ThEm) 54 sec). Bei Gelen dagegen kann man fast 100% erreichen, eine Tatsache, die *Hahn* für hochemanierende Radiumpräparate ausgenutzt hat. Man erklärt dies durch die Annahme, daß insbesondere bei Gelen eine „innere Oberfläche“ besteht, die von so engen Kapillaren gebildet wird, daß die Emanation ausströmen, aber keine Flüssigkeit eindringen kann. Aber auch bei „aufgelockerten“ Krystallen, bei denen infolge Erhitzung oder irgendwelcher anderen Vorgänge starke Fehlbauerscheinungen eintreten, ist das Emaniervermögen beträchtlich angewachsen. Es zeigte sich, daß ganz allgemein das Emaniervermögen ein Maß für die (äußere plus innere) Oberfläche ist, vorausgesetzt, daß keine Adsorption der Emanation eintreten kann, die die Messungen verändert würde. Insbesondere kann man aus einer Änderung der Emanierfähigkeit auf eine Oberflächenänderung schließen. Z. B. sinkt die (relative) Emanationsabgabe bei Alterung, schneller beim Erhitzen eines Hydroxydgels; durch Altern und durch „Feuerschwund“ wird die Oberfläche stark verkleinert. *Hahn* konnte so auch zeigen, daß bei der Alterung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Gelen keine Krystallisation eintritt, sondern daß das Gel reversibel ist, denn das Emaniervermögen stieg nach Monaten zunächst trockner, dann feuchter Aufbewahrung praktisch wieder auf den alten Wert (90%). $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dagegen ist bei weitem nicht so reversibel. Weiter zeigte *Hahn*, daß, wenn man sehr alte Sole ausflockt, sie ein geringeres Emaniervermögen aufweisen als frische, da wahrscheinlich die Krystallchen größer und regelmäßiger gelagert sind.

Mit dieser ursprünglichen Methode war jedoch eine Bestimmung absoluter Oberflächengrößen nicht möglich; dies gelang *Hahn* erst durch Kombination seines Verfahrens mit einem anderen, das *Paneth*⁴¹) zur Bestimmung der „spezifischen Oberfläche“ entwickelt hatte. Unter spezifischer Oberfläche versteht man die an der Oberfläche von einem Gramm Substanz adsorbierte Menge des Adsorptivs. *Paneth* setzte einer Lösung ein mit einem Ion isotopes, radioaktives Ion als Indikator zu und bestimmte dessen Verteilung zwischen der Oberfläche des zu untersuchenden Salzes und der Lösung. Dabei machte er, da der Austausch sich während der Versuchsdauer von einigen

⁴⁰) Liebigs Ann. Chem. 462, 174 [1928]; Naturwiss. 17, 295 [1929]. Vgl. diese Ztschr. 61, 283 [1949].

⁴¹) Z. Elektrochem. 28, 113 [1922].

Stunden erfahrungsgemäß nur auf die oberste Molekelschicht erstreckt, folgenden Ansatz:

$$\frac{\text{Isotop (Oberfläche)}}{\text{Isotop (Lösung)}} = \frac{\text{Ionen (Oberfläche)}}{\text{Ionen (Lösung)}}$$

Die linke Seite der Gleichung mißt man aus der Abnahme der Aktivität der Lösung, die Zahl der Ionen in der Lösung bestimmt man durch Analyse und erhält so die Zahl der Ionen an der Oberfläche und damit die spezifische Oberfläche. Die so ermittelten Werte stimmen meist gut mit den mikroskopisch bestimmten überein. Nur wenige Verbindungen wie z. B. Bleisulfid eignen sich nicht gut für diese Methode, da sie sehr träge im Austausch der Oberflächenschicht sind. Bei besonders schwerlöslichen Substanzen wie z. B. Bleichromat kann man ein leichtlösliches Salz wie Bleinitrat zufügen, um sicher zu sein, daß nicht alle Ionen an der Oberfläche adsorbiert werden.

Hahn untersuchte nun den Zusammenhang zwischen Emaniervermögen und spezifischer Oberfläche, indem er beides an geeigneten Thorium-Verbindungen, denen er ^{234}Th (Uran X) als Indikator beimischte, maß, und erhielt so eine Eichkurve, die das Emaniervermögen in die spezifische Oberfläche umzurechnen erlaubt. Aus dieser berechnete er (unter $O = P \sqrt{\frac{N}{Ms^2}}$ vereinfachenden Annahmen) die wahre Oberfläche zu (p = spezifische Oberfläche, N = Loschmidt'sche Zahl, M = Molekulargewicht, s = Dichte). Ermittelt man aus den Größen der Röntgenstrukturanalyse die Größe der kleinsten Krystallteilchen und daraus die absolute Oberfläche, so gelangt man zu völlig anderen Werten. Der Grund ist darin zu suchen, daß die Emaniermethode nur die für ein Gas leicht zugänglichen Teile der inneren Oberfläche erfaßt, eine Größe, die für die Praxis, z. B. für die Wirksamkeit von Kontakten, von erheblich größerer Bedeutung ist als die röntgenometrisch bestimmte Oberfläche. Dagegen hängen die Lösungswärmen z. B. von aktiven γ -Aluminiumhydroxyden verschiedener Herstellung⁴²) linear von den durch Röntgenanalyse bestimmten ab und sind keine einfache Funktion der aus der Emaniermethode erhaltenen Oberflächenwerte. (Überhaupt bereitet eine exakte, unter allen Bedingungen mit dem eigentlichen Sinn des Wortes harmonierende Definition der inneren Oberfläche gewisse Schwierigkeiten).

Um genaue Ergebnisse zu erzielen, muß man noch berücksichtigen, daß die Emanation nicht allein durch reine Diffusion, sondern auch durch den beim Zerfall der Muttersubstanz entstehenden Rückstoß in die Poren des Gitters getrieben wird und dort entweicht. Dieser Anteil läßt sich nach *Kurbatow*⁴³) durch gleichzeitige Verwendung von Ra- und Th-Emanation ermitteln.

Durch Anwendung der Emaniermethode ist von *Jagitsch*, *Fricke* und vielen anderen Forschern das Verhalten fester Stoffe, insbesondere beim Altern, beim Erhitzen und bei chemischen Reaktionen studiert worden⁴²). Man kam dabei unter anderem zu folgenden Resultaten:

Bei der Temperatur des beginnenden Platzwechsels (Auflockerungstemperatur, nach *Tammann* 0,52 absolute Schmelztemperatur) steigt die Emanationsabgabe stark an. Sie ist dem Fehlordnungs- bzw. (bei einer dissoziierenden Verbindung) dem Dissoziationsgrad proportional. Als typisches Beispiel für das Verhalten eines festen Stoffes seien die Vorgänge beim Erhitzen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ betrachtet⁴⁴): Zunächst schrumpft der abfiltrierte und erhitzte Niederschlag infolge Wasserabgabe zusammen. Bei 150° steigt das Emaniervermögen infolge Neubildung von $\text{AlO}(\text{OH})$ wieder an, sinkt von 300° an wegen Kornvergrößerung, nimmt zwischen 1080 und 1200° infolge Umwandlung in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ein steiles Maximum an und steigt dann ab 1200° infolge der Molekularbewegung. Verschiedene Präparate von Aluminiumhydroxyden verhalten sich etwas anders, aber ähnlich. Auch ohne Erhitzen verändert sich das Hydroxyd schnell nach der Fällung, besonders wenn diese in der Wärme vorgenommen wurde.

Bariumsalze organischer Säuren emanieren trotz kleiner äußerer Oberfläche überraschend gut⁴⁵), und zwar um so besser,

⁴²) *Fricke*, *Niermann* u. *Feichtner*, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2318. [1937]

⁴³) J. phys. Chem. 45, 851 [1941].

⁴⁴) *Jagitsch*, Z. physik. Chem. A 174, 53 [1935]; weitere Beispiele *Sagortschew*, Z. physik. Chem. A 182, 39 [1938]; *Riehl*, Chemiker-Ztg. 64, 149 [1940].

⁴⁵) *Straßmann*, Z. physik. Chem. B 26, 362 [1934].

je größer die Kettenlänge der Moleküle ist. Der Gitterabstand ist offenbar bei langen Ketten so groß, daß die Emanation schon bei gewöhnlicher Temperatur hindurchdiffundieren kann.

Der Vergleich mit anderen Methoden, auf Phosphore angewandt, lehrte, daß z. B. beim ungeglühten ZnS eine Diffusion durch die zwischenatomaren Räume stattfinden kann. Bei geglühtem, krystallisiertem Zinksulfid tritt dies erst bei 300° ein, bei derselben Temperatur, bei der auch die freie Beweglichkeit der Phosphorogenatome (z. B. Cu) einsetzt.

Mit einem Verfahren, das *Born*⁴⁶) zur Registrierung auch kurzdauernder Änderungen des Emaniervermögens angegeben hat, wurden polymorphe Umwandlungen von Erdalkalikarbonaten beobachtet⁴⁷), die sich durch eine scharfe Spitze der Emaniervermögen-Temperatur-Kurve bemerkbar machen. Während beim CaCO₃ die Umwandlung Aragonit → Calcit beim Abkühlen sich als nicht reversibel erwies, ging die Emanierfähigkeit des BaCO₃, das aus der rhombischen in die hexagonale Form übergegangen war, beim Abkühlen auf derselben Kurve wieder zurück.

Kupfer(I)-sulfid zeigt reversible Strukturänderungen im Fehlbau, die zu einer erhöhten Reaktionsbereitschaft Sauerstoff und Erdalkalioxyden gegenüber in engen Temperaturbereichen führen.

Bei Adsorption von Wasser an aktive (d. h. oberflächenaktive) Oxyde⁴⁸) steigt das Emaniervermögen infolge Auflockerung der Struktur durch das Wasser an, bei der Adsorption von CO₂ dagegen sinkt es, da die Teilchen verbacken.

Entwässert man Hydrate langsam, so lassen sich durch Verfolgen der Emanationsabgabe bei steigender Temperatur die Stufen der Entwässerung (Hydrate mit verminderem Wasser gehalt) genau bestimmen⁴⁹). Dabei tritt sogenannte „Pseudomorphose“ ein, eine Umlagerung in das neue Gitter in Form sehr kleiner Krystallchen, während die äußere Form des Ausgangskrystals erhalten bleibt.

Ba-haltige verdünnte Ra-Lösungen zeigen bei Sulfatzusatz schon vor sichtbarer Niederschlagsbildung ein Absinken der Emanierfähigkeit⁵⁰).

Das Emaniervermögen von Jenaer Glas bleibt in feuchter Luft monatelang ungeändert, während das eines Barium-Glases relativ schnell zunimmt⁵¹). In der Glastechnik hat man die Emaniermethode zur Bestimmung von Glasgrießoberflächen benutzt⁵²). – An Metallen kann man mit ihr allotrope wie auch magnetische Umwandlungen registrieren und die Sinterung gepräster Metallpulver untersuchen⁵³). Es zeigt sich, daß der Temperaturkoeffizient der Emanierfähigkeit umgekehrt proportional ist der charakteristischen Temperatur der *Debyeschen* Theorie der festen Körper.

Beim Erhitzen von Oxydgemischen, von denen viele untersucht worden sind⁵⁴), tritt eine Änderung des Emaniervermögens außer bei Änderungen in den Einzelstoffen insbesondere beim Auftreten der aktiven Zwischenzustände und beim Beginn einer chemischen Reaktion ein, so daß hierdurch eine weitere Methode zum Studium der Reaktionen fester Stoffe gegeben ist. Die Reaktion (bzw., wenn mehrere Reaktionen erfolgen, die zuerst eintretende) beginnt bei der Auflockerungstemperatur eines Bestandteils. Das Emaniervermögen der gebildeten Verbindung kann kleiner oder größer als das des Gemisches sein. Seine zeitliche Änderung wird als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit genommen.

Grenzflächenforschung und Kolloidchemie

Die *Panethsche* Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche (s. o.) bedarf nach *Imre*⁵⁵) einer Korrektur durch Einfügung eines von der Natur des Systems abhängigen Symmetrie- und eines „Aktivierungs“-Faktors in die *Panethsche* Gleichung. Es ist nämlich zu unterscheiden zwischen der wahren

⁴⁶) Z. physik. Chem. A 179, 256 [1937].

⁴⁷) Zimens, Naturwiss. 25, 429 [1937].

⁴⁸) Mumbrauer, Z. physik. Chem. B 36, 20 [1937].

⁴⁹) Lieber, ebenda A 182, 153 [1938].

⁵⁰) Liesberg, ebenda B 47, 269 [1940].

⁵¹) O. Hahn u. Helmut Müller, Glastechn. Ber. 7, 380 [1929].

⁵²) Hecker, ebenda 13, 429 [1935].

⁵³) Seith u. Küpferle, Z. Metallkunde 29, 218 [1937].

⁵⁴) Vgl. z. B. Jagitsch, Z. physik. Chem. B 36, 339 [1937]; Kittel, ebenda A 178, 81 [1936].

⁵⁵) Kolloid-Z. 99, 147 [1942]; ebenda 106, 39 [1944].

Adsorption und der „Austauschadsorption“, die nicht auf einer Anlagerung der Ionen, sondern auf einem Austausch zwischen den Ionen der Lösung und den an der Oberfläche sitzenden Molekellschichten beruht. Nach Versuchen von *Imre* nimmt zwar mit zunehmender Adsorptionskonzentration die Zahl der Stellen, an denen wahre Adsorption, und die der Stellen, an denen Austausch erfolgt, gleichmäßig zu, aber die Geschwindigkeit ist für diese beiden Vorgänge in anderem Maße von der Oberflächengröße abhängig. Durch Messung der Adsorptionsgeschwindigkeit lassen sich beide Anteile bestimmen.

Das *Panethsche* Verfahren läßt sich mit Vorteil zum Studium der Adsorption von Farbstoffen⁵⁶) oder des Vorgangs der Alterung z. B. von Silberbromid⁵⁷) verwenden. Mit Radio-phosphor wurde die Adsorption von Phosphat an Emaille, Knochen und Dentin studiert. Besondere Bedeutung haben radioaktive Untersuchungen an Mischkatalysatoren⁵⁸). Im Gegensatz zu Ergebnissen anderer Verfahren wurde gefunden, daß das Adsorptionsvermögen sich oft schon beim Mischen der Komponenten bei Zimmertemperatur vervielfacht. – Daß die Adsorption an Crocoit-Kristallen (Bleichromat) bevorzugt an den Kanten erfolgt, konnte man an einem Kristall zeigen, der ²¹²Pb (ThB) im Austausch adsorbiert hatte; die Strahlungsintensität war an den Kanten bedeutend größer. – Gut eignet sich die radioaktive Methode auch für die Untersuchung der Adsorption an Metallen⁵⁹), die sich sonst wegen der geringen Menge besonders schwierig gestaltet. Dabei fand *Erbacher*⁶⁰), daß es bei Metallen keine besonders reaktionsfähigen Ecken und Kanten von makroskopischer, wohl aber (zum mindesten beim Platin) solche von atomarer Größe gibt.

Die Oxydation von Kupfer konnte durch Aufbringen einer sehr dünnen Schicht Radiokupfers in ihren Einzelheiten aufgeklärt werden. Sie verläuft entsprechend einer von *Wagner* aufgestellten Oxydationstheorie.

Bei der Prüfung von Gasmasken⁶¹) gestatten radioaktive Indikatoren, z. B. durch Markierung des Schwebstoffes Trikresylphosphat mit Radiophosphor, eine leichte Messung der Güte des Filtereinsatzes. (Prinzipiell ähnlich geht auch eine Methode der chemischen Technologie vor, die die Durchlässigkeit gummiierter Stoffe prüft⁶²). Das Verhältnis der Emanationsmenge, die auf der einen Seite des Stoffes entwickelt wird, zur hindurchtretenden Menge ist ein Maß für die Permeabilität).

Bei der Untersuchung kolloider Lösungen konnte man zeigen, daß der Unterschied zwischen Kolloiden und Krystalloiden noch in einer Verdünnung von 10⁻¹¹ Mol/l existiert. Ist das Kolloid in dieser minimalen Menge radioaktiv, so bleibt die durch eine Membran diffundierte Lösung völlig inaktiv.

Bodenuntersuchungen

Daß Isotopenindikatormethoden mit Vorteil in der Agrikulturchemie Verwendung finden können, zeigten u. a. von *Ballard* und *Dean* angestellte Bodenuntersuchungen mit radio-phosphor-haltigen Phosphatlösungen⁶³). Die Forscher fanden in verschiedenen Böden unterschiedliche Werte für die Adsorption der Lösungen. Die Aufnahme des Radiophosphors ergab sich als abhängig von der Bodenschicht, der das Phosphat beigemischt wurde. Am schlechtesten erfolgt sie aus der obersten Schicht. Aus Sandböden ist die Aufnahme bei weitem am geringsten. Die „Festlegung“ von Phosphaten ist aber nicht nur vom Boden, sondern in ebenso starkem Maße von der Pflanze abhängig.

Nach *Henderson* und *Jones*⁶⁴) bewirkt ein Kaliumchlorid-Zusatz (im Gegensatz zu einer Beigabe von Ammoniumsulfat), daß das radioaktiv indizierte Phosphat tiefer in den Boden eindringt. Entsprechend ergab sich, daß radioaktives Kaliumchlorid nur sehr oberflächlich in den Boden eingewaschen wird.

Eingeg. am 8. September 1948. [A 189]

⁵⁶) Fajans, J. appl. Physics 12, 306 [1941].

⁵⁷) Koithoff u. O'Brien, J. chem. Physics 7, 401 [1939].

⁵⁸) Starke, Z. physik. Chem. B 37, 81 [1937].

⁵⁹) Erbacher, Z. Elektrochem. 44, 594 [1938].

⁶⁰) Z. Elektrochem. 53, 54 [1949].

⁶¹) Born u. Zimmer, Naturwiss. 28, 447 [1940].

⁶²) Bardeen, Zimbrath, u. Shockley, J. Chem. Physics 14, 714 [1946].

⁶³) Soil Sci. 52, 173 [1941]; Physic. Rev. 59, 467 [1941]; J. appl. Physics 11, 366 [1940].

⁶⁴) Soil Sci. 51, 283 [1941].