

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 Abtrennungsvorgänge²⁾ 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 Wärmeleitfähigkeit 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 BiH₃ und PbH₄ führten, sowie die von O. Hahn⁹⁾ über das Verhalten kleinster 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 ²¹⁰Pb (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

²¹⁰Pb 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 Hg₂²⁺/Hg²⁺ und Fe²⁺/Fe³⁺, wie Versuche mit den künstlich radioaktiven Isotopen ergeben haben. Dagegen verteilt sich das Thallium-Isotop ²⁰⁸Tl (ThC'') ungleichmäßig zwischen Tl⁺ und Tl³⁺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 Tl(OH)₃ durch Hydrolyse. Durch diese Vorgänge wird ein Teil der Tl³⁺-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 Tl³⁺-Lösung zufügt, dann mit Brom oxydiert und erst darauf mit Tl⁺-Lösung vermischt.

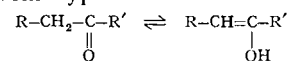
Die Annahme, daß konstitutive Färbung von Substanzen wie z. B. Mennige Pb₃^{II} [Pb^{IV}O₄], in denen ein Element in verschiedenen Wertigkeitsstufen vorliegt, auf einem dauernden Wechsel der verschiedenwertigen Atome beruht, wurde von Zintl und Rauch¹³⁾ widerlegt, indem sie Mennige aus radioaktiv indiziertem 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

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. 1, 545 [1946].

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

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

⁷⁾ Einzelheiten bei Harbeck, 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].

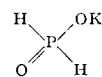
¹¹⁾ Paneth, diese Ztschr. 35, 549 [1922].

¹²⁾ V. Majer, Z. phys. Chem. A 179, 51 [1937].

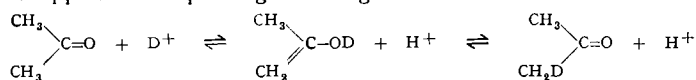
¹³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1739 [1924].

auswaschbarem D einem Tier zum Studium seines Stoffwechsels zuführen, so würde es sich durch Austausch auf alle Körperflüssigkeiten verteilen und zu keinen bzw. falschen Versuchsergebnissen führen.

Aus diesen Gesetzmäßigkeiten lassen sich nun bei manchen Verbindungen Rückschlüsse auf ihre Struktur ziehen. Daß z. B. KH_2PO_2 seinen Wasserstoff in schwerem Wasser nicht ersetzt, beweist die Strukturformel

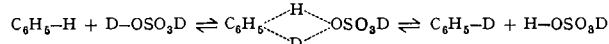


Da Mono- und Dimethylamin nur zwei bzw. ein H-Atom austauschen, kann die tautomere Form $\text{CH}_2=\text{NH}_3$ bzw. $\text{CH}_2=\text{NH}_2\text{-CH}_3$ höchstens für wenige Molekeln in Frage kommen, denn sonst müßten die drei bzw. zwei an N gebundenen H-Atome durch D ersetzt werden können. Von den genannten Gesetzmäßigkeiten, an deren Richtigkeit die große Zahl der Verbindungen, für die sie sich als gültig erwiesen haben, keinen Zweifel erlaubt, stellen sich nun gelegentlich interessante scheinbare Abweichungen ein. Werden mehr H-Atome, als erwartet ausgetauscht, so muß man auf die Existenz einer tautomeren Form schließen, so z. B. beim Dimethylglyoxim, dessen acht H-Atome sämtlich mit D den Platz wechseln. – Daß beim Aceton in saurer, nicht aber in neutraler Lösung Austausch erfolgt, kann man nicht wie für die alkalische Lösung durch eine Enolform erklären, denn die erhöhte H-Ionenkonzentration würde ja das Gleichgewicht noch mehr als in neutraler Lösung in Richtung zur Ketoform verschieben. Man nimmt die Anlagerung eines D-Atoms an die Carbonyl-Gruppe und Abspaltung eines C-gebundenen Protons an:



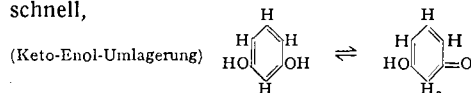
Dies kann sich natürlich mit allen anderen H-Atomen wiederholen.

Auch bei tage- oder wochenlangem Stehen, durch Einwirkung von homogenen oder heterogenen Katalysatoren, Sensibilisierung mit UV-Licht usw. ist es oft möglich, H-Atome, die nicht leicht ausgetauscht werden, durch D des schweren Wassers oder anderer „schwerer“ Verbindungen zu ersetzen. Dabei wird das D in die Verbindungen „eingebaut“. So kann man z. B. im Benzol außer auf manch andere Weise alle H-Atome durch D ersetzen, wenn man mit 90proz. D_2SO_4 behandelt:

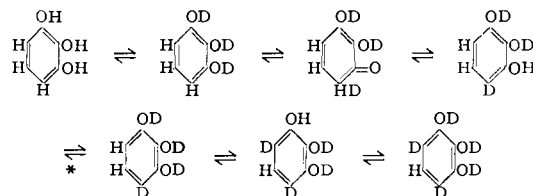


Ein derartiger Einbau von D verläuft oft für die einzelnen H-Atome einer Molekel mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten und erlaubt dadurch ebenfalls Rückschlüsse auf die Struktur.

Z. B. tauscht Resorcin¹⁴⁾ seine beiden Hydroxylwasserstoff-Atome fast augenblicklich aus, zwei benachbarte meßbar schnell,



das zum Hydroxyl in m-Stellung stehende überhaupt nicht und das letzte nur sehr langsam. Resorcin besitzt also drei relativ starre Doppelbindungen, ganz anders als das Hydrochinon, dessen Kernwasserstoff-Atome alle gleich schnell reagieren. Hieraus folgt, daß von den hydroxyltragenden C-Atomen keine Doppelbindungen ausgehen und daher auch keine Ketisierung erfolgen kann. Man muß daher eine chinon-ähnliche Struktur annehmen. Beim Phloroglucin¹⁵⁾ werden alle Kernwasserstoffatome durch Ketisierung gleich schnell ersetzt, beim Pyrogallol dagegen mit Geschwindigkeitsunterschieden, die sich nach Münzberg erklären lassen:



Das letzte H-Atom wird nur träge und wahrscheinlich direkt am Kern substituiert.

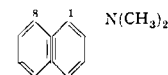
Es tritt also an der durch * bezeichneten Stelle ein „Umkappen“ der Doppelbindungen ein; die mittlere Verweilzeit der

¹⁴⁾ Münzberg, Z. physik. Chem. B 33, 39 [1936].
¹⁵⁾ Derselbe, ebenda 33, 23 [1936].

Molekel bis zum nächsten Umklappen berechnet sich aus den Austauschgeschwindigkeiten zu 16 Tagen (bei 50°).

Bei bestimmten Verbindungen, wie beim N-Methylpyrrol und beim Indol, ändert sich die Zahl der austauschbaren H-Atome mit zunehmender H-Ionenkonzentration ziemlich plötzlich. Hier nimmt man Salzbildung der organischen Base und tautomere Umwandlung an.

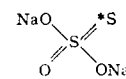
Auch Hinweise auf räumliche Beziehungen lassen sich erhalten:



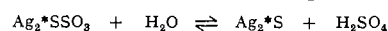
tauscht in 65 h zwei Kern-H-Atome aus, dagegen erfolgt in derselben Zeit an seinem 8-Chlor- oder 8-Nitro-Derivat kein Ersatz. Hier muß der Substituent aus sterischen Gründen den Austausch verhindern.

Bei Verwendung des stabilen Sauerstoffisotops ¹⁸O zeigt sich, daß ein Austausch von O-Ionen zwischen Wasser und sauerstoffhaltigen Anionen nur dann stattfindet, wenn diese entweder mit Wasser reversibel reagieren (Silicat, Borat, Chromat usw.) oder chemisch zersetzt werden (u. U. Nitrat und Chlorat in saurer Lösung). Ein scheinbar spontaner O-Austausch zwischen SO_4^{2-} und H_2O , besonders in alkalischer Lösung, ist auf die katalytische Wirkung des durch Alkali angegriffenen Glases zurückzuführen, er unterbleibt in Silbergefäßen¹⁶⁾. Der Sauerstoff der Gruppen OH und COOH wird in den meisten Fällen nicht leicht ersetzt (Ausnahmen z. B.: Chloressigsäure, Aminosäuren in saurer Lösung), wohl aber der der CO-Gruppe, insbesondere bei Aldehyden, bei Aceton nur in alkalischer Lösung. Auch bei Zuckern wird nur der Carbonylsauerstoff ausgetauscht.

Durch Verwendung von radioaktivem Schwefel als Indikator fand man u. a., daß Schwefelwasserstoff und seine Ionen HS^- und S^{2-} in wäßriger Lösung mit Thioglykol, Thioharnstoff und Cystein keinen S austauschen. Setzt man aktiven Schwefel (*S) mit inaktivem Na_2SO_3 zum Thiosulfat um, so kann man die Strukturformel:

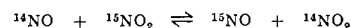


prüfen. Die beiden S-Atome müssen, wenn diese Auffassung zutrifft, nicht gegeneinander austauschbar sein, und es muß beim Ansäuern der ausfallende Schwefel radioaktiv, das entweichende SO_2 inaktiv sein. Der Versuch bestätigte dies, abgesehen von einer geringen Aktivität des SO_2 , die durch eine Umsetzung über Polythionsäuren erklärt wurde. Dies Experiment wird gestützt durch die Hydrolyse des Silberthiosulfats gemäß:



dabei wird die Aktivität wieder nur im Niederschlag gefunden.

Durch Geschwindigkeitsmessungen stellte man fest, daß die Reaktion

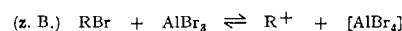


in der Gasphase über N_2O_3 als Zwischenprodukt verläuft. Daraus geht hervor, daß in diesem eine O-Brücke zwischen den N-Atomen besteht. Aus dem Austausch zwischen NO und festem N_2O_3 kann man schließen, daß das N_2O_3 instabil und nur im Gleichgewicht mit seinen Komponenten beständig ist.

Benutzt man die aktiven Isotope der Halogene, so kann man in folgenden Fällen einen schnellen Halogenaustausch in wäßriger Lösung bzw. Aufschlammung feststellen:

Zwischen Halogeniden verschiedener Wertigkeitsstufen desselben Elements: Brom/Bromid, Jod/Jodid, Chlor/Chlorid (vermutlich über Trihalogen-Gleichgewichte), Jod/AgJ, Brom/AgBr (mit altem AgBr langsamer, mit geschmolzenem garnicht). In nichtwäßriger Lösung, meist CCl_4 , tauschen schnell aus: PBr_3 /Brom, PCl_3 /Chlor, PCl_5 /Chlor, SnBr_2 /Brom, AsBr_3 /Brom, SbBr_3 /Brom.

Die Bromide von Al, Sn und Sb (die beiden letzten langsamer) und eine Reihe anderer anorganischer Bromide tauschen ihr *Brom mit den meisten organischen Bromiden aus, und zwar hängt die Leichtigkeit des Austausches infolge der Reaktion



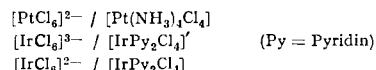
von der Bildungsenergie des Komplexes und dem Ionisierungspotential des organischen Radikals R ab. Bei den Alkyljodiden gibt Propyljodid das Jod langsamer ab als Äthyljodid wegen seines größeren Molekulargewichtes, Isopropyljodid noch langsamer, da die sterische Hinderung größer ist. – Beim Chlor-Austausch zwischen tert.-Butylchlorid und Chlor-Ionen ist die

¹⁶⁾ Winter, Carlton u. Briscoe, J. chem. Soc. 1940, 131.

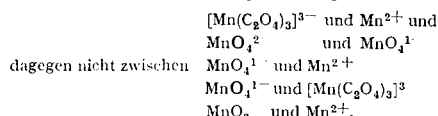
Geschwindigkeitskonstante die gleiche wie für die Hydrolyse¹⁷⁾, da für beide Vorgänge das Gleichgewicht $\text{RCl} \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{Cl}^-$ geschwindigkeitsbestimmend ist.

Beim Vermischen einer alkoholischen, inaktiven und einer wäßrigen, radioaktiv indizierten Lösung desselben Halogenids beobachteten *Breshneva* und Mitarbeiter¹⁸⁾ einen Solvataustausch der Ionen. Dieser verläuft jedoch erst nach zwei-stündigem Kochen vollständig.

Die Zentralionen von Komplexsalzen verhalten sich hinsichtlich ihrer Austauschbarkeit verschieden. Man hat die Zentralionen der folgenden Salze durch Beschuß mit langsamen Neutronen „aktiviert“, also zum Teil in ihre aktiven Isotope übergeführt. Dabei zeigte sich, daß wohl Glykokoll-Kupfer mit Kupfer-Ionen, dagegen die folgenden Komplexe paarweise nicht austauschen:



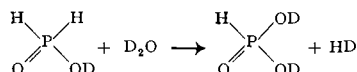
Radioaktiv indiziertes Magnesium tauscht mit Chlorophyll nicht aus, dagegen Mangan-acetylacetonat und Mangan-benzoylacetonat mit Mangan-Ionen. Weitere Untersuchungen von *Polissar*¹⁹⁾ u. a. mit Radiomangan als Indikator zeigten, daß sofortiger und vollständiger Mangan-Austausch erfolgt zwischen:



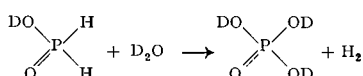
Man kann daraus schließen, welche Gleichgewichtszustände zwischen den verschiedenen Wertigkeitsstufen möglich sind und welche nicht. Derartige Untersuchungen zeigten, dass (von Ausnahmen abgesehen) bei überwiegend ionogenen Bedingungen die Zentralatome ausgetauscht werden.

Wichtige Aufschlüsse ergeben sich oft für den Ablauf chemischer Reaktionen, besonders wenn es sich um die Entscheidung zwischen zwei möglichen Reaktionsmechanismen handelt, wie folgende Beispiele zeigen mögen.

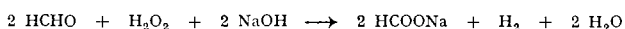
Zunächst ein anorganisches Beispiel: Hypophosphit zerfällt in wäßriger Lösung am Cu-Katalysator in Phosphit und Wasserstoff. Durch Verwendung von D_2O konnten *Franke* und *Mönch*²⁰⁾ den D-Gehalt des entstehenden H bestimmen und fanden, daß er mit einer früher aufgestellten Oxydationstheorie nicht in Einklang zu bringen war. Vielmehr trifft das von *Wieland* und *Wingler* vorgeschlagene Dehydrierungsschema



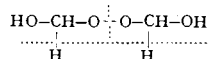
zu etwa $\frac{2}{3}$ zu, und zu etwa $\frac{1}{3}$ erfolgt die Reaktion:



Besondere Dienste haben aber speziell D und ^{18}O in der organischen Chemie bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen geleistet. So z. B. bei der Frage, woher bei der Reaktion



der entwickelte Wasserstoff stammt. Als Zwischenprodukt nimmt man Dioxymethylperoxyd an, das dann gemäß



oder auf andere Weise zerfällt. Arbeitet man in schwerem Wasser, so wird sicher der H des H_2O_2 und damit der der OH-Gruppen des Zwischenproduktes schnell durch D ersetzt, nicht jedoch der an C gebundene Wasserstoff. Das entwickelte H_2 -Gas war aber vollkommen „leicht“; dadurch wird man zu der Annahme des obigen Zerfalls gezwungen.

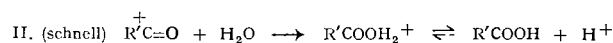
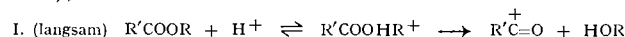
Interessant ist die Entscheidung, wieviel Wasserstoff der bei der Gärung entstehende Alkohol dem Wasser entnimmt. In schwerem Wasser wird nicht nur der Hydroxyl-Wasserstoff durch D ersetzt, sondern die Zwischenprodukte nehmen bereits durch Enolisierung D-Atome auf, die dann im Verlaufe der weiteren Prozesse im Bereich des betreffenden C-Atoms eingebaut

werden. *Reitz*²¹⁾ bestimmte den gesamten D-Gehalt des Alkohols an dessen Verbrennungswasser. Andererseits führte er den Alkohol in Natriumacetat über, das also nur noch Wasserstoff aus der Methyl-Gruppe enthielt, und untersuchte dessen Verbrennungswasser. Er extrapolierte seine Ergebnisse auf eine Ausgangslösung von Zucker in reinem D_2O und erhielt $\text{CH}_2\text{D}-\text{CD}_2\text{OD}$ als Formel des Gärungsalkohols. Zwei H-Atome der Methyl-Gruppe entstammen also immer dem Zucker.

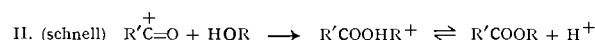
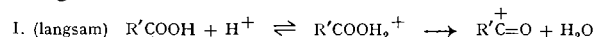
Bei der Elektrolyse von Essigsäure (*Kolbesche Äthan-Synthese*) erfolgt in kurzer Zeit kein Austausch des Methylwasserstoffs mit D_2O , das entstehende Äthan bezieht seinen H nur aus der Methyl-Gruppe²²⁾. Als Zwischenprodukt nimmt man Diacetylperoxyd an, das dann zerfällt, jedoch nicht in die freien Radikale; denn ein Versuch über die ganz entsprechend verlaufende thermische Zersetzung von Dibenzoylperoxyd in D_2 -Atmosphäre zeigt, daß das entstehende Diphenyl kein D aufgenommen hat. Entsprechendes gilt für die Propionsäure, bei deren Elektrolyse sich Äthylen und Wasserstoff bildet. Geht man von den Säuren $\text{CD}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ bzw. $\text{CH}_3-\text{CD}_2-\text{COOD}$ aus, so erhält man in beiden Fällen $\text{CD}_2=\text{CH}_2$, so daß kein Austausch mit Wasser stattgefunden haben kann. Anders liegt der Fall bei der Buttersäure. Bei ihrer Elektrolyse entstehen Propylen und H_2 , daneben auch Propan; der α -ständige Wasserstoff wird dabei mit dem Wasser ausgetauscht.

Bei der Oxydation von Propionsäure, die ein Radiokohlenstoffatom in der Carboxyl-Gruppe enthält, mit Chromschwefelsäure findet sich die gesamte Aktivität im CO_2 wieder, das also durch Abspaltung der CO-Gruppe entstanden ist.

Polanyi und *Szabo*²³⁾ verseiften Amylacetat mit Wasser, das mit H_2^{18}O angereichert war. Es zeigte sich, daß alles ^{18}O in die Säure überging, daß also die Bindung zwischen dem Carboxylsauerstoff und dem Acyl-Rest gelöst wird. Versuche über die alkalische Verseifung von Trimethylphosphat führten zu demselben Ergebnis²⁴⁾. Auch bei der Säurehydrolyse z. B. von Bernsteinsäure-Methylester in H_2^{18}O geht das Isotop in die Säure²⁵⁾; man nimmt deshalb an:



Ersetzt man sinngemäß R durch H und H_2O durch HOR, so ergibt sich der Mechanismus für die säurekatalysierte Veresterung:



So fand man bei der säurekatalysierten Veresterung von Benzoesäure mit $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$, daß das entstehende Wasser nur gewöhnlichen Sauerstoff enthielt²⁶⁾.

Für die Hydrolyse von Lactonen²⁷⁾ wurden widersprechende Deutungen entwickelt. Für β -Oxybutyrolacton, an dem die Frage von *Olson* und *Hyde* entschieden wurde, nahm *Rørdam* eine Spaltung nach:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CO} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$$

an. Wird die Hydrolyse in H_2^{18}O vorgenommen, so müßte demnach das schwere O-Atom am β -ständigen C der entstehenden Säure angetroffen werden. *Olson* und *Miller* folgerten jedoch aus Messungen von kinetischen Daten und der optischen Aktivität, daß man, je nachdem, ob saures, neutrales oder alkalisches Medium vorliegt, verschiedene Reaktionsmechanismen annehmen muß. Der Versuch bestätigte diese Auffassung; danach wird das ^{18}O -Atom je nach den Umständen in der Oxy- oder in der Carboxyl-Gruppe wiedergefunden.

Das Studium der *Cannizzaroschen* Reaktion von Benzaldehyd und Formaldehyd durch *Fredenhagen* und *Bonhoeffer*²⁸⁾ hat gezeigt, daß der entstehende Alkohol aus D_2O , von der OH-Gruppe abgesehen, kein D aufnimmt. Der Aldehyd-Wasserstoff wird also direkt und nicht durch Vermittlung des Lösungsmittels

¹⁷⁾ *Leifer*, J. chem. Physics 8, 301 [1940].

¹⁸⁾ *Acta physicochim. URSS* 6, 473 [1937].

¹⁹⁾ *J. Amer. chem. Soc.* 58, 1372 [1936].

²⁰⁾ *Liebigs Ann. Chem.* 550, 1 [1941].

²¹⁾ *Z. physik. Chem. A* 175, 257 [1936].

²²⁾ *Hölemann* u. *Clusius*, Z. physik. Chem. B 35, 261 [1937]; *Ber. dtsch. chem. Ges.* 70, 819 [1937].

²³⁾ *Trans. Faraday Soc.* 30, 508 [1934].

²⁴⁾ *Herbert* u. *Blumenthal*, *Nature* [London] 144, 248 [1939].

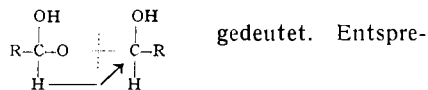
²⁵⁾ *Datta*, *Day* u. *C. K. Ingold*, J. chem. Soc. 1939, 838.

²⁶⁾ *Roberts* u. *Urey*, J. Amer. chem. Soc. 60, 2391 [1938].

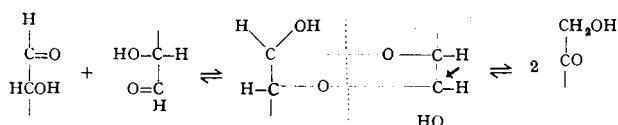
²⁷⁾ *Olson* u. *Hyde*, ebenda 63, 2459 [1941].

²⁸⁾ *Naturwiss.* 25, 459 [1937].

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

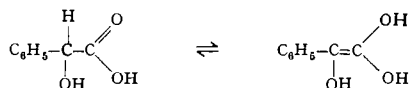


chendes gilt für die innere *Cannizzaro*sche Reaktion des Glyoxals zu Glykolsäure²⁹). Einen ähnlichen Reaktionsmechanismus nehmen dieselben Autoren auch für die Umlagerung von d-Glucose in d-Fructose und d-Mannose an³⁰):



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-menthylesters 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.

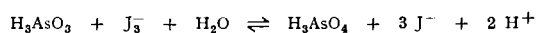
Die Untersuchung von Polymerisationsvorgängen zeigte, daß Formaldehyd dabei kein D einbaut. Bei der Polymerisation von Styrol findet keine Lockerung oder Wanderung von H-Atomen beim Keimbildungs- und beim Wachstumsprozeß statt (vielleicht beim Abbruchprozeß?).

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 Niederschlag 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 *Paneth*sche Adsorptionsregel gilt allerdings nicht ohne Ausnahmen, sondern muß nach *O. Hahn*³³) abgeändert werden. Die zur Klärung dieses Problemkreises angestellten Untersuchungen benutzten Radioelemente als „Mikrokomponenten“. 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 *Dickinson*³⁴) am Beispiel der Reaktion



gezeigt haben. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen überein,

die man früher aus dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion \rightarrow und die Gegenreaktion \leftarrow , und zwar unter Verhältnissen, die vom Gleichgewichtszustande 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 ein mit ²¹²Pb (ThB) indiziertes gelöstes Bleisalz mit H₂S 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 Salicylaloxim 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-molybdats wurde auf entsprechende Weise mit Radiophosphor gemessen.

H₂O₂ 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 „aktivierte“ 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 H₂O₂ 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. Beydon*³⁶) neuerdings ein schnelles Verfahren zur Trennung dieser Elemente über die Kalium- bzw. Thallium(I)-Doppelposphate. Die Aktivität bildete dabei ein Maß für die Vollständigkeit der Trennung.

B. Goldschmidt und *O. Djurkovitch* 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. Dies 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, jahrtausendalten 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

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].

³⁵) Vgl. Fußnote 32).

³⁶) C. R. hebdom. 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 Ionenaustausch 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. Hahn⁴⁰⁾ 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 Krystalls 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 verändern 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 trockener, 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 Kryställchen 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 Paneth⁴¹⁾ 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

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 vereinfachenden Annahmen) die wahre Oberfläche zu
$$O = p \sqrt[3]{\frac{N}{M \cdot s}}$$
 (p = spezifische Oberfläche, N = Loschmidtsche 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 harmonisierende 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 Kurbatov⁴³⁾ 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,

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

⁴¹⁾ Z. Elektrochem. 28, 113 [1922].

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

⁴³⁾ J. physik. 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 Molekeln 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 gegläutem, 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 Erdalkalicarbonaten beobachtet⁴⁷⁾, die sich durch eine scharfe Spitze der Emaniervermögen-Temperatur-Kurve bemerkbar machten. 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 vermindertem Wassergehalt) genau bestimmen⁴⁹⁾. Dabei tritt sogenannte „Pseudomorphose“ ein, eine Umlagerung in das neue Gitter in Form sehr kleiner Kryställchen, während die äußere Form des Ausgangskrystalls 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 gepreßter 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

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 Molekelschichten 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 Radiophosphor 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-Krystallen (Bleichromat) bevorzugt an den Kanten erfolgt, konnte man an einem Krystall 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 Schwebstoffs Trikresylphosphat mit Radiophosphor, eine leichte Messung der Güte des Filtereinsatzes. (Prinzipiell ähnlich geht auch eine Methode der chemischen Technologie vor, die die Durchlässigkeit gummierter 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 radiophosphor-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]

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

⁴⁷⁾ Zimms, Naturwiss. 25, 429 [1937].

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

⁴⁹⁾ Lieber, ebenda A 182, 153 [1938].

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

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

⁵²⁾ Heckler, ebenda 13, 429 [1935].

⁵³⁾ Seith u. Küpfert, 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].

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

⁵⁷⁾ Kolthoff 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, Brattain 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].