

## Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen an kristallinen Niederschlägen.

Von Prof. Dr. OTTO HAHN, Berlin-Dahlem.

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Frankfurt a. M. am 13. Juni 1930.

(Eingeg. 23. Juli 1930.)

Im periodischen System sind alle Stellen vom Element 81, dem Thallium, bis hinauf zum Uran mit der Ordnungszahl 92, mit Ausnahme der leeren Plätze beim Ekajod und Ekacäsium mit radioaktiven Substanzen besetzt. Viele davon sind so kurzlebig und damit so stark aktiv, daß ihre Nachweisbarkeit in praktisch unendlich geringer Menge möglich ist. Von manchen gibt es inaktive oder schwach aktive Isotope, so daß durch Vermischen der stark aktiven mit den anderen Isotopen ein kontinuierlicher Übergang von unwägbaren zu wägbaren Mengen möglich ist:

Tabelle 1.

Nachweisbarkeit chemischer Elemente durch isotope radioaktive Atomarten.

Gewichtsmenge der Radioelemente in mg bei gleicher Anzahl zerfallender Atome entsprechend 0,1 mg Ra

Element	Radioaktive Atomart	Gewichtsmenge in mg	Element	Radioaktive Atomart	Gewichtsmenge in mg
Thallium Blei	Thorium C'	$3,5 \cdot 10^{-10}$	Emanation	Thorium-Em	$1,1 \cdot 10^{-10}$
	Radium B	$3,1 \cdot 10^{-9}$		Radium-Em	$6,5 \cdot 10^{-7}$
	Thorium B	$7,2 \cdot 10^{-8}$		Thorium X	$6,2 \cdot 10^{-7}$
	Radium D	$1,0 \cdot 10^{-3}$		Radium	0,1
Wismut	Radium C	$2,2 \cdot 10^{-9}$	Actinium	Mesothor 2	$4,5 \cdot 10^{-8}$
	Thorium C	$6,9 \cdot 10^{-9}$		Uran X <sub>1</sub>	$4,3 \cdot 10^{-6}$
	Radium E	$7,8 \cdot 10^{-7}$		Radiothor	$1,2 \cdot 10^{-4}$
	Radium A	$3,5 \cdot 10^{-10}$		Uran Z	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Polonium	Polonium	$2,2 \cdot 10^{-5}$	Protactinium	Protactinium	2,0

Die in der Kolumne 3 stehenden Gewichtsmengen geben in der Zeiteinheit ebensoviel Strahlen ab, wie 0,1 mg Radium, sind also mit größter Leichtigkeit elektroskopisch nachweisbar. Dies bedeutet, daß die Verwendung radioaktiver Substanzen für Fragen der analytischen Chemie noch Aussagen zu machen erlaubt in Fällen, in denen die größeren Methoden der allgemeinen Chemie versagen müssen<sup>1)</sup>.

Was uns hier beschäftigen soll, ist das Verhalten äußerst kleiner Substanzmengen bei Fällungsreaktionen, wobei die „äußerst kleinen Substanzmengen“ in Form radioaktiver Atomarten zur Verwendung gelangen. Gibt es hier überhaupt Gesetzmäßigkeiten, oder werden kleine Mengen immer und überall mitgerissen? Das, was man gemeinhin mit dem Sammelbegriff des Mitreißen bezeichnet, verläuft augenscheinlich nach ganz bestimmten Gesetzmäßigkeiten, deren genaueres Studium heute noch ungelöste Fragen der analytischen, der physikalischen und der Kolloidchemie ihrer Lösung näherbringen wird.

Das erste systematische Studium des Verhaltens von Radioelementen bei Fällungsreaktionen verdanken wir Fajans und seinen Schülern<sup>2)</sup>. Die Arbeiten wurden von Paneth<sup>3)</sup> übertragen auf Adsorptionsvorgänge von Radioelementen an präformierten Niederschlägen.

<sup>1)</sup> Vgl. Paneth, Verwendung von Radioelementen als Indikatoren, diese Ztschr. 42, 189 [1929].

<sup>2)</sup> Siehe z. B. K. Fajans, Radioaktivität usw., 4. Aufl., Braunschweig 1922; v. Hevesy u. Paneth, Radioaktivität, Leipzig 1923.

Das Ergebnis war die Aufstellung der bekannten Fällungs- und Adsorptionsregeln, die, zusammengefaßt, etwa folgendermaßen lauten: „Ein Element in äußerster Verdünnung wird stets in um so höherem Grade von einem schwerlöslichen Niederschlage mitgefällt bzw. an einem solchen adsorbiert, je weniger löslich seine Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Niederschlages ist.“<sup>2)</sup> Wird also z. B. aus einer Lösung, die die Elemente Blei und Wismut enthält, ein Ba-SO<sub>4</sub>-Niederschlag hergestellt, dann fällt das Blei aus, das Wismut bleibt in Lösung; denn das Blei bildet mit den SO<sub>4</sub>-Ionen ein schwerlösliches, das Wismut ein leichtlösliches Sulfat.

Diese Regeln haben sich zunächst gut bewährt. Im Laufe der Jahre häuften sich aber Beobachtungen, die mit den Adsorptions- und Fällungsregeln in dieser einfachen Fassung nicht in Einklang zu bringen waren. So wird z. B. das Bleiisotop ThB beim gewöhnlichen Ausfällen von Mercurijodid oder von Mercurojodid nicht aus der Lösung entfernt, obgleich Bleijodid sehr schwer löslich ist. Das Radium wird bei der Ausfällung von Gips aus wäßriger Lösung nicht oder nur zu sehr geringem Teil mit ausgefällt, obgleich das Radiumsulfat eines der schwerstlöslichen Körper ist, die es gibt, etwa 100mal schwerer löslich als BaSO<sub>4</sub>.

Die Verhältnisse lagen also nicht so einfach, wie man ursprünglich erwartet hatte, und ein eingehendes Studium dieser Fragen mit O. Erbacher und N. Feichtinger führte den Verfasser vor einigen Jahren zu der Formulierung zweier anderer Gesetzmäßigkeiten, die zur Unterscheidung von den früheren Regeln als Fällungs- und Adsorptionssätze bezeichnet wurden<sup>3)</sup>. Hierbei handelte es sich vorerst nur um die Vorgänge, die sich bei wirklicher Niederschlagsbildung bei Anwesenheit geringer Mengen von Radioelementen abspielen, nicht um das, was beim Schütteln des Radioelements an vorgebildeten Niederschlägen vonstatten geht. Es handelte sich also um die Vorgänge, die mit der Fajansschen Fällungsregel korrespondierten. Eine Übertragung auf die Abscheidungsvorgänge an fertigen Niederschlägen im Sinne der Panethschen Adsorptionsregel ist dann unschwer durchzuführen.

Wir machen hier bei der Ausscheidung eines Elements unterhalb seines Löslichkeitsproduktes mit einem ausfallenden Niederschlage bewußt einen Unterschied zwischen Fällung und Adsorption und befinden uns hier in einem gewissen Gegensatz zu dem üblichen Sprachgebrauch, der bisher jede Art von Ausscheidung einer Fremdschubstanz mit einem Niederschlage als Mitfällung oder kurz Fällung bezeichnet. Aber die Vorgänge, die der Ausscheidung einer Fremdschubstanz mit einem Niederschlage zugrunde liegen, sind grundsätzlich so verschiedener Art und im allgemeinen so leicht von einander zu unterscheiden, daß eine Unterteilung

<sup>3)</sup> O. Hahn, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2014 [1926].

der Abscheidungsvorgänge in Fällung und Adsorption mindestens als zweckmäßig erscheint.

Erfolgt die Ausscheidung der Fremdschubstanz mit einem kristallinen Niederschlage unter allen Umständen, ganz unabhängig von der Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung, von der Größe der Oberfläche, von der Art der Aufladung, so bezeichnen wir diese Art der Abscheidung als Fällung. Die Aussage des Fällungssatzes ist dann die, daß eine solche von allen äußeren Bedingungen unabhängige Ausscheidung des Elements großer Verdünnung mit dem Niederschlage nur dann erfolgt, wenn das betreffende Element bzw. Ion in den Niederschlag zu einem Mischkristall eingebaut wird.

Auf Grund dieses Satzes lassen sich nun Aussagen machen, die bisher nicht möglich waren. Wenn nämlich die Ausscheidung einer Substanz nach dem Fällungssatz erfolgt, so bildet sie mit dem Niederschlage Mischkristalle, auch wenn makroskopisch die beiden Verbindungen normalerweise keine Mischkristalle bilden. Es handelt sich also um eine Isodimorphie, die in dem betreffenden Falle bisher nicht bekannt war. (Einige Beispiele werden folgen.)

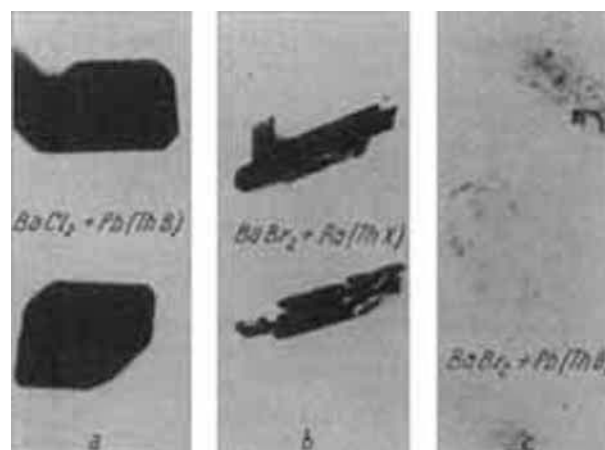
Die zweite Möglichkeit der Abscheidung einer in äußerst geringer Menge vorliegenden Fremdschubstanz mit einem kristallinen Niederschlage ist nun ganz anderer Art. Der Betrag der Abscheidung ist in weiten Grenzen abhängig von der Art der Niederschlagsbildung, der Größe der Oberfläche des Niederschlags und seiner Aufladung. Die Abscheidung kann also je nach den Versuchsbedingungen weitgehend erzwungen oder weitgehend zurückgedrängt werden. In diesem Falle kann es sich nicht um Bildung von Mischkristallen handeln, sondern nur um eine Adsorption. Alle Bedingungen, die für eine Adsorption günstig sind, erleichtern die Abscheidung, und diese Bedingungen sind im wesentlichen eine große Oberflächenausbildung, eine der Ladung des zu adsorbierenden Ions entgegengesetzte Ladung des Niederschlags, Schwerlöslichkeit der Adsorptionsverbindung.

Die Fällung wird also bedingt durch isomorphe oder isodimorphe Mischbarkeit des Fremdions mit dem Niederschlag; die Adsorption bedingt mehr oder weniger labile Adsorptionsverbindungen, deren Verhalten von der Natur des Adsorptivs und des Adsorbens weitgehend abhängig ist.

Daraus folgt die Möglichkeit, die eigentliche Fällung und die Adsorption, oder etwas kraß ausgedrückt, den Einbau und den Anbau bei Fällungsreaktionen zu unterscheiden. Bei der Mischkristallbildung ist das Fremdion durch das gesamte Gitter des Niederschlags verteilt. Seine Entfernung vom Niederschlage ist nur möglich, wenn der Niederschlag selbst gelöst wird. Bei der Adsorption erhält man unter sonst gleichen Fällungsbedingungen einen wesentlichen Unterschied im Betrage der Ausscheidung, wenn man die Fällung etwa eines Kations mit einem Überschuß oder Unterschluß des fällenden Anions macht. Die Ausbildung große Kristalle fördernder Versuchsbedingungen — Arbeiten in der Hitze, Verwendung stärkerer Säuren usw. — verringert die Adsorption oder drängt sie ganz zurück. Wichtig ist hier auch die stärkere oder schwächere polare Natur des Niederschlags.

Wir wenden uns zunächst zu dem isomorphen Einbau einer Fremdschubstanz in das Gitter. — Auf die verschiedenartigen Gesetzmäßigkeiten, die bei der Kristallisation typisch isomorpher Salzpaare (wie Radiumbromid-Bariumbromid) beobachtet werden, soll hier nicht ein-

gegangen werden<sup>4</sup>). — Interessant liegen die Verhältnisse dort, wo man aus chemischen oder kristallographischen Gründen nicht erwarten sollte, daß ein Element in großer Verdünnung mit einer anderen Verbindung unter Mischkristallbildung eingeschlossen wird. Bei den in großer Verdünnung leicht nachweisbaren Radioelementen wurde dennoch in solchen Fällen des öfteren ein Mitausfällen des Radioelements beobachtet. So ist seit langem bekannt, daß bei der fraktionierten Kristallisation des Radiums mittels Bariumchlorid die Bleisotope RaB bzw. RaD mit in die Kristalle gehen, obwohl Bariumchlorid monoklin kristallisiert, das Bleichlorid dagegen rhombisch. Bariumbromid dagegen, das ebenfalls monoklin kristallisiert, aber nicht isomorph ist mit dem Bariumchlorid, nimmt kein oder nur spurenweise Blei in Form von RaB in sein Gitter auf. Die naheliegende Erklärung ist hier eine isodimorphe Mischbarkeit des vielen Bariumchlorids mit dem wenigen Bleichlorid, während im Falle der Bromide eine solche Mischbarkeit nicht auftritt. Daß diese Erklärung zutreffen dürfte, läßt sich auch photographisch gut erkennen. Die Abbildung a gibt die Radio-  
graphien von Bariumchlorid mit einer kleinen Menge



von isodimorph eingeschlossenem Blei (ThB), auf Abbildung c dagegen sieht man Bariumbromid mit adsorptiv angelagertem Blei (ThB). Zum Vergleich sind auf b normale Mischkristalle von Bariumbromid-Radiumbromid eingefügt. In allen Fällen wurden die schön ausgebildeten Kristalle im Dunkeln auf eine photographische Platte gelegt und nach einiger Zeit entwickelt. In den Fällen Bariumchlorid-Bleichlorid (a) und Bariumbromid-Radiumbromid (b) beobachten wir eine völlig homogene Verteilung durch die Masse der Kristalle hindurch, im anderen Falle (c) eine diskontinuierliche Verteilung an irgendwelchen bevorzugten Adsorptionszentren; die Konturen der Kristalle treten in letzterem Falle nur schwach hervor. Fall a ist also ein Beispiel erzwungener Isomorphie (Isodimorphie), Fall b ein Beispiel normaler Isomorphie, Fall c gibt das typische Bild einer Adsorption.

Die schon früher gemachte Beobachtung<sup>5</sup>), daß das rhombisch kristallisierende Bleisulfat (in Form seines radioaktiven Isotops ThB) mit dem ebenfalls rhombisch kristallisierenden aber mit Bleisulfat nicht isomorphen Kaliumsulfat Mischkristalle bildet, wurde in neueren Versuchen bestätigt<sup>6</sup>). Dasselbe hat auch statt, wenn man

<sup>4</sup>) Sie sind im Institute des Verfassers eingehend von Herrn Dr. Riethl, den Herren Käding und Mumbrauer untersucht worden und werden in der Ztschr. physikal. Chem. und in den Dissertationen der letztgenannten Herren besprochen.

<sup>5</sup>) O. Hahn, Naturwiss. 14, 1196 [1926].

<sup>6</sup>) Unveröffentlichte Versuche von Herrn Käding.

das Kaliumsulfat durch das mit ihm Mischkristalle bildende Thallsulfat ersetzt. Wir beobachten also isodimorphe Mischkristalle des ThB-Sulfats mit Kalium- und Thallsulfat, dagegen keine Mischkristalle des ThB-Sulfats etwa mit dem regulären wasserhaltigen Kaliumaluminiumsulfat (Alaun) oder dem monoklinen wasserhaltigen Natriumsulfat.

Schließlich sollen noch einige Versuche mit Silberchromat erwähnt werden. Das Silberchromat gibt makroskopisch weder mit Blei noch mit Bariumchromat Mischkristalle. Minimale Mengen Blei in Form von ThB geben aber isodimorphe Mischungen mit Silberchromat; Radium (das dem Barium sehr ähnlich ist) dagegen nicht. Die Versuche mit Silberchromat und ThB wurden nach den verschiedensten Richtungen hin variiert. Das Ergebnis war immer das gleiche. Es liegt hier also der merkwürdige Fall einer isodimorphen Vertretbarkeit des einwertigen Silbers durch das zweiwertige Blei<sup>7)</sup> vor.

Die zweite Art der Abscheidung, der adsorptive Anbau einer Substanz an einem Niederschlag, kann in solchen Fällen eintreten, bei denen das aus der Lösung zu entfernende Ion mit dem Niederschlag keine Mischkristalle bildet. Nach der Aussage des Adsorptionssatzes spielt in diesen Fällen adsorptiven Anbaus die Ladung des entstehenden Niederschlags eine ausschlaggebende Rolle.

Es sei hier an die schönen Versuche von Lottermoser erinnert über die Fällung von Halogensilber mit einem Überschuß von Halogen oder einem solchen von Silber<sup>8)</sup>. Im ersteren Falle wird der Niederschlag oder das gebildete Sol bei dem Überschuß von Halogen negativ, im letzteren bei Silberüberschuß positiv aufgeladen. Im Anschluß an diese Arbeiten machten Fajans und v. Beckerath<sup>9)</sup> ihre interessanten Adsorptionsversuche mit radioaktivem Blei an solchen negativ oder positiv aufgeladenen Silbersolen. Das positive Bleiion wurde an den negativ geladenen Halogenkörpern adsorbiert, an den positiven Silberkörpern nicht.

Der von uns aufgestellte Adsorptionssatz ist eine Verallgemeinerung dieser Beobachtungen. Handelt es sich, wie in den von uns bearbeiteten Fällen, um die Adsorption eines Kations, dann soll der adsorbierende Niederschlag eine negative Ladung erteilt bekommen. Dies dürfte prinzipiell in einfachster Weise durch Fällung des Niederschlags mit einem Überschuß des fällenden Anions geschehen.

In den früheren Mitteilungen des Verf. und seiner Mitarbeiter sind eine ganze Anzahl derartiger Fälle beschrieben. Für den Fernerstehenden seien hier nur zwei Beispiele angeführt, sie beziehen sich auf die Adsorption von Blei (ThB) an oberflächenreich ausfallendem Gips und auf die Adsorption von Thallium (ThC'') an vorher ausgefällttem Silberbromid.

Tabelle 2.

Adsorption von ThB (Blei) bei der Fällung von Gips aus alkoholischer Lösung.

1. Überschuß von: $H_2SO_4$	gef. Gipsmenge	adsorb. ThB-Menge
5% $H_2SO_4$ . . . . .	91,4%	88,0%
10% $H_2SO_4$ . . . . .	93,0%	85,6%
10% $H_2SO_4$ . . . . .	95,8%	92,2%
100% $H_2SO_4$ . . . . .	100,0%	98,4%

<sup>7)</sup> Einzelheiten über diese Versuche finden sich in der zur Zeit in Durchführung begriffenen Dissertation von Herrn Mumbrauer.

<sup>8)</sup> A. Lottermoser, Ztschr. physikal. Chem. [2] 72, 39 [1905]; 73, 374 [1906].

<sup>9)</sup> K. Fajans und R. v. Beckerath, ebenda 97, 478 [1921].

## 2. Überschuß von: $CaCl_2$

10% $CaCl_2$ . . . . .	85,4%	5,2%
20% $CaCl_2$ . . . . .	98,3%	3,6%
100% $CaCl_2$ . . . . .	97,9%	2,6%
100% $CaCl_2$ . . . . .	99,7%	2,8%
700% $CaCl_2$ . . . . .	100,0%	1,7%

Tabelle 3.

Adsorption von ThC'' (Thallium) an AgBr.  
Adsorbens:  $2 \cdot 10^{-4}$  g mol AgBr in 10 cm<sup>3</sup> Volumen.

Konzentration der überschüssigen Br <sup>-</sup> -Ionen		H <sup>+</sup> -Ionen	ThC'' (Thallium) adsorbiert (in Prozenten)
0,28 norm.	0,30 norm.		94
			96
			93
0,20 "	0,22 "		88
			92
0,002 "	0,022 "		40

Adsorption von ThC'' (Thallium) an AgBr.  
Adsorbens:  $2 \cdot 10^{-4}$  g mol AgBr in 10 cm<sup>3</sup> Volumen.

Konzentration der überschüssigen Ag <sup>+</sup> -Ionen		H <sup>+</sup> -Ionen	ThC'' (Thallium) adsorbiert (in Prozenten)
0,002 norm.	0,02 norm.		2,3
0,001 "	0,02 "		2,7
~0,00... "	0,02 "		3,4

Aus beiden Tabellen ersieht man deutlich, wie die Adsorption des radioaktiven Kations mit zunehmendem Überschuß des fällenden Anions, also zunehmender negativer Ladung wächst, mit Überschuß des fällenden Kations, also zunehmender positiver Ladung sinkt.

Nun ist die Oberflächenladung eines entstehenden Niederschlags nicht nur eine Funktion seiner Oberflächengröße, sondern auch eine Funktion seiner stärker oder schwächer polaren Natur. Sehr gut läßt sich dies erkennen, wenn man verschieden polare Adsorbentien unter möglichster Konstanthaltung der Verhältnisse in der Lösung auf ihr Adsorptionsvermögen einem und demselben Kation gegenüber untersucht.

In der Tabelle 4 ist die Adsorption von Blei (ThB) an Silberbromid und an Quecksilber(I)bromid bei steigendem Bromionenüberschuß in schwacher Säure gegenübergestellt.

Tabelle 4.

Adsorption von ThB (Blei) an AgBr bei Abwesenheit von überschüssiger  $HNO_3$ .

Adsorbens:  $2 \cdot 10^{-4}$  g mol AgBr in 10 cm<sup>3</sup> Volumen.

Konzentration der überschüssigen Br <sup>-</sup> -Ionen		H-Ionen	ThB adsorbiert (in Prozenten)
0,01 norm.	0,03 norm.		88
0,02 "	0,04 "		95
0,04 "	0,06 "		97
0,06 "	0,08 "		97

Adsorption von ThB (Blei) an HgBr bei Abwesenheit von überschüssiger  $HNO_3$ .

Adsorbens:  $2 \cdot 10^{-4}$  g mol HgBr in 10 cm<sup>3</sup> Gesamtvolumen.

Konzentration der überschüssigen Br <sup>-</sup> -Ionen		H-Ionen	ThB adsorbiert (in Prozenten)
0,005 norm.	0,025 norm.		1,0
0,01 "	0,03 "		2,1
0,03 "	0,05 "		8,6
0,05 "	0,07 "		12,0

Wir sehen die weit größere Adsorption an dem stärker polaren Silbersalz gegenüber dem schwach polaren

Mercurosalz. Besonders deutlich wird dies, wenn man durch Zusatz steigender Säuremengen die Kristallisation oder Koagulation des Niederschlags beschleunigt, also die Oberfläche verkleinert.

In der Tabelle 5 zeigt sich diese Wirkung steigenden Säurezusatzes.

Tabelle 5.

Adsorption von ThB an AgBr in Anwesenheit von überschüssiger  $\text{HNO}_3$ .

Adsorbens:  $2 \cdot 10^{-4}$  g mol AgBr in 12 cm<sup>3</sup> Volumen. Br-Überschuß  $8 \cdot 10^{-3}$  norm.

$\text{HNO}_3$ -Konzentration	ThB adsorbiert in Proz.
0 norm.	85
0,04 "	40
0,17 "	24
0,25 "	19
0,50 "	17
1,0 "	14
1,8 "	10,5

Adsorption von ThB (Blei) an HgBr in Anwesenheit von  $\text{HNO}_3$ .

Adsorbens:  $2 \cdot 10^{-4}$  g mol HgBr in 10 cm<sup>3</sup>; Br-Überschuß  $10^{-2}$  norm.

$\text{HNO}_3$ -Konzentration	ThB adsorbiert in Proz.
0,01 norm.	1,5
0,10 "	0,5
0,5 "	nicht nachweisbar

Selbst in 1,8-n-Salpetersäure ist die Adsorption des Bleis am Silbersalz noch deutlich wahrnehmbar, beim Quecksilbersalz in halb normaler Säure (bei gleichem Halogenüberschuß) nicht mehr nachweisbar.

Für die analytische Chemie ergibt sich auch aus diesen Versuchen das ja schon in der Praxis verwendete Verfahren, Niederschläge in möglichst oberflächenarmer, gut kristallisierender und daher gut filtrierbarer Form auszuführen. Alle Adsorptionsvorgänge werden dadurch stark zurückgedrängt. Je mehr man von diesem Grundsatz abgeht, desto mehr entfernt man sich von der Arbeitsweise des Analytikers, man kommt in das Gebiet des Kolloidchemikers; die Vorgänge an den Grenzflächen werden ausschlaggebend, Ladungs- und Adsorptionserscheinungen spielen dann eine Hauptrolle.

Die Größe der Ladung und damit der Betrag der Adsorption steigt also bei einem und demselben Adsorbens innerhalb gewisser Konzentrationen des fällenden Anions mit dessen Überschuß und mit steigender Oberfläche des Niederschlags. Bei verschiedenen Adsorbentien ist der Betrag der Aufladung eine Funktion der Polarität des Niederschlags. Stärker polare Niederschläge adsorbieren stärker als Niederschläge gleicher Löslichkeit, aber schwächer polarer Natur.

In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse aber doch nicht so einfach, wie es nach dem Obigen erscheinen möchte. Fajans und seine Schüler, vor allem Fajans und Gruz<sup>10)</sup> haben in einer Anzahl von Versuchen auch dann noch eine deutliche Adsorption gefunden, wenn dem Niederschlag keine zur Ladung des zu adsorbierenden Ions entgegengesetzte Ladung erteilt worden war. In einzelnen Fällen wurden sogar Adsorptionen beobachtet, wenn der Niederschlag mit einem gewissen Überschuß des mit der Ladung des zu adsorbierenden Ions gleich geladenen Ions hergestellt wurde. Beispiele hierfür sind die Adsorption des negativ ge-

ladenen Erythrosin-Anions an mit einem Überschuß von Bromkalium hergestellten, also negativ aufgeladenen Bromsilber<sup>11)</sup> oder die Adsorption von radioaktivem Blei an einer Anzahl schwerlöslicher Silbersalze, auch wenn letztere keine negative Ladung aufwiesen (Fajans und Gruz). In allen Fällen bleibt aber auch hier das Ergebnis bestehen, daß die beobachtete Adsorption (falls es sich überhaupt um eine solche und nicht um eine Mischkristallbildung handelt!) am entgegengesetzten geladenen Niederschlag immer wesentlich stärker ist. Erwähnt seien hier auch die zahlreichen Beobachtungen über die Adsorption kleiner Substanzmengen mit Bariumsulfat, denen ja allerdings die verschiedensten Erklärungen zugrunde gelegt werden<sup>12)</sup>.

Von einer ganz anderen Seite hat Dr. Imre im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie im Laufe der letzten Jahre das Adsorptionsproblem an oberflächenreichen Niederschlägen angefaßt. Er hat die Adsorption an oberflächenreichen Niederschlägen in ihrer Abhängigkeit von der Zeit quantitativ verfolgt<sup>13)</sup>. Auf seine Ergebnisse sei nur ganz kurz hingewiesen, da er selbst darüber berichtet<sup>14)</sup>.

Man hat es bei den Adsorptionserscheinungen mit zwei prinzipiell verschiedenen Vorgängen zu tun, einer primären oder Momentanadsorption und einer sekundären, zeitlichen oder integralen Adsorption. Die sehr rasch erfolgende Primäradsorption ist eine Funktion der Oberflächenladung des Adsorbens und der Wertigkeit des zu adsorbierenden Ions, die Schwerlöslichkeit der Adsorptionsverbindung spielt dabei keine Rolle.

Die sekundäre oder zeitliche Adsorption entsteht durch eine Art Molekülbildung an der sich verkleinernden Oberfläche und fällt dann ins Gewicht, wenn die gebildeten Moleküle schwer löslich oder leicht hydrolysierbar sind, weil dann ihre Rücklösung langsam verläuft. Man hat im Falle schwerlöslicher Adsorptionsverbindungen also zwei gegeneinander laufende Vorgänge: Die primäre Ionenadsorption, die mit der Zeit wegen Verkleinerung der Oberfläche des Adsorbens immer kleiner wird; die sekundäre (Molekül) Adsorption, die bei langsam verlaufender Oberflächenverkleinerung des Niederschlags Veranlassung zu einer sich über viele Stunden erstreckenden Adsorptionszunahme geben kann. Bei leichtlöslichen Adsorptionsverbindungen ist die sekundäre Adsorption vernachlässigbar klein, weil die Rücklösung des Adsorptionsmoleküls sehr schnell erfolgt, die primäre Adsorption ist dagegen z. B. bei dreiwertigen leichtlöslichen Verbindungen wesentlich höher als bei ein- oder zweiwertigen schwerlöslichen Verbindungen.

Es hat den Anschein, daß die systematischen Versuche von Imre zu einer wesentlich vertieften Vorstellung über das Wesen der Adsorptionsvorgänge an oberflächenreichen Niederschlägen führen werden. Und hier scheinen gerade die leicht nachweisbaren Radioelemente ein besonders geeignetes Versuchsmaterial darzubieten. Kleine Variationen in den Arbeitsbedingungen lassen sich durch das quantitativ so genau zu erkennende Verhalten der praktisch unwägbaren Radioelemente noch dann untersuchen, wenn die nur in vieltausendfach grö-

<sup>11)</sup> K. Fajans und O. Hassel, Ztschr. Elektrochem. 29, 495 [1923].

<sup>12)</sup> Vgl. hierzu den Vortrag von Böttger: Über das Bariumsulfatproblem, der ebenfalls in der Fachgruppe für analytische Chemie am 13. Juni gehalten wurde (Ref. Ztschr. angew. Chem. 43, 551 [1930]).

<sup>13)</sup> L. Imre, Ztschr. physikal. Chem. A 146, 41 [1929].

<sup>14)</sup> Vgl. die auf diese Mitteilung folgende Arbeit von L. Imre.

<sup>10)</sup> Noch nicht veröffentlichte Untersuchungen, deren experimentelle Ergebnisse mir in liebenswürdiger Weise von Herrn Fajans zur Kenntnis gebracht wurden.

Beren Mengen nachweisbaren inaktiven Elemente noch keine Unterscheidungen zulassen.

### Zusammenfassung.

1. Eine Unterteilung der Vorgänge bei der Abscheidung kleiner Substanzmengen mit kristallinen Niederschlägen in eigentliche „Fällung“ und in „Adsorption“ erscheint zweckmäßig. Die „Fällung“ verläuft unabhängig von den Fällungsbedingungen und wird bedingt durch isomorphe oder isodimorphe Mischkristallbildung.

2. Die Adsorption ist weitgehend abhängig von den Bedingungen der Niederschlagsbildung. Sie wird durch

die früheren Fällungs- und Adsorptionsregeln (Fajans und Paneth) nicht genügend erfaßt.

3. Der neuere Adsorptionssatz (Hahn) kommt durch Berücksichtigung der Ladung des Niederschlags den tatsächlichen Verhältnissen näher, aber auch der Adsorptionssatz kann die Gesamtheit der Vorgänge nicht restlos erklären.

4. Das, was man gemeinhin als Adsorption beobachtet, ist vielmehr die Summe von mindestens zwei Vorgängen, einer momentanen Adsorption und einer zeitlichen Adsorption (L. Imre). Beide Vorgänge lassen sich unter gewissen Umständen leicht nebeneinander verfolgen. [A. 102.]

## Adsorption leicht- und schwerlöslicher Elektrolyte an oberflächenreichen Niederschlägen<sup>1)</sup>.

Von Dr. L. IMRE, Berlin-Dahlem.

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 23. Juli 1930.)

Von den Adsorptionserscheinungen haben für den Chemiker wohl diejenigen Vorgänge eine besondere Bedeutung, die sich an der Grenzfläche fest-flüssig abspielen. In den meisten Fällen — vor allem beim analytischen Arbeiten —, besteht die feste Phase aus einem Niederschlag von mehr oder weniger kristalliner Struktur, während die flüssige Phase in Form einer Elektrolytlösung vorliegt. Im folgenden wird von Adsorptionsprozessen in solchen Systemen die Rede sein.

Das Wesen dieser Vorgänge ist im einzelnen noch nicht ganz aufgeklärt. Viele Erfahrungen haben gelehrt, daß einerseits der Oberflächengröße und -ladung<sup>2)</sup>, andererseits der Schwerlöslichkeit der Verbindung des zu absorbierenden Ions mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Niederschlages<sup>3)</sup>, sowie auch der Zusammensetzung des Lösungsmittels eine wichtige Rolle zukommt; doch werden durch diese Faktoren allein die oft sehr verwickelten Oberflächenerscheinungen noch nicht restlos erfaßt. Man hat es hier nur selten mit einem einzigen Vorgang zu tun, so daß also die einzelnen Stufen gegeneinander abgetrennt werden müssen. Ein Charakteristikum ist der zeitliche Verlauf der Vorgänge, den Verf. in den letzten Jahren systematisch untersucht hat.

Der Ausgangspunkt waren Beobachtungen von K. Fajans und K. v. Beckerath<sup>4)</sup> über die Adsorption von radioaktivem Blei an Silberhalogeniden, die später vom Verf.<sup>5)</sup> im Institut von Prof. O. Hahn bestätigt wurden. Es hat sich nämlich gezeigt, daß das Blei (als ThB) an kolloidem Silberbromid nicht nur wesentlich stärker als am Silberchlorid adsorbiert wird, sondern auch stärker als am Silberjodid. Bei der viel größeren Oberflächenentwicklung von Silberjodid gegenüber

Silberbromid und der geringeren Löslichkeit von  $PbJ_2$  gegenüber  $PbBr_2$  war diese Beobachtung selbst unter Berücksichtigung der schwächer polaren Natur des Silberjodides nicht zu verstehen.

Die Untersuchungen des Verfassers über den Einfluß der Zeit auf solche Adsorptionsvorgänge zeigen nun, daß die Adsorption von Blei (ThB) an besonders oberflächenreichem Silberjodid sehr lange zunimmt (Abb. 1, obere Kurve<sup>6)</sup>), obgleich sich die Oberfläche und damit

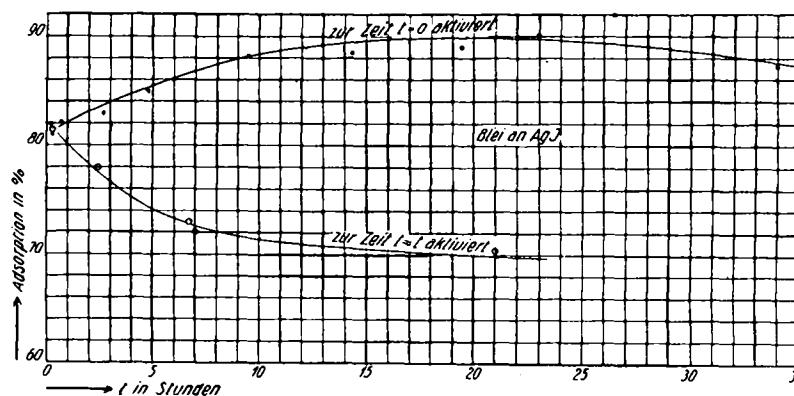


Abb. 1.

Adsorption von Blei (PbB) an Silberjodid als Zeitfunktion.

die Adsorptionsfähigkeit infolge Koagulation zunehmend vermindern (Abb. 1, untere Kurve).

Dieser Befund läßt sich offenbar mit den Erfahrungen über die im allgemeinen sehr große Geschwindigkeit der reinen (Ionen-) Adsorptionsvorgänge nicht in Einklang bringen. In den Fällen, wo man eine solche langsame Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes findet<sup>7)</sup>, neigt man im allgemeinen zu der Ansicht<sup>8)</sup>, daß an der Oberfläche eine chemische oder topochemische Reaktion stattfindet (etwa als Übergang zur festen Lösung). Von dieser Annahme ausgehend, sollen die hier gefundenen Zeitvorgänge gleichzeitig im Zusammen-

<sup>1)</sup> Allgemeiner Vortrag in der Fachgruppe für analytische Chemie des V. d. Ch. in Frankfurt a. M., am 13. Juni 1930.

<sup>2)</sup> O. Hahn, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2015 [1926]; Naturwiss. 14, 1197 [1926].

<sup>3)</sup> Fällungs- und Adsorptionsregeln von Fajans und Paneth, Physikal. Ztschr. 15, 924 [1914]; Ztschr. physikal. Chem. 89, 513 [1915]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3486 [1913] u. 48, 700 [1915]; vgl. auch O. Hahn, l. c.

<sup>4)</sup> Ztschr. physikal. Chem. A 97, 496 [1921].

<sup>5)</sup> Ebenda 106, 60 [1930].

<sup>6)</sup> Die Bezeichnungen „zur Zeit  $t = 0$  aktiviert“ und „zur Zeit  $t = t$  aktiviert“ in Abb. 1 beziehen sich darauf, daß die Adsorptionssysteme im ersten Falle gleich bei der Herstellung, im zweiten Falle erst kurz vor dem Filtrieren mit dem Blei (ThB) versetzt wurden.

<sup>7)</sup> Vgl. z. B. A. Lottermoser und A. Rothe, Ztschr. physikal. Chem. 62, 359 [1908]. Th. W. Richards, Ch. F. Mc. Caffrey und H. Bisbee, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 28, 81 [1901] usw.

<sup>8)</sup> H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 230.