

Austauscherharz (mittlere Korngröße 20 bis 30 μ) wird in einem Büchner-Trichter (Fig. 1) auf ein Papierfilter von 27 mm $\varnothing$ in einer Belegung von 50 bis 80 mg/cm² aus wäßriger Aufschwemmung sedimentiert. Durch diese sedimentierte Schicht hindurch wird auf der Saugflasche das zu messende Wasser mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 6 bis 15 ml/cm²·min filtriert. Die festen Stoffe (Ruß) verbleiben vollständig, von den gelösten Kationen mindestens 90% in der Austauscherschicht. Nach einem Durchlauf durch eine zweite Austauscherschicht befindet sich praktisch die gesamte Kationen-Aktivität in den beiden Austauscherschichten. Die Kontrolle durch diese zweite Fraktion ist ratsam, da der

Wirkungsgrad des Austauschers (% adsorbierte aktive Kationen) für Regen verschiedener Herkunft verschieden sein kann und in seltenen Ausnahmefällen in der Praxis unter 80% gefunden wurde. Dieser Extremfall kann bei hohem Ballast an inaktiven Kationen, also bei hohem Salzgehalt des Regenwassers eintreten.

Durch die geringe Korngröße des Austauscherharzes von 20 bis 30 μ wird die notwendige hohe Adsorptionsgeschwindigkeit erreicht. Käuflicher Austauscher*) üblicher Korngröße von einigen zehntel Millimetern wird in luftgetrocknetem Zustand in der Kugelmühle gemahlen, durch ein 70 μ -Sieb gesiebt, mit Wasser aufgeschlämmt und die überstehende Suspension nach dem Absetzen abgossen, um Teilchen unter 10 μ , welche das Filter schnell verstopfen würden, weitgehend auszuschleiden. Vor dem Filterprozeß wird der Austauscher in wenig Wasser gequollen, um seine Adsorptionsfähigkeit auf den Höchstwert zu bringen.

Die belegte Schicht weist eine mit wachsender Tiefe unter der Oberfläche steil abfallende Aktivitätsdichte auf, wenn sie nicht lange feucht gelassen (Ionendiffusion!) und die optimale Filtriergeschwindigkeit von 6 bis 15 ml/min · cm² eingehalten wird, unter den angegebenen Bedingungen 1 Liter in 15 bis 30 min.

Von den Präparaten kann auf verschiedene Weise die β -Aktivität unter dem Fensterzählrohr gemessen werden:

1. direkt nach Entnahme der Schicht auf der Filterpapierunterlage, 2. nach Durchmischen im Probeschälchen, 3. nach Veraschung, 4. nach Eluieren der aktiven Substanz in konzentrierter Lösung.

1. Die Direktmessung an der Oberflächenschicht dürfte nur kleine Fehler der Selbstabsorption und Rückstreuung an der Unterlage aufweisen, erfordert aber streng genommen einen flächenhaften Eichstrahler auf Nichtmetallunterlage.

2. Die Eichung für das durchmischte Präparat, dessen Zählrate aber infolge Selbstabsorption je nach Härte der β -Strahlung um 40% gegenüber Fall 1 verringert sein kann, erfolgt mit einem Eichpräparat gleicher Ausdehnung und Massenbelegung, z. B. KCl oder im Idealfall einem Mischpräparat mit in bezug auf die Probe möglichst gleichem β -Spektrum.

3. Durch Veraschung (anfangs bei 300° C, dann 450° C) kann die Festsubstanz auf unter 1/4 verringert werden bei Verlusten von wenigen %. Ohne Mühe kommt man bei Verarbeitung nur einer Fraktion von 3 Liter Wasser auf 30 mg/Liter Wasser herunter.

4. Die Eluierung der Aktivität aus dem Austauscher mit Säure ist bisher noch nicht quantitativ gelungen.

Das Anreicherungsverfahren mit Ionenaustauscher ist überall dort empfehlenswert, wo mit kleinstem Aufwand in kürzester Zeit routinemäßig aus großen Wassermengen mit wenig Salzgehalt hochangereicherte Präparate gewonnen werden sollen. Aus 1 Liter Regenwasser kann in 20 min ein gutes Präparat hergestellt werden. Die Präparate haben den eichtechnischen Vorteil, daß sie — vorausgesetzt, daß nicht etwa übermäßige Rußmengen im Regen enthalten sind — eine festgelegte Massenbelegung aufweisen, für welche zur weitgehenden Ausschaltung von Fehlern durch Selbstabsorption und Rückstreuung äquivalente Eichpräparate bereitgehalten werden können.

Die mit Austauscher gemessenen Kationen-Aktivitäten liegen meistens wenige % über den nach Eindampfen gemessenen Aktivitäten. Nur in Fällen hoher Anionen-Aktivitätsanteile liegen die Austauscherwerte unter den Eindampfwerten. Die Anionen-Aktivität kann gesondert im Anschluß an obiges Verfahren mit basischem Austauscher**) ausgezogen werden. Es ist noch nicht voll gesichert, ob gelegentlich gemessene hohe Anionenanteile von 40% vorwiegend jungen Spaltprodukten (¹³¹J) zuzuordnen sind.

Hannover, Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule

A. HINZPETER

Eingegangen am 27. September 1957

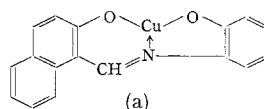
*) Z. B. Lewatit S 100 (Bayer); Permutit RS (Permutit AG., Berlin-Schmargendorf); Ionenaustauscher I (Merck).

**) Z. B. Lewatit MN.

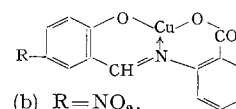
Magnetic Moments and the Structure of Some Copper Chelates

We have reported¹⁾ that the so-called tricoordinated copper complexes show a magnetic moment considerably smaller than the theoretical value predicted from the presence of one odd electron. A possible explanation for the subnormal moments was afforded by the formation of binuclear complexes, a presumption based on the results of X-ray crystal analysis and paramagnetic resonance absorption of related copper compounds.

Further studies were made on the magnetic susceptibilities of the following copper complexes: (a) 2-hydroxynaphthaldehyde-(1)-[2-hydroxyanil] Cu(II), (b) 5-nitrosalicylanthranilic acid Cu(II), (c) 5-bromosalicylanthranilic acid Cu(II), (d) 2-hydroxyformazylbenzene Cu(II)²⁾, and (e) 2-carboxyformazylbenzene Cu(II)²⁾.

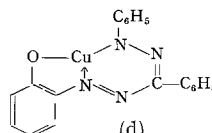


(a)

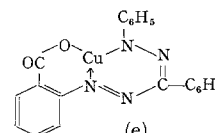


(b) R = NO₂,

(c) R = Br



(d)



(e)

Table 1 shows the magnetic moments, μ , in Bohr magnetons per one atom of copper calculated from the gram susceptibilities, χ , measured at 25° C and the diamagnetic contributions of the chelated groups.

Table 1

Chelates	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$\chi \cdot 10^6$	2.01	3.81	3.40	1.83	2.94
μ (B. M.)	1.39	1.87	1.87	1.44	1.81

It will be seen that some of the tricoordinated copper complexes show subnormal magnetic moments while others have normal moments a little greater than the theoretical value of 1.73 B. M., the excess being attributable to orbital contributions.

The general characteristic of the tricoordinated copper complexes showing a normal magnetic moment seems to be the presence of a six-membered chelate ring having only one double bond, whereas in those complexes showing subnormal moments, the copper atom is involved in rings each of which is either a five-membered ring or a six-membered one having

two double bonds. Unlike a five-membered ring and a six-membered ring having two double bonds, both of which are planar, a six-membered ring having only one double bond has a three-dimensional structure³⁾. Since from steric reasons, the approach of two copper atoms to such a small distance as to cause an appreciable exchange effect is hindered by the presence of a three-dimensional ring, the formation of dimers will not take place, resulting in the normal magnetic moment for this type of tricoordinated complexes.

Chemical Department, Nagoya University, Chikusa, Nagoya, and Chemical Laboratory, Faculty of Liberal Arts, Saga University, Saga, Japan

MICHIHIKO KISHITA, YONEICHIRO MUTO and MASAJI KUBO
Eingegangen am 22. Oktober 1957

¹⁾ KISHITA, M., Y. MUTO and M. KUBO: Naturwiss. 44, 372 (1957). — ²⁾ WIZINGER, R., and V. BULO: Helv. chim. Acta 32, 901 (1949). — ³⁾ SAKASHITA, K.: J. Chem. Soc. Japan 74, 315 (1953).

Bruchfiguren an Sinterchrom

In pulvermetallurgisch hergestellten Chrom-Stäben, die mehrere Stunden bei 1350° C in einer Wasserstoffatmosphäre gesintert worden waren, lagen an der Grenze der ehemals getrennten Chrom-Pulverteilchen Chrom-Chromoxyd-Mischkri-

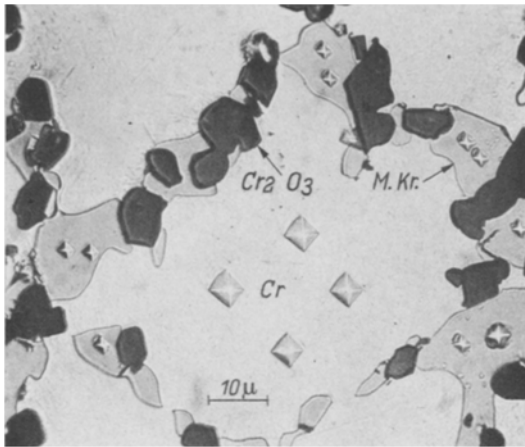


Fig. 1. Schliffbild von Sinterchrom. 200 sec in Ferrizyanidlösung geätzt. Mikrohärt: H_m (Chrom) = 428 kg · mm⁻², H_m (Mischkristall) = 2900 kg · mm⁻², (Last = 6 g)

stalle und restliche Chromoxydteilchen (Cr_2O_3) vor¹⁾ (Fig. 1). Elektronenmikroskopische Bruchgefügeuntersuchungen zeigen, daß der Chrom-Chromoxyd-Mischkristall offenbar besonders geeignet ist, sog. Wallnersche Linien festzuhalten (Fig. 2).

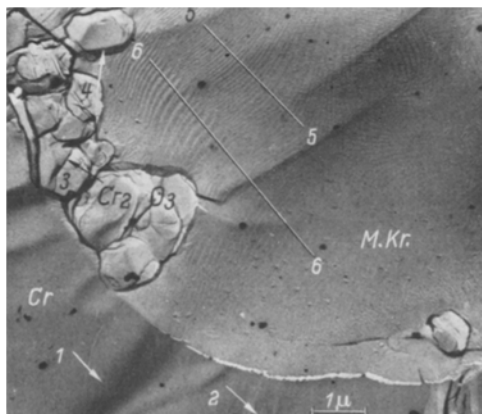


Fig. 2. Bruchgefügebild von Sinterchrom

Während das von definierten geometrischen Gebilden gestaltete Bruchbild für den Mischkristall typisch ist, deutet das Chromkorn stellenweise strahligen Bruch an [(1) und (2) in Fig. 2]. Durch die aus Anhäufungen mehrerer Körner bestehenden Oxydinseln bewegt sich die Bruchfront wohl so, daß sie den Weg des geringsten Widerstandes zwischen ihnen wählt. Seltener wird ein Korn von der Bruchfront, eine Kristallfigur

hinterlassend, transkristallin getrennt (3), (4), nämlich dann, wenn es sich als Hindernis nicht umgehen läßt.

Im linken oberen Bildviertel sind deutlich drei teilweise überlagerte und etwa parallel zur Bilddiagonale oszillierende Spaltsysteme voneinander zu trennen, woran sich unterhalb des Oxydkornes⁴⁾ eine kleinere Störung anschließt. Die „Wellenlänge“ der Spaltstufen scheint in Richtung auf die Bildmitte zu wachsen, wobei die Stufenhöhe gleichzeitig abnimmt. Der mittlere Stufenabstand d_s der hervorstechenden Wellenzüge gegenläufiger Krümmung (5—5; 6—6) beträgt etwa 80 und 140 mμ.

Die Aufnahme wird jedoch von einer Schar unvollständig ausgebildeter Einheitshyperbeln beherrscht, die im einzelnen in feinere Kristallstufen auflösbar sind. Man gewinnt den Eindruck, als ob die Anwesenheit der Oxydkörner im Mischkristall Spannungen verursacht hatte, die ihrerseits zur Struktur des Bruchbildes beitrugen und bewirkten, daß die Hyperbelschar unvollständig blieb und im II. Quadranten sichtbar gestört ist.

In Fig. 3, die zwei benachbart liegende Mischkristalle sowie Inseln eingelagerten Chromoxydes wiedergibt, haben sich

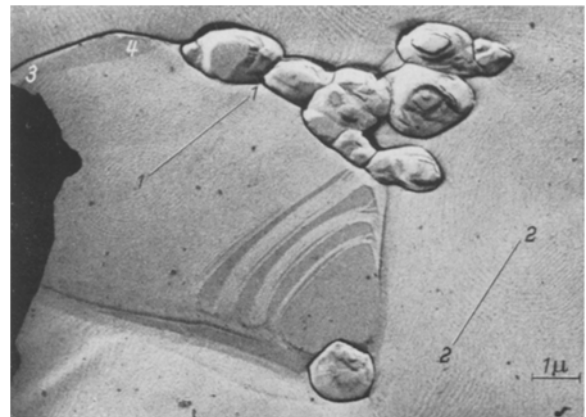


Fig. 3. Bruchgefügebild von Sinterchrom

Systeme konzentrischer Ellipsen, zum Teil verhältnismäßig unbeeinträchtigt, ausgebildet. Auch Korngrenzen können Anlaß zu Störungen geben (3), (4).

Die Symmetrie der linken Bruchfigur läßt vermuten, daß der Bruchfortschritt über dem abgebildeten Kristalliten benachbarte Hindernisse so geleitet wurde, daß er sich auf die gebrochene Fläche als Zugspannung auswirkte [vgl. 2)]. Das dreizählige, abgestufte Gebilde unterhalb der Bildmitte kann aus Wachstumsvorgängen entstanden gedacht werden.

Drei Faktoren dürften für die Struktur eines Bruchbildes bestimmend sein: 1. Die Spannungsverteilung im Material. — 2. Die Art, in der das Korn an der Bruchstelle beansprucht wird (Zug bzw. Druck, Scherung bzw. Torsion oder zusammengesetzte Beanspruchungen). — 3. Gittertyp und kristallographische Orientierung des Kornes relativ zur getrennten Bruchfläche.

An den Ellipsen werden die Distanzen d_s der Spaltstufen längs der eingezeichneten Schnitlinien (1—1; 2—2) im Mittel zu etwa 70 und 110 mμ gefunden.

Im Sinne von A. SMEKAL kann versucht werden, die Frequenz der sekundären Bruchwellen größenordnungsmäßig abzuschätzen. Ist die Wellenlänge klein gegen die Stababmessungen, dann gilt für die Schallgeschwindigkeit [vgl. 3), S. 560]:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \cdot f(\sigma) = v \cdot \Delta = v \cdot 2d_s.$$

Werte für E -Modul E , Dichte ρ und Poissonsche Konstante σ des Mischkristalles liegen nicht vor. Sie dürften erst dann meßbar sein, wenn es gelänge, den reinen Mischkristall zu erzeugen. Für den Querkontraktionskoeffizienten wurde angenommen, daß er sich zwischen dem der Gläser (1/4) und dem der metallischen Elemente (1/3) bewegt, also $\sigma_{\text{M.Kr.}} \approx 0,29$, während die Dichte als Mittel zwischen den Dichten von Chrom (6,92 g · cm⁻³) und Chromoxyd (5,21 g · cm⁻³) zu $\rho_{\text{M.Kr.}} \approx 6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ veranschlagt wurde. Der E -Modul wurde über den Vergleich der Mikrohärt des Mischkristalles mit der ähnlicher Substanzen zu $E_{\text{M.Kr.}} \approx 2,5 \cdot 10^6 \text{ kp} \cdot \text{cm}^{-2}$ geschätzt.