

Otto Hahn: Die Anwendung radioaktiver Methoden in der Chemie.

[Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf Veranlassung der Deutschen Chemischen Gesellschaft auf der 93. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Hannover am 20. September 1934; eingegangen am 17. Oktober 1934.]

A. Einteilung des Gebiets der „angewandten Radiochemie“

Die radioaktiven Elemente und Atomarten werden erkannt und untersucht mit Hilfe der von ihnen ausgesandten Strahlen. Je unbeständiger eine Substanz, je mehr Strahlen-Teilchen in der Zeit-Einheit emittiert werden, desto leichter ist ihre Nachweisbarkeit, desto geringer die Gewichtsmenge, die sich mit Hilfe der Strahlen bestimmen läßt.

Im Periodischen System sind die Stellen von Thallium (Ordnungszahl 81) bis zum letzten Element Uran (Ordnungszahl 92), mit Ausnahme der noch unbekannt Elemente 85 und 87, entweder ausschließlich oder wenigstens teilweise mit radioaktiven Atomarten besetzt. Fast an jeder Stelle finden sich solche, die vermöge ihrer Instabilität und damit hohen Radioaktivität in Gewichtsmengen nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden können, die weit jenseits der üblichen chemischen Nachweisbarkeit liegen.

Mit der in der jüngsten Zeit im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem, durchgeführten Reindarstellung größerer Mengen des Elements 91, Protactinium¹⁾, hat die Chemie der natürlichen radioaktiven Elemente und Atomarten einen gewissen Abschluß erreicht. Die Verwendung der radioaktiven Atomarten für Fragen der allgemeinen Chemie, begründet auf ihrer leichten Nachweisbarkeit in praktisch gewichtsloser Menge, ist dagegen ein Arbeitsfeld, das in voller Entwicklung ist und anfängt, sich auf immer neue Gebiete auszudehnen. Über einiges aus diesen neuen Verwendungsbereichen soll hier berichtet werden.

Aus Zweckmäßigkeit-Gründen habe ich vor einiger Zeit eine Unterteilung des Gebietes der „angewandten Radiochemie“ in drei Hauptgruppen vorgenommen²⁾: Die erste Gruppe umfaßt Vorgänge, deren Studium durch die leichte Nachweisbarkeit radioaktiver Atomarten ermöglicht wird. Solche Vorgänge können sich im festen, flüssigen oder gasförmigen Zustande abspielen. Die zweite Gruppe gründet sich darauf, daß eine Reihe gewöhnlicher Elemente hochaktive radioaktive Isotope besitzt. Sie gestattet das Studium der Eigenschaften dieser Elemente bis hinab zu Konzentrationen, die mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln der Chemie nicht mehr durchführbar sind (spezielle Indicatoren-Methode von v. Hevesy und Paneth). Die dritte Gruppe verwendet die in minimalster Konzentration leicht nachweisbaren radioaktiven Edelgase (Emanationen) zum Studium der Struktur und Struktur-Änderung oberflächen-reicher und oberflächen-ärmer Substanzen, in denen eine solche Emanation gebildet wird (Emaniermethode).

Die zweite der genannten Gruppen, die eigentliche Indicatoren-Methode, wurde bekanntlich von den HHrn. v. Hevesy und Paneth mit großem Erfolge zur Anwendung gebracht; sie wurde auf dem Gebiete

¹⁾ G. Graue u. H. Käding, Naturwiss. **22**, 386 [1934]; Angew. Chem. **47**, 650 [1934].

²⁾ O. Hahn, Ztschr. Elektrochem. **38**, 511 [1932].

der analytischen Chemie von Ehrenberg erheblich erweitert und hat zu interessanten Ergebnissen geführt. Ich selbst möchte mich heute auf die Gruppe 1 und Gruppe 3 beschränken, weil es sich dabei im wesentlichen um neuere Arbeiten handelt, die der Allgemeinheit wohl noch weniger bekannt sind.

B. Abscheidung kleiner Substanzmengen mit krystallisierenden Salzen.

Ein typisches Verwendungsgebiet radioaktiver Stoffe ist das Studium der Abscheidung kleinster Substanzmengen bei der gleichzeitigen Abscheidung makroskopischer Niederschläge aus Lösungen. Für den analytisch und präparativ arbeitenden Chemiker ist es wichtig, zu wissen, welche Ursachen den mit dem Sammelnamen „Mitreiß-Vorgänge“ bezeichneten Erscheinungen zugrunde liegen; ob, und wie sie zu vermeiden sind. Ein tieferes Eindringen in diese Vorgänge dürfte aber auch für den Krystallographen und Mineralogen nicht ohne Interesse sein. Wir sehen nämlich nicht selten, daß geringe Mengen gitterfremder Substanzen in Krystallen gesetzmäßig abgeschieden werden, in denen man dies nach den bekannten Regeln isomorpher Mischbarkeit nicht erwarten sollte. Solche Vorgänge können damit auch eine geochemische Bedeutung erlangen.

Ich beschränke mich im folgenden auf die Gesetzmäßigkeiten, die bei der Abscheidung kleiner Substanzmengen an grobkrystallisierten, also oberflächen-armen Niederschlägen beobachtet werden⁴⁾. Adsorptionsvorgänge an oberflächen-reichen Fällungen sollen hier außer Betracht bleiben; ihre Diskussion würde den Rahmen dieses Vortrages weit übersteigen.

Wir unterscheiden bei diesen Krystallisationsvorgängen einerseits voraus-zusehende, andererseits nicht voraus-zusehende Abscheidungsarten. Die voraus-zusehenden finden dann statt, wenn die Mikro- und die Makro-komponenten, also die geringe Menge radioaktiver Substanz und der sich ausscheidende Krystall, isomorph sind und Mischkrystalle miteinander bilden. Die nicht voraus-zusehenden Abscheidungen treten ein bei nicht vorliegender Isomorphie der Komponenten, sie führen zu sogen. „anormalen“ Mischkrystallen oder „inneren“ Adsorptionssystemen.

Um den mit den radioaktiven Methoden nicht vertrauten Lesern die Verhältnisse anschaulicher zu machen, ohne auf Einzelheiten einzugehen, möchte ich die verschiedenen Abscheidungsarten durch eine Anzahl „Radio-graphien“ sichtbar machen: Die Art der Abscheidung und Verteilung der aktiven Mikro-komponente in dem Wirts-Krystall (der Makro-komponente) wird in der Weise äußerlich sichtbar gemacht, daß der plan geschliffene Krystall im Dunkeln auf eine photographische Platte gelegt und diese nach einer gewissen Zeit entwickelt wird. Die α -Strahlen der Mikro-komponente (oder die ihrer unmittelbaren Zerfallsprodukte) schwärzen die Platte, und aus der Verteilung der Schwärzung erkennt man dann unmittelbar die Verteilung der aktiven Substanz.

³⁾ R. Ehrenberg, Mikrochemie, Pregl-Festschrift 1929, 61; ebenda Emich-Festschrift 1930, 120.

⁴⁾ Einzelheiten siehe bei O. Hahn, Ztschr. Krystallogr. (A) 87, 387 [1934].

1) Inhomogene und homogene normale Mischkrystalle.

Bei der Besprechung der normalen Abscheidungs-Vorgänge unter Bildung wahrer Mischkrystalle können wir uns ganz kurz fassen. Je nach den Arbeits-Bedingungen kann man mit ein und denselben Substanzen homogene oder inhomogene Mischkrystalle herstellen. Bei den homogenen ist die Mikrokomponente gleichmäßig in der ganzen Masse des Wirts-Krystalls verteilt, das Nernst-Berthelotsche Verteilungs-Gesetz ist erfüllt. Bei den inhomogenen folgt die Verteilung einem logarithmischen Gesetz, je nach ihren Löslichkeits-Verhältnissen ist die Mikrokomponente in dem Innern des Krystalls angereichert oder abgereichert; die photographische Schwärzung nimmt von innen nach außen ab oder zu.

Die Abbildung 1 zeigt die Radiographien eines homogenen und eines inhomogenen Mischkrystalls von Bariumbromid-Radiumbromid. Der homogene (Krystall a) entsteht bei der langsamen Krystallisation aus übersättigter Lösung beim ruhigen Stehen bei konstanter Temperatur. Der inhomogene (Krystall b) scheidet sich aus der gesättigten Lösung beim allmählichen Eindunsten bei konstanter Temperatur ab. Daß die Schwärzung des Krystalls b nicht ganz kontinuierlich von innen nach außen abnimmt, rührt daher, daß die Krystallisation nicht in einem temperatur-konstanten Raume vor sich ging, sondern bei wechselnder Tages- und Nacht-Temperatur. Da die Größe der „Anreicherungs-Konstante“ stark abhängig von der Temperatur ist, ist das Bild durchaus zu verstehen⁵⁾.

2) „Anomale“ Mischkrystalle.

Wir wenden uns zu den gesetzmäßigen Einlagerungen bei nicht vorliegender Isomorphie der Komponenten, also den Fällen, wo man eine Abscheidung der Mikrokomponente mit der Makrokomponente nicht erwarten sollte. Mittels der leicht nachweisbaren radioaktiven Substanzen werden solche Abscheidungen nicht selten beobachtet. Um Irrtümer auszuschließen, sei betont, daß bei den hier zu besprechenden Beobachtungen Flüssigkeits-Einschlüsse, akzessorische Einlagerungen geringer Verunreinigungen u. dgl. außer Betracht bleiben. Solche zufälligen Abscheidungen lassen sich als solche leicht erkennen, durch vorsichtiges Arbeiten weitgehend vermeiden und haben mit gesetzmäßigen Abscheidungen nichts zu tun. Es handelt sich vielmehr um Vorgänge, die man im Gegensatz zu den Mischkrystallen im allgemeinen als „innere Adsorptionen“ bezeichnet. In ihrem Ausmaß können solche Adsorptionsvorgänge eine starke Anreicherung der Mikrokomponente in dem sich abscheidenden Krystall bedingen. Manche derartige inneren Anlagerungs-Systeme kommen in ihrem gesetzmäßigen Verhalten den normalen Mischkrystall-Systemen so nahe, daß ich sie als „anomale Mischkrystalle“ bezeichnet habe und sie damit von den eigentlichen Adsorptionsverbindungen unterschieden habe. Ich bin mir aber klar darüber, daß die Grenzen zwischen den „anormalen Mischkrystallen“ und den „inneren Adsorptionssystemen“ nicht immer leicht zu ziehen sind, und die Verschiedenheiten zwischen beiden vielleicht nur quantitativer und nicht prinzipieller Art sind. Den Unterschied in den beiden Arten der Abscheidung sehe ich

⁵⁾ Literatur über die zahlreichen, hierher gehörigen Arbeiten s. z. B. O. Hahn, Sitzsber. Preuß. Akad. Wiss., mathemat.-naturwiss. Kl., Berlin 1930, S. 547; V. Chlopin, B. 64, 2653 [1931].

in folgendem: Handelt es sich um eine Einlagerung zu anomalen Mischkrystallen, dann ist die Gast-Komponente in der ganzen Masse des Krystalls verteilt, läßt sich durch Umkrystallisieren nicht daraus entfernen und durch adsorptions-verdrängende Ionen nicht beeinflussen. Die Gesetzmäßigkeiten des Einbaus sind die gleichen wie bei normalen Mischkrystall-Systemen.

Liegt dagegen nur eine „innere Adsorption“ vor, dann ist oft die Gast-Komponente nur an den Stellen abgeschieden, wo durch besondere Wachstums-Bedingungen des Krystalls die Gelegenheit zur Anlagerung adsorbierender Teilchen gegeben ist. Adsorptions-verdrängende Ionen, der krystallisierenden Lösung zugesetzt, führen in diesen Fällen zu einer wesentlichen Verminderung des Einbaus der aktiven Komponente⁶⁾. Die Einbau-Gesetze, falls man von solchen sprechen kann, sind ganz andere als bei Mischkrystallen oder anomalen Mischkrystallen. Betont sei, daß auch innere Adsorptions-Systeme vorkommen, bei denen die Verteilung der Mikro-komponente homogen erscheint. Die äußerliche Homogenität ist also noch kein Beweis für einen Mischkrystall; es müssen die anderen Kriterien für Mischkrystalle hinzukommen.

Als Beispiele anomaler Mischkrystall-Bildung nenne ich die Einlagerung von Blei in die im Natriumchlorid-Typus krystallisierenden Alkalihalogenide. Vor allem Chlorkalium oder Chlornatrium reichern das Blei außerordentlich stark in ihrem Gitter an, und hier brauchen die zugeführten Bleimengen durchaus nicht besonders klein zu sein. Beim Kaliumchlorid konnten Krystalle erhalten werden, die bis zu einigen Prozent Blei enthielten, äußerlich aber durchaus wie normales Kaliumchlorid aussahen⁷⁾. Beim Chlor-natrium bricht die Einbau-Fähigkeit früher ab, die Anreicherung kleiner Mengen ist aber auch hier verblüffend groß.

In der Abbildung 2 sind die Radiographien einiger Kochsalz-Krystalle mit radioaktivem Blei wiedergegeben. Die Krystalle a wurden aus übersättigter Lösung erhalten. Der Einbau der aktiven Komponente ist homogen. Außer der homogenen Schwärzung in den Krystallen a sieht man deutlich zwei stärker geschwärzte Diagonalen, die andeuten, daß hier außer dem homogenen Einbau des Bleis eine bevorzugte Adsorption stattgefunden hat⁸⁾. Durch diese Adsorption unterscheiden sich die „anomalen“ Mischkrystalle Natriumchlorid-Natriumbleichlorid in der Tat von den normalen Mischkrystallen, etwa Bariumbromid-Radiumbromid (Abbild. 1). Der Krystall b entstand beim allmählichen Eindunsten der aktiven Lösung. Der Einbau ist inhomogen. Man sieht aus der starken Schwärzung im Innern des Krystalls die starke Anreicherung des Bleis im Gitter des Steinsalzes.

Diese Einlagerungs-Fähigkeit des Bleis ist auf die im Steinsalz-Gitter krystallisierenden Halogenide beschränkt. Im Caesiumchlorid-Gitter

⁶⁾ A. Smekal, Physikal. Ztschr. **35**, 643 [1934], hält die Gründe für diese Unterscheidung nicht für genügend beweiskräftig. Vom rein physikalischen Standpunkt aus hat er vermutlich auch Recht. Vom experimentell chemischen Standpunkt aus scheint es mir aber nicht zweckmäßig, einen Unterschied zu verwischen, der beim präparativen Arbeiten in die Augen springt.

⁷⁾ Nach Mehmel u. Nespital, Ztschr. Krystallogr. (A) **88**, 345 [1934], handelt es sich hierbei um „anomale“ Mischkrystalle von KCl und $(\text{KPbCl}_3)_3$, H_2O . Die 323- und 121-Flächen des Komplexsalzes passen krystallographisch in die 111-Flächen des KCl-Gitters.

⁸⁾ A. Smekal, l. c.

krystallisierende Halogenide scheinen diese Mischkrystalle nicht zu bilden, ebensowenig die wasser-haltigen Halogenide NaBr , $2 \text{H}_2\text{O}$ oder NaCl , $2 \text{H}_2\text{O}$.

Für die präparative Chemie ergibt sich aus dem spezifischen Verhalten des Bleis z. B. dem Chlornatrium gegenüber eine interessante Folgerung: Das aus dem Meere abgeschiedene Steinsalz enthält kleine Mengen von Blei. Sollte die Reinigung eines solchen Steinsalzes zum Zwecke der Speisesalz-Gewinnung nur durch Umkrystallisation oder durch Umfällen vorgenommen werden, so wird dadurch das Speisesalz nicht vom Blei befreit, sondern daran angereichert; denn durch den genannten „Reinigungs-Prozeß“ wird es ja nicht entfernt, sondern in den ersten Fraktionen bevorzugt abgeschieden.

Hingewiesen sei zum Schluß dieses Kapitels auf die Tatsache, daß man mit der Erkenntnis der Anreicherung des Bleis im Steinsalz und Sylvin nunmehr eine Möglichkeit hat, den bisher unerklärten Helium-Gehalt dieser beiden Salze, wenn sie sekundär abgeschieden sind, vor allem des Sylvins der deutschen Kalilager, zu erklären⁹⁾.

3) „Innere Adsorptionssysteme“.

Ich gehe über zu der andern Gruppe unerwarteter Einlagerungen, die zwar auch gesetzmäßig erfolgen, aber mit Mischkrystall-Bildung nichts zu tun haben. Es handelt sich um adsorptive Einlagerungen der Mikrokomponente in den krystallisierenden Wirts-Krystall.

Die Abbild. 3 zeigt die Radiographien einiger Rubidiumsulfat-Krystalle, die bei Anwesenheit von radioaktivem Blei bzw. Radium aus übersättigter Lösung krystallisiert sind. Weder das Blei, noch das Radium geben mit Rubidiumsulfat Mischkrystalle. Kleine Mengen dieser Radioelemente werden aber in den Krystallen stark selektiv adsorbiert, und zwar in ganz verschiedener Weise. Das Blei wird verhältnismäßig homogen verteilt (a), beim Radium bleiben Teile des Krystalls völlig frei, andere lagern ein (b).

Ähnlich dem Rubidium verhält sich das Kalium¹⁰⁾. Das dem Rb_2SO_4 isomorphe Ammoniumsulfat adsorbiert aber in anderer Weise (Abbild. 4).

In der Abbildung 4 sind die Radiographien eines solchen Krystalls wiedergegeben, der bei gleichzeitiger Anwesenheit eines kurzlebigen Blei-Isotops und eines Radium-Isotops auskrystallisierte¹¹⁾. Beide Atomarten werden adsorptiv eingelagert, aber in ganz verschiedener Weise. Die Aufnahme a wurde unmittelbar nach Beendigung der Krystallisation, die Aufnahme b 5 Tage später gemacht. Bei a sehen wir im wesentlichen die Verteilung des Bleis. Es befindet sich in den beiden stark geschwärtzten Dreiecken oben und unten. Nach 5 Tagen war das kurzlebige Blei-Isotop ThB zerfallen und nur das Radium-Isotop übrig. Durch längeres Exponieren auf der Platte kommt nun das bei a nur schwach angedeutete Radium klar zur Geltung; mit aller Deutlichkeit sieht man hier an ein und demselben Krystall die verschiedene Art der Ablagerung.

⁹⁾ O. Hahn u. H. J. Born, Naturwiss. **22**, 138 [1934].

¹⁰⁾ Ganz ähnliche wie die hier beschriebenen, gerichteten Adsorptions-Erscheinungen erhielt H. E. Buckley mit gewissen organischen Farbstoffen (H. E. Buckley, Ztschr. Krystallogr. **88**, 248 [1934].

¹¹⁾ In der mehr experimentelles Material bringenden Veröffentlichung in Ztschr. Krystallogr., 1. c., wurde bei diesem Beispiel irrtümlich statt Radium-Isotop Polonium geschrieben.

Was hier mit zwei verschiedenen aktiven Atomarten gezeigt wurde, kann man folgerichtig auf noch mehr Substanzen erweitern. Durch entsprechende Wahl der Atomarten kann man gleichzeitig drei oder noch mehr Radio-elemente auf ihr adsorptives Verhalten ein und demselben Krystall gegenüber prüfen. Wählt man z. B. das Blei-Isotop ThB, das Radium-Isotop ThX und das Polonium, so ist das ThB nach $4\frac{1}{2}$ Tagen auf $1/100$ zerfallen, das Radium-Isotop ThX erst nach 36 Tagen, während das Polonium noch zu 80 % übrig ist. Bei zeitlich nacheinander vorgenommenen Aufnahmen mit ein und demselben Krystall verschwindet auf der Platte zuerst das ThB, dann das zweite Element ThX, und nach 1 Monat ist nur noch das Polonium vorhanden. Durch diese „Auslösch-Methode“ bekommen wir also ein klares Bild der Verhältnisse, die völlig unabhängig sind von irgendwelchen Änderungen der experimentellen Abscheidungs-Bedingungen der Makro-komponente.

Was hier an ein paar Sulfaten gezeigt wurde, wurde mit einer ganzen Anzahl anderer Salze untersucht. Interessant ist es, daß im Gegensatz zu den wasser-freien Alkalisulfaten wasser-haltige Sulfate irgendwelche gesetzmäßigen inneren Adsorptionen nicht zeigen. Die der krystallisierenden Lösung zugegebenen radioaktiven Atomarten bleiben, wie man es ja auch für die Alkalisulfate hätte erwarten sollen, als Fremdkörper in der Mutterlauge.

Interessante Einlagerungs-Vorgänge wurden dagegen mit Alkalibichromaten beobachtet; sowohl das Blei, wie das Radium, wie das Polonium werden in charakteristischer Weise adsorptiv eingelagert, und zwar ist die Art der Einlagerung für die verschiedenen Radio-elemente völlig verschieden. Auf die Wiedergabe von Radiographien muß hier verzichtet werden¹²⁾.

Ich glaube, aus dem wenigen hier Gesagten geht hervor, daß das Verhalten kleinster Substanzmengen krystallisierenden Niederschlägen gegenüber durchaus nicht so einfach ist, wie man früher wohl annehmen konnte. Ein systematisches Studium wird die hier auftretenden Gesetzmäßigkeiten noch klarer hervortreten lassen.

4) Radioaktive Legierungen.

Das Studium der Abscheidungs-Vorgänge aus Lösungen läßt sich folgerichtig auch auf Salze, die aus dem Schmelzfluß krystallisieren und auch auf Metalle ausdehnen.

Was die Metalle anbelangt, so haben in letzter Zeit schon eine Reihe von Forschern, wie Tammann¹³⁾, Seith¹⁴⁾ u. a., sich radiochemischer Methoden bedient, um Aussagen über die Art der Abscheidung und Verteilung kleiner Mengen von Zusätzen in Träger-Metallen zu machen. Auch im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie wurden solche Vorgänge von O. Werner studiert.

In der Abbildung 5 sehen Sie die Mikro-radiographien einer radium-haltigen Ba-Zn-Legierung. Das Bild a gibt die Verteilung des Ra in der abgeschreckten Legierung. Sie zeigt starke homogene Schwärzung der Gesamtmasse des Metalls; einige Krystalle, vermutlich BaZn₁₀, beginnen

¹²⁾ O. Hahn, Ztschr. Krystallogr., 1. c.

¹³⁾ z. B. G. Tammann u. G. Brandel, Ztschr. Metallkunde **25**, 153, 207 [1933].

¹⁴⁾ W. Seith u. A. Keil, Ztschr. Metallkunde **26**, 68 [1934].

sich abzuschneiden. Bild b zeigt die gleiche Legierung nach 48-stdg. Tempern bei 410° . Es ist offensichtlich ein langsamer Rückgang der Übersättigung des radioaktiven Bariums in dem Zink eingetreten. Der Untergrund in der Umgebung der Krystalle ist heller; die Krystalle selbst treten deutlicher hervor¹⁵⁾.

Es ist klar, daß man auf diese Weise Grenzen der Mischbarkeit, Korngrößen und ihre Verschiebungen auf bequeme Weise studieren kann; ich will aber dieses Kapitel verlassen und zu der dritten Gruppe übergehen, der „Emaniermethode“.

C. Anwendungen der Emaniermethode.

1) Wesen der Emaniermethode.

Mit Hilfe der Emaniermethode gelingt es, strukturelle Änderungen beliebiger Art an Substanzen zu studieren, in denen eine kleine Menge einer Emanation bildenden Substanz enthalten ist. Unter Emaniervermögen einer Substanz verstehen wir den Betrag der aus der Substanz entweichenden Emanation zu dem Gesamtbetrage der in der Substanz entwickelten Emanation. Zur Prüfung nach der Emaniermethode eignen sich alle Stoffe, bei denen es gelingt, Radium, oder RaTh oder ThX in sie einzuführen und nach Möglichkeit homogen zu verteilen. Diese Einlagerung kann auf die verschiedenste Weise vorgenommen werden; durch gemeinsame Krystallisation, wenn die Komponenten Mischkrystalle bilden; bei Metalloxyd-Gelen durch gemeinsame Ausfällung mittels Ammoniaks oder Alkalis, bei Gläsern durch Verrühren in der Schmelze, bei Zeolithen durch Basen-Austausch, bei Metallen durch Schmelz-elektrolyse oder einfaches Zusammenschmelzen der Bestandteile.

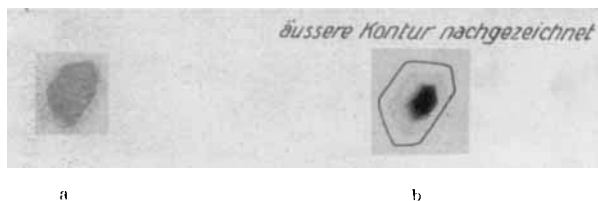
Haben wir nun nach einer der hier erwähnten Methoden die zu untersuchende inaktive Substanz mit dem radioaktiven Element versetzt, dann bildet sich innerhalb der Masse der Substanz die Emanation. Diese kann, je nach der Struktur der Substanz, zu einem größeren oder geringeren Bruchteil nach außen entweichen. Aus einem polaren anorganischen Salz z. B. kommt aus dem Innern praktisch gar nichts, sein Emaniervermögen ist klein. Aus einem oberflächen-reichen Metallhydroxyd mit seiner schwammigen Struktur entweicht viel, das Emaniervermögen ist groß.

Ändert sich nun etwas an der Struktur der Substanz, treten Oberflächen-Änderungen auf, molekulare Umlagerungen oder sonstige Vorgänge, so ändert sich die Emanations-Abgabe, und diese ist während der Vorgänge und auch nachher auf einfache Weise elektroskopisch zu ermitteln. An Hand einiger Lichtbilder bringen wir ein paar Ergebnisse.

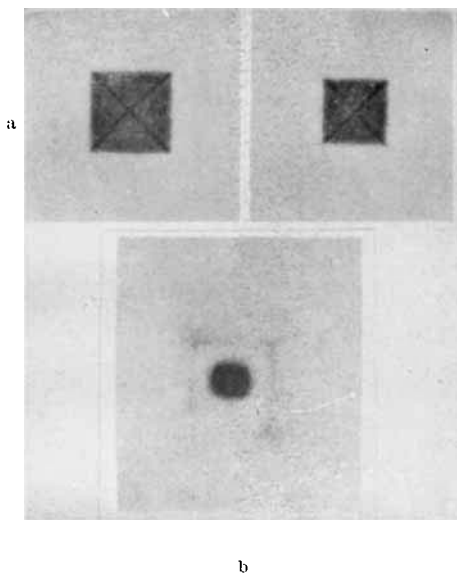
2) Auflockerung oberflächen-armer Salze.

Das Emaniervermögen des mit Radium versetzten Bariumsulfats ist, wie zu erwarten, sehr klein. Auch sehr kleine Kryställchen geben höchstens einige Zehntel-Prozent der aus dem Radium gebildeten Emanation nach außen ab (durch Rückstoß aus den äußersten Oberflächen-Schichten) (Abbild. 6). In der Abbildung 6 sehen Sie nun das Verhalten des BaSO_4 beim Erhitzen.

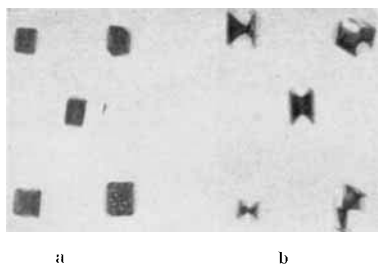
¹⁵⁾ O. Werner, Ztschr. Metallkunde, im Druck.



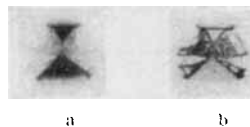
Abbild. 1: Homogener und inhomogener wahrer Mischkristall: Bariumbromid-Radiumbromid.



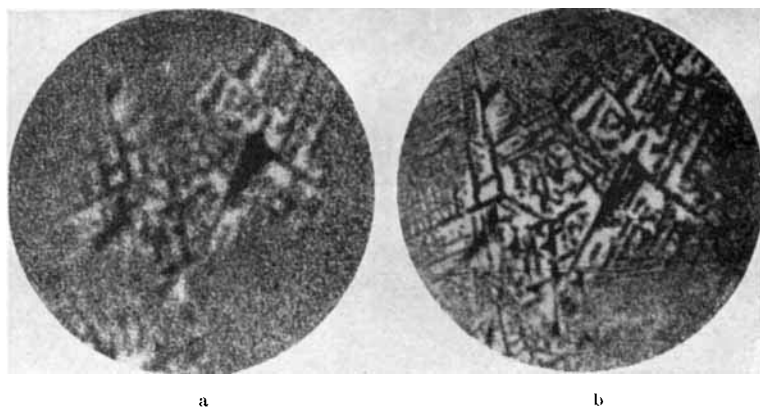
Abbild. 2: „Anomale“ Mischkristalle von Chlornatrium mit radioaktivem Blei.



Abbild. 3: Rubidiumsulfat-Krystalle, a) mit adsorbiertem Blei (ThB), b) mit adsorbiertem Radium (ThX).

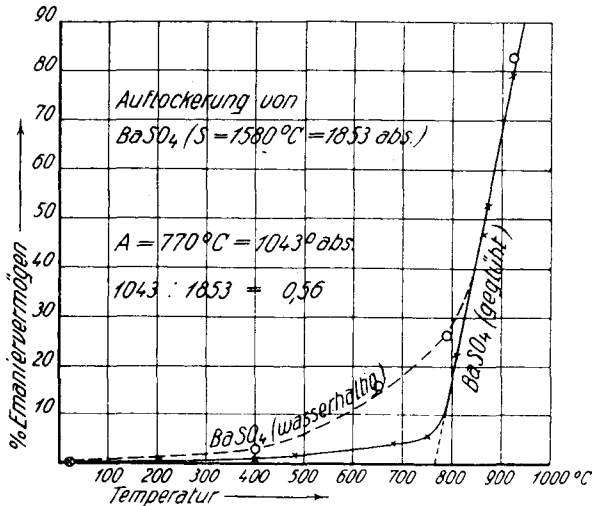


Abbild. 4: Ammoniumsulfat, a) mit Blei (ThB) und etwas Radium (ThX), b) derselbe Krystall, 5 Tage später länger exponiert. Das Blei ist zerfallen, nur das Radium-Isotop ist übrig.



Abbild. 5: Radium-haltige Ba-Zn-Legierung, a) abgeschreckt, b) das gleiche Stück nach dem Tempern.

Wir betrachten zunächst die untere, ausgezogene Kurve. Das anfängliche, sehr niedrige Emaniervermögen ändert sich während der ersten paar Hundert Grad kaum merklich. Selbst bei 700° sind die Werte noch unter 5%. Zwischen 700° und 800° beobachten wir dann aber einen steilen Anstieg im Emaniervermögen, der nach kurzer Zeit zu einer fast quantitativen Abgabe der Emanation führt. Nach dem Erkalten ist das Emaniervermögen wieder so niedrig wie vorher. Beim erneuten Erhitzen tritt wieder bei derselben Temperatur der steile Anstieg ein.



Abbild. 6: Bestimmung der molekularen Auflockerung aus dem Emaniervermögen.

Außer der sehr charakteristischen ausgezogenen Kurve zeigt die Abbildung in einer gestrichelten Kurve einen viel allmählicheren Anstieg im Emaniervermögen bei zunehmender Temperatur. Diese Kurve wurde für ein bei 110° getrocknetes Bariumsulfat erhalten. Der bei tieferen Temperaturen einsetzende stetigere Anstieg im Emaniervermögen rührt zweifellos von einem allmählichen Herausdestillieren okkludierten Wassers her. Man sieht, daß die letzten Teile Wasser erst bei recht hohen Temperaturen abgegeben werden. Ist das Wasser entfernt, dann wird bei weiteren Erhitzungen immer die untere Kurve erhalten.

Die Temperatur des steilen Anstiegs hängt zweifellos zusammen mit der sog. Auflockerungs-Temperatur des betreffenden Salzes. Nach Tammann ist diese Auflockerungs-Temperatur etwa der halben absoluten Schmelztemperatur des betreffenden Körpers gleichzusetzen¹⁶⁾.

Aus der Kurve für das Bariumsulfat ergibt sich diese Auflockerungs-Temperatur zu 770° . Sie beträgt 0,56 der absoluten Schmelztemperatur des Bariumsulfats. Es ist wohl kein Zweifel, daß diese Temperatur des steilen Anstiegs in der Emanations-Abgabe auch die Temperatur angibt, bei der diese Stoffe im festen Zustande mit anderen reagieren können, und es erscheint

¹⁶⁾ G. Tammann u. S. Sworykin, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **176**, 46 [1928]; F. Strassmann, Naturwiss. **19**, 502 [1931].

aussichtsreich, solche Reaktionen mittels der sehr empfindlichen Emaniermethode zu verfolgen.

3) Reaktion in festem Zustande.

Ein Beispiel, bei dem eine solche Reaktion schon bei Zimmer-Temperatur vor sich zu gehen scheint, wurde von Dr. Straßmann im Kaiser-Wilhelm-Institut aufgefunden¹⁷⁾. Es handelte sich um das System Bariumnitrat-Kaliumnitrat. Diese Salze bilden einerseits ein Doppelsalz $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 2 KNO_3 mit 56.4 % Bariumnitrat, andererseits ein Eutektikum mit 29.5 % Bariumnitrat. Sowohl das Eutektikum, wie das Doppelsalz wurden hergestellt und auf ihr Emaniervermögen geprüft. Dem Barium war vorher eine kleine Menge Radium beigemischt worden. Das Emaniervermögen bei gewöhnlicher Temperatur für das Doppelsalz war 1.1 %, für das Eutektikum 8.1 %. Besonders der letztere Wert ist für ein polares anorganisches Salz unwahrscheinlich hoch. Das Eutektikum schmilzt bei 279°. Könnten wir es als eine einheitliche Substanz ansehen, dann befände sich diese Substanz bei Zimmer-Temperatur schon etwas über ihrem halben absoluten Schmelzpunkt. Sie befände sich also in einem Zustand, den wir beim Bariumsulfat als beginnende Auflockerung erkannt haben. Da die Auflockerung einer merklichen Ionen-Beweglichkeit entspricht, könnte man annehmen, daß hier bereits irgendwelche möglichen Reaktionen vor sich gehen. Von dem Eutektikum wurde nunmehr ein Teil bei Zimmer-Temperatur, ein anderer Teil bei 200° längere Zeit stehen gelassen und auf Emaniervermögen untersucht. Die Tabelle gibt die erhaltenen Werte.

Tabelle: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 . Änderung des EmV des Eutektikums bei konstanter Temperatur mit der Zeit.

t °	Einschluß-Dauer in d	% EmV
+20	14	8.1
+20	194	3.2
+20	510	1.3
+200	4	32.0
+200	6	13.8
+200	8	12.8
+200	11	9.8

Man sieht, daß bei gewöhnlicher Temperatur das Emaniervermögen von 8 % allmählich fast bis auf 1 % heruntersinkt. Analoges beobachten wir bei 200° in viel kürzerer Zeit. Es sieht also so aus, als ob hier eine strukturelle Änderung des Eutektikums erfolgt sei, und diese Annahme wurde experimentell bestätigt. Die gealterten Proben konnten in zwei Fraktionen zerlegt werden, von denen die eine fast frei von Barium war, die andere zwischen 56–57 % Bariumnitrat enthielt, entsprechend der Zusammensetzung des Doppelsalzes. Durch das allmähliche Herabsinken des Emaniervermögens wurde so die allmähliche Umwandlung des Eutektikums in das Doppelsalz festgestellt.

4) Hinweis auf amorphe und kristallisierte Silicate.

Wie die reinen polaren anorganischen Salze, haben auch die amorphen Gläser nur ein sehr niedriges Emaniervermögen. Eine sehr ausführliche

¹⁷⁾ F. Straßmann, Ztschr. physikal. Chem. (B) **26**, 353 [1934].

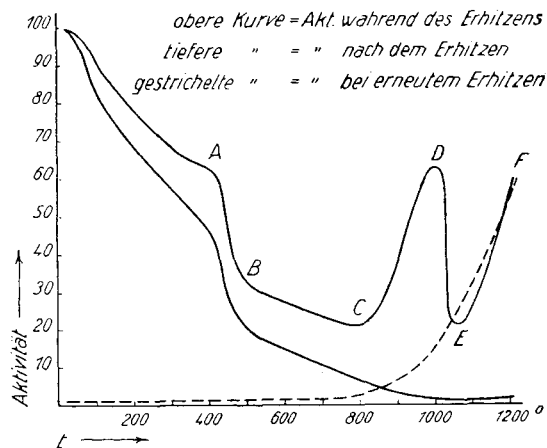
Untersuchung über die Bestimmung absoluter Oberflächen von Glaspulvern der verschiedensten Teilchen-Größe nach der Emaniermethode wurde von M. Heckter im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silicat-Forschung durchgeführt¹⁸⁾. Auf die auch für die technische Glas-Prüfung wichtigen Ergebnisse dieser Arbeit kann ich hier nicht eingehen.

Ganz anders als die amorphen Silicat-Gläser verhalten sich die Zeolithe, die kristallisierten, wasser-haltigen Silicate. In Übereinstimmung mit ihrer durch den leicht erfolgenden Basen-Austausch schon lange bekannten inneren Schwamm-Struktur emanieren solche Zeolithe, vor allem der Chabasit, sehr hoch und verhalten sich trotz ihres äußeren Krystall-Habitus wie sehr oberflächen-reiche Gebilde¹⁹⁾. Sie bilden sozusagen schon den Übergang zu den oberflächen-reichsten Substanzen, die wir neben bestimmten, besonders präparierten Kohle-Sorten kennen, nämlich zu den Metalloxyd-Gelen. Auf diese will ich jetzt zum Schluß meiner Ausführungen noch etwas näher eingehen.

5) Strukturstudien an Eisenoxyden.

Oberflächen-Ausbildung und Oberflächen-Änderungen an Metalloxyd-Gelen in Abhängigkeit von der Art ihrer Darstellung, Reinigung und Weiterbehandlung, lassen sich nach der Emaniermethode mit besonderer Einfachheit verfolgen. Ich wähle als Beispiele die Oberflächen- und Struktur-Änderungen einiger Eisenoxyd-Gele beim Erhitzen²⁰⁾. Kalt gefällte und an gewöhnlicher Luft getrocknete Eisenoxyd-Gele sind anfangs amorph und durch eine außerordentlich große Oberflächen-Entwicklung ausgezeichnet. Werden sie erhitzt, dann entweicht das reichlich vorhandene, adsorbierte und hydratisch gebundene Wasser, es bleibt reines Fe_2O_3 zurück, das erst bei sehr hohen Temperaturen, jenseits 1200° oder 1300° weitere Umwandlungen erleidet²¹⁾. Wie stellen sich nun die durch das Erhitzen bedingten strukturellen Änderungen nach der Emaniermethode dar? Können wir Unterschiede in dem Verhalten des Eisen-Gels je nach ihrer Herstellung und Vorbehandlung mittels der Emaniermethode feststellen?

Wir sehen in der Abbild. 7 zunächst an einer typischen Figur den allgemeinen Verlauf der strukturellen Änderungen des Eisen-Gels während und



Abbild. 7: Verhalten des Eisenoxyd-Gels beim Erhitzen (schemat. Kurve.).

¹⁸⁾ M. Heckter, Glastechn. Ber. **12**, 156 [1934].

¹⁹⁾ H. Müller, Ztschr. physikal. Chem. (A) **149**, 257 [1930].

²⁰⁾ O. Hahn u. V. Senftner, Ztschr. physikal. Chem. (A) **170**, (im Druck) [1934].

²¹⁾ Auf die umfassende Literatur über das Verhalten der Metalloxyd-Gele beim Erhitzen kann hier nicht eingegangen werden.

nach dem Erhitzen auf steigende Temperaturen. Die oberste Kurve gibt das Verhalten während des Erhitzens (Abszissen = Temperatur, Ordinaten = gef. Aktivitäten). Die Anfangs-Aktivität ist hier willkürlich gleich 100 gesetzt. Gleich von Anfang an findet eine erhebliche Aktivitäts-Abnahme statt. Aus dem sehr wasser-reichen Gel entweicht Wasser, das Gel schrumpft, die Emanations-Abgabe sinkt. Bei 400° zeigt die Kurve eine charakteristische Unstetigkeit, in der Kurve als A bezeichnet. Die Abnahme erfolgt von hier ab schneller als vorher.

Dieser bei 400° steiler einsetzende Aktivitäts-Abfall kann in Übereinstimmung gebracht werden mit der Tatsache, daß bei ungefähr 400° die sog. „Verglimm-Temperatur“ des Eisenoxyds liegt²²⁾, also die Temperatur, bei der eine spontan einsetzende Krystallisation des vorher fein dispersen Gels einsetzt, die mit einer erheblichen Wärme-Entwicklung verbunden ist. Natürlich ist mit diesem Vorgang eine beträchtliche Oberflächen-Verkleinerung verknüpft, das Emanationsvermögen fällt schneller ab als vorher. Bei dieser Temperatur ist der weitaus größte Teil des Wassers aus dem Oxyd entwichen.

Die starke Oberflächen-Abnahme erstreckt sich auf ein Temperatur-Intervall von ungefähr 100°. Von 500° ab (Punkt B) bis zu etwa 800° ist die Kurve wieder flacher. Zweifellos liegt schon in diesem ganzen Temperatur-Intervall krystallisiertes Fe₂O₃ vor. Bewiesen wird dies durch die Röntgen-Aufnahmen²³⁾.

Geht man von dem bei rd. 800° liegenden Punkt C der Kurve mit der Temperatur noch höher, so zeigen die Eisenoxyde ein sehr charakteristisches Verhalten. Bei 800° beginnt ein steil verlaufender Anstieg, der zwischen 900° und 1000° ein Maximum erreicht (Punkt D). Nach Erreichung des Maximums fällt die Kurve dann innerhalb eines engen Temperatur-Intervalls wieder steil ab bis zum Punkt E, der etwa auf der Höhe von Punkt C, zuweilen noch tiefer liegt. Der Abfall von D nach E hat große Ähnlichkeit mit dem Abfall von A nach B und deutet wie dieser einen zweiten Krystallisations- und Ordnungs-Vorgang an. Jenseits etwa 1000° erfolgt von neuem ein steil verlaufender Anstieg.

Welches ist nun die Ursache der so stark erhöhten Emanations-Abgabe oberhalb 800°? Die Erklärung liegt darin, daß nach dem ersten vorläufigen Gitterordnungs-Vorgang, der durch den Abfall A—B des Emanationsvermögens in der Nähe von 450° gekennzeichnet ist, geringe Wasser-Mengen, sei es als H₂O-Moleküle, sei es in Form von FeO(OH) in einer Art fester Lösung im Gitter verbleiben, die erst bei Temperaturen oberhalb von 800° ausgetrieben werden.

Diese gitter-fremden Bestandteile bewirken eine Deformation und Fehlordnung des Gitters, die sich in einer geringen Verschiebung der Gitter-Konstante, einer Verwaschung der Interferenzlinien äußert²⁴⁾, wie man sie in ähnlicher Weise auch bei mechanisch deformierten Metallen und gepreßten Pulvern beobachtet.

Das unter dem Einfluß der Fremdmoleküle deformierte instabile Gitter strebt nun danach, unter Ausstoßung der flüchtigen Fremdbestandteile in einen stabilen Zustand, den des reinen Hämatit-Gitters, überzugehen.

²²⁾ vergl. Gmelins Handbuch d. anorgan. Chemie, Eisen, Teil B, S. 131.

²³⁾ z. B. I. A. Hedvall, Ztschr. anorgan. Chem. **120**, 327 [1922]; R. Kratky, nach Aufnahmen, die er lebenswürdigerweise von unseren Präparaten gemacht hat.

²⁴⁾ A. Simon u. Th. Schmidt, Kolloid-Ztschr. (Zsigmondy-Festschrift) **1925**, 65.

Dieses Bestreben äußert sich in der bei 800° beginnenden erhöhten Molekularbewegung. Sie führt zum Austritt des Wassers und einer starken Zunahme der Emanations-Abgabe, die ihr Maximum bei D erreicht. Das dann von den flüchtigen Fremdbestandteilen befreite Gitter lagert sich nunmehr in einem zweiten Ordnungsvorgang endgültig in das reine Hämatit-Gitter um. Dieser Vorgang zeigt sich in dem steilen Abfall von D nach E. Er entspricht einer erneuten Oberflächen-Verkleinerung des durch den Wasser-Austritt aufgelockerten Gitters. Ein schneller Rekrystallisations-Prozeß setzt hier also ein. Das vorher rötlich bis braun gefärbte Pulver ist nunmehr metallisch glänzend und schwarz²⁵).

Es bleibt noch kurz der letzte Ast der Erhitzungs-Kurve zu erklären. Der sehr starke Anstieg des Emaniervermögens jenseits 1000° entspricht der auch bei anderen Substanzen bei hohen Temperaturen beobachteten, stark erhöhten Molekularbewegung der Einzelteilchen, die der Emanation den Austritt ins Freie erlaubt. Wir befinden uns bereits erheblich über dem halben absoluten Schmelzpunkt des Eisenoxyds (der Schmelzpunkt des Fe_2O_3 ist 1838° absol.), also in dem Bereich, wo auch Reaktionen in festem Zustand durch die großen Molekularschwingungen ermöglicht werden²⁶).

Zum Vergleich der Aktivitäts-Verhältnisse während des Erhitzens wollen wir nun kurz die entsprechenden Aktivitätswerte betrachten, die bei Zimmer-Temperatur nach dem Erhitzen auf die in der Abszisse angegebene Temperatur jeweils erhalten werden. Die Kurve zeigt im ersten Teil prinzipiell den gleichen Verlauf wie die Kurve für die Aktivitätswerte während des Erhitzens. Die anfängliche, durch Schrumpfung hervorgerufene Aktivitäts-Abnahme beobachten wir auch bei den Zimmertemperatur-Messungen. Die Werte liegen etwas tiefer als die Werte während des Erhitzens, weil bei letzteren durch das herausdestillierende Wasser eine zusätzliche Emanations-Abgabe bedingt ist. Der Knickpunkt bei 400° ist auch bei der Zimmertemperatur-Kurve deutlich ausgeprägt, desgleichen der bei etwa 500° einsetzende, flacher verlaufende Teil der Kurve. Nur liegen alle Werte, auch die jenseits 400° , als solche tiefer, da die größeren Molekularbewegungen bei den höheren Temperaturen der Emanation eine größere Möglichkeit zum Entweichen geben als bei Zimmer-Temperatur.

Nach dem Erhitzen auf 800° ist das Emaniervermögen (bei Zimmer-Temperatur gemessen) im allgemeinen bis auf wenige Prozent des Anfangswertes gesunken. Die ursprünglich große Oberflächen-Entwicklung des Gels ist zerstört.

Der weitere Verlauf der Zimmertemperatur-Kurve ist nun ganz anders als der während des Erhitzens. Von einem starken Anstieg, wie er zwischen C und D während des Erhitzens beobachtet wurde, ist nichts zu sehen. Dem starken Abfall zwischen D und E entspricht in der Zimmertemperatur-Kurve ein schwacher weiterer Abfall des an und für sich schon äußerst geringen Emaniervermögens (bei dem nicht sehr starken Präparat der Abbild. 7 lagen diese Werte schon an der Grenze der Meßgenauigkeit). Auch zwischen E und F wird bei den Zimmertemperatur-Messungen kein oder höchstens die Andeutung eines schwachen Anstiegs beobachtet. Dieses Verhalten bei Zimmer-Temperatur ist nach dem oben Gesagten durchaus zu erwarten.

²⁵) vergl. auch J. A. Hedvall, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **121**, 267 [1922].

²⁶) G. Tammann u. S. Sworykin, l. c.; F. Straßmann, l. c.

Die dritte, unterste Kurve zeigt das Verhalten des Eisenoxys bei erneutem schrittweisen Erhitzen, nachdem vorher auf etwa 1200° erhitzt worden war. Wie zu erwarten, treten bleibende Struktur-Änderungen nicht mehr auf; nur die molekulare Auflockerung jenseits des halben absoluten Schmelzpunktes.

In aller Kürze soll jetzt an einigen Kurven noch auf die etwas verschiedenen strukturellen Änderungen hingewiesen werden, die sich durch verschiedene Herstellung und Behandlungsart der Präparate ergeben. Als

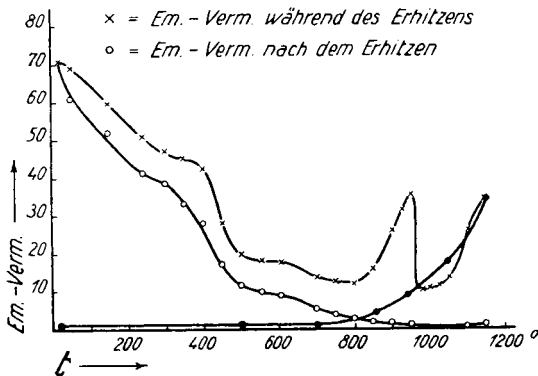


Abbildung 8: Eisenoxyd-Gel, kalt gefällt.

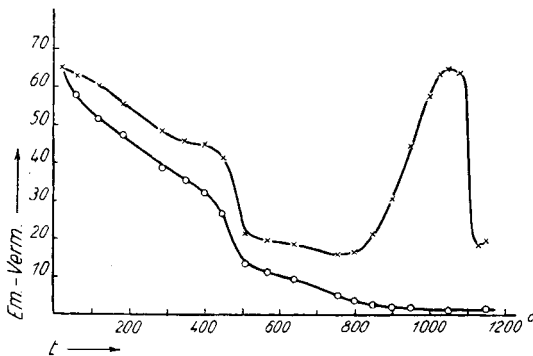


Abbildung 9: Eisenoxyd-Gel, heiß gefällt.

auf dem Wasserbade erhitzt worden. Die anfängliche Oberflächen-Entwicklung ist schon wesentlich geringer. Das Emanationsvermögen ist anfangs nur noch 39%. Durch die Alterung unter Wasser ist aber ein relativ starker Wasser-Einbau in das Gitter vor sich gegangen, der zu sehr starkem Anstieg des Emanationsvermögens jenseits 800° führt. In diesem Falle konnte das Wasser auch gewichts-analytisch nachgewiesen werden.

Schließlich ein letztes Bild dieser Gruppe, Abbild. 11: Dem kalt gefällten, aktiven Eisen-Gel waren nachträglich 10 Mol.-% vorher geglühtes Al_2O_3 zugegeben und das Ganze innig vermischt worden. Prinzipiell unterscheidet sich das Verhalten dieses Gemenges nicht von dem des reinen Eisen-

Ordinaten ist bei den folgenden Abbildungen das wahre Emanationsvermögen angegeben.

Die Abbildung 8 bezieht sich auf ein kalt gefälltes, frisch vorbereitetes Eisenoxyd-Gel. Das Anfangs-Emanationsvermögen beträgt 71%. Der Anstieg bei 800° ist nicht so stark wie bei der vorigen Abbildung. Das frisch gefällte Präparat hatte augenscheinlich erst sehr geringe Mengen von Wasser in sein entstehendes Gitter aufgenommen. Das für die Abbild. 7 verwendete Gel war dagegen bei seiner Untersuchung schon $2\frac{1}{2}$ Monate alt.

Die Abbildung 9 gibt das Verhalten eines heiß gefällten Gels. Das Anfangs-Emanationsvermögen ist nicht ganz so hoch. Der Anstieg bei 800° stärker.

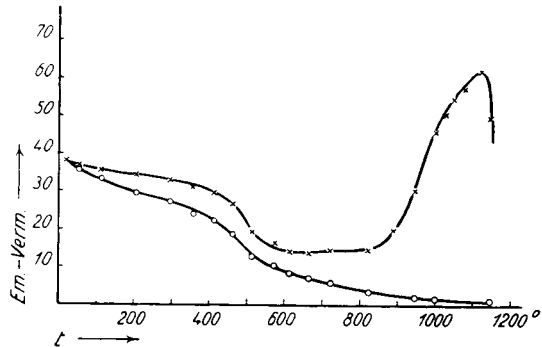
Abbildung 10 zeigt das Verhalten eines noch weiter gealterten Präparats; es war 4 Tage lang

Präparats. Bemerkenswert ist aber der nach dem Erhitzen auf 900° noch verhältnismäßig hohe Wert für das Emaniervermögen bei Zimmer-Temperatur. Obgleich Mischungen von Eisenoxyd mit 10% Al_2O_3 befähigt sind, Mischkristalle miteinander zu bilden²⁷⁾, tritt dies bei dem künstlichen Gemenge bei mittleren Temperaturen noch nicht oder nur sehr oberflächlich ein. Das Al_2O_3 wirkt noch als Fremdkörper und verhindert resp. verzögert die Krystall-Vergrößerung. Erst jenseits 900° tritt die Vereinigung der beiden Oxyde zu normalen Mischkristallen ein, die Kryställchen werden größer, das Emaniervermögen — bei Zimmer-Temperatur gemessen — fällt stark herab.

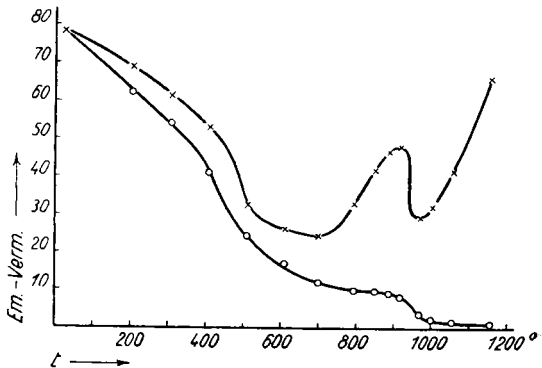
Ich will auf weitere Beispiele nicht eingehen; denn ich glaube, an diesen wenigen kann man schon sehen, daß die Bestimmung des Emaniervermögens einen Weg angibt, das strukturelle Verhalten der für großtechnische katalytische Prozesse so wichtigen Metalloxyde und ihrer Mischungen zu untersuchen. Die in gewichtsloser Menge auftretende Emanation dient sozusagen als Sonde, mit der wir die Veränderungen von Substanzen während und nach ihrer thermischen oder sonstigen Behandlung verfolgen können.

Wir sehen also, feste und gasförmige Radioelemente lassen sich in den Dienst allgemein-chemischer Fragen stellen. Die erforderlichen Mengen an radioaktiver Substanz sind in den meisten Fällen sehr gering, die Art ihrer Prüfung ist einfach. Es wäre m. E. zu begrüßen, wenn noch andere Laboratorien als die wenigen, in denen dies bisher geschieht, die radiochemischen Methoden ihren bisherigen Untersuchungsmethoden zugesellen wollten.

Berlin-Dahlem, Oktober 1934.



Abbild. 10: Eisenoxyd-Gel, 4 Tage auf dem Wasserbade „gealtert“.



Abbild. 11: Aktives Eisenoxyd-Gel plus 10% geglühtes, inakt. Al_2O_3 .

²⁷⁾ R. Brill, Ztschr. Elektrochem. **38**, 669 [1932]; J. Eckell, Ztschr. Elektrochem. **39**, 807 [1933].