

## 278. Über das chemische Verhalten von radioaktiven Stoffen in unwägbaren Mengen bei Fällungsreaktionen

von E. Jacobi.

(20. X. 48.)

Einem Chemiker, der mit Kernphysikern zusammenarbeitet, stellt sich fast immer das Problem der Abtrennung der durch Atomumwandlung neu entstandenen Elemente vom Ausgangselement. Das einfachste wäre nun, zu allen möglichen entstandenen Elementen wägbar Mengen der gewöhnlichen Elemente als sogenannte Träger-substanzen zuzugeben. Dann können aktive und inaktive Isotope durch keine chemische Trennung mehr voneinander getrennt werden, und die Probleme sind die gleichen wie in der analytischen Chemie. Will man aber das entstandene Element trägerlos gewinnen oder kennt man nicht sämtliche Verunreinigungen, dann ist es wesentlich zu wissen, welche der in unwägbarer Menge vorhandenen Elemente bei einer bestimmten Fällung mitgerissen werden.

Wird z. B. metallisches Cadmium im Cyclotron mit Protonen bestrahlt, so entsteht daraus durch den  $p,n$ -Prozess in unwägbarer Menge Indium, das nur durch seine Radioaktivität feststellbar ist. Das reinste erhältliche Cadmium ist ausserdem mit Spuren von Zink, Kupfer etc. verunreinigt. Da der Wirkungsquerschnitt (und damit die Ausbeute) für einen  $p,n$ -Prozess bei diesen Elementen teilweise grösser ist als für den gewünschten Hauptprozess, müssen die aus ihnen resultierenden radioaktiven Elemente bei der chemischen Trennung ebenfalls berücksichtigt werden.

Wie muss nun der Radiochemiker bei einer solchen Trennung vorgehen? Als erstes muss man Bedingungen schaffen, unter denen sämtliche radioaktiven Stoffe als Ionen gelöst sind, was am besten durch Ablösen der Target in konz. Säuren geschieht; allenfalls kann hierauf die Lösung verdünnt werden. Wird die Substanz gleich in verdünnter Säure aufgenommen oder gar in neutralem oder alkalischem Lösungsmittel, so tritt die Erscheinung der Radiokolloide<sup>1)</sup> auf. Diese werden an jedem Niederschlag adsorbiert und bleiben oft beim Filtrieren durch gewöhnliches Filterpapier teilweise in diesem zurück. Ihre Natur ist noch nicht endgültig abgeklärt. Teils nimmt man an, dass es sich um echte Kolloidteilchen handelt<sup>2)</sup>, während andere Meinungen dahingehen, dass das Kolloidverhalten durch Ad-

<sup>1)</sup> G. v. Hevesy, *Phys. Z.* **14**, 1203 (1913); F. Paneth, *Koll. Z.* **13**, 297 (1913); Godlewsky, *Koll. Z.* **14**, 229 (1914); Lachs, *Koll. Z.* **21**, 165 (1917).

<sup>2)</sup> J. Starik, *Z. physikal. Ch. A.* **157**, 269 (1931); F. Paneth, *Radioelements as Indicators*, New York 1928, S. 56.

sorption an kolloiden Teilchen, die sich in der Lösung befinden und aus dem Luftstaub oder Gefässmaterial stammen, vorgespiegelt werde<sup>1)</sup>. Nach dieser Auffassung läuft das Problem der Radiokolloide auf Adsorptionserscheinungen hinaus, und demnach sind diejenigen Radioelemente in ammoniakalischer Lösung kolloid, die in wägbaren Mengen durch Ammoniak gefällt werden, und solche schon in neutraler Lösung kolloid, die zur hydrolytischen Spaltung neigen<sup>2)</sup>. Über eine neuere Theorie, die wiederum an die Auffassung von echten Kolloidteilchen anknüpft, berichtet *Haissinsky*<sup>3)</sup>.

Liegt nun eine echte ioniode Lösung vor, dann stellt sich die Frage, wann die verschiedenen, unwägbaren radioaktiven Ionenarten bei einer bestimmten Fällung mitgerissen werden. Als einzige Wegweiser dienten bis jetzt die beiden älteren Fällungsregeln von *Fajans*<sup>4)</sup> und *Paneth*<sup>5)</sup> sowie die an deren Stelle getretenen beiden neueren Sätze von *Hahn*<sup>6)7)</sup>:

1. Der Fällungssatz: Ein Ion wird aus beliebig grosser Verdünnung mit einem krystallisierenden Niederschlag dann ausgefällt, wenn es in das Krystallgitter des Niederschlages eingebaut wird. Andernfalls bleibt es in Lösung, auch wenn seine Adsorptionsverbindung, d. h. seine Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters in dem betreffenden Lösungsmittel schwerlöslich ist.

2. Der Adsorptionssatz: Ein Ion wird aus beliebig grosser Verdünnung an einem Niederschlag dann gut adsorbiert, wenn dem Niederschlag eine der Ladung des zu adsorbierenden Ions entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt worden und die absorbierte Verbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel schwerlöslich ist.

*Fajans* und *Erdey-Gruz*<sup>8)</sup> haben später darauf hingewiesen, dass der Begriff „Fällung“ von *Hahn* unglücklicherweise nur im Sinne des Einbaus des Ions in das Gitter verstanden wurde, also in einem engeren Sinne als es üblich ist. Bei der Adsorption ist zwar die Schwerlöslichkeit die wichtigste Vorbedingung geblieben, doch wurde der Adsorptionssatz durch die Faktoren Schwerdissoziierbarkeit, Ionen-grösse und Ionendeformation erweitert.

Um eine Übersicht über sämtliche Abscheidungsverfahren in ionoiden Lösungen zu gewinnen, teilen wir hier die Fällungsreaktionen folgendermassen ein:

<sup>1)</sup> R. Zsigmondy, Koll. Z. **13**, 304 (1913).

<sup>2)</sup> O. Hahn und O. Werner, Naturwiss. **17**, 961 (1929); O. Werner, Z. physikal. Ch. **156**, 89 (1931).

<sup>3)</sup> M. Haissinsky, Les Radiocolloïdes, in Actualités Scientifiques et Industrielles (1934).

<sup>4)</sup> K. Fajans und F. Beer, B. **46**, 3486 (1913).

<sup>5)</sup> F. Paneth, J. d. Radioakt. u. Elektronik **11**, 451 (1914).

<sup>6)</sup> O. Hahn, Naturwiss. **14**, 1196 (1926).

<sup>7)</sup> O. Hahn und L. Imre, Z. physikal. Ch. **144**, 161 (1929).

<sup>8)</sup> K. Fajans und T. Erdey-Gruz, Z. physikal. Ch. **158**, 97 (1931).

### 1. Oberflächenarme Fällung (Krystallisation).

a) Mischkrystallbildung. Liegt Mischkrystallbildung vor, dann spielt weder die Schwerlöslichkeit der Adsorptionsverbindung noch die Aufladung des Niederschlages eine Rolle, da hier keine Adsorption an der Oberfläche, sondern nur Einbau in das Krystallgitter erfolgt: das radioaktive Ion kommt stets durch Einbau mit.

Ein solcher Einbau kann auch erzwungen erfolgen, d. h. eine im Überschuss vorhandene Substanz kann eine in kleiner Menge vorhandene einbauen, wenn nur eine gewisse Ähnlichkeit der Krystallform oder ca. gleich grosses Volumen der Krystallelemente vorhanden ist. Man spricht dann von „Isodimorphie“. (Z. B. krystallisiert das Bleisotop  $\text{RaB}$  mit Bariumchlorid, obwohl letzteres monoklin, Bleichlorid hingegen rhombisch ist<sup>1)</sup>).

b) Keine Mischkrystallbildung. Hier erfolgt weder Einbau noch Adsorption an der Oberfläche, selbst nicht bei Schwerlöslichkeit der Adsorptionsverbindung und entgegengesetzt geladener Oberfläche; denn langsam krystallisierende Niederschläge zeigen nur eine geringe Oberflächenentwicklung, und die Adsorptionsverbindung wird durch die Gitterflächen des wachsenden Krystalls wieder verdrängt. (*Hahn*<sup>1)</sup> zeigt, dass Radium mit Calciumsulfat nicht mitkrystallisiert, obwohl Radiumsulfat soviel schwerer löslich ist!)

### 2. Oberflächenreiche Fällung (Fällung im engeren Sinne).

(Darunter sind sämtliche Abscheidungsarten zu verstehen, die sehr rasch erfolgen, also unter Bedingungen, wie man sie in der analytischen Chemie findet.)

a) Mischkrystallbildung. Hier gilt das gleiche wie für langsam krystallisierende Niederschläge: das radioaktive Ion wird vollständig in das Krystallgitter eingebaut.

b) Keine Mischkrystallbildung. Es erfolgt kein Einbau, hingegen kann das radioaktive Ion durch Adsorption mitgerissen werden, und der Grad der Adsorption hängt von folgenden Faktoren ab: Schwerlöslichkeit bzw. Schwerdissoziierbarkeit der Adsorptionsverbindung<sup>2)</sup>, Ladung der Oberfläche, Polarität des Gitters, relative Ionengrössen<sup>3)</sup>, Ionendeformation<sup>2)</sup>, absolute Grösse der Oberfläche, Temperatur und Zeit.

### 3. Abscheidung an präformierten Niederschlägen.

a) Mischkrystallbildung. Beim Schütteln einer Lösung der radioaktiven Ionen mit einem vorgebildeten Niederschlag ist dieser Fall insofern komplizierter, als ein solcher mischkrystallartiger Einbau

<sup>1)</sup> *O. Hahn*, Z. El. Ch. **38**, 512 (1932).

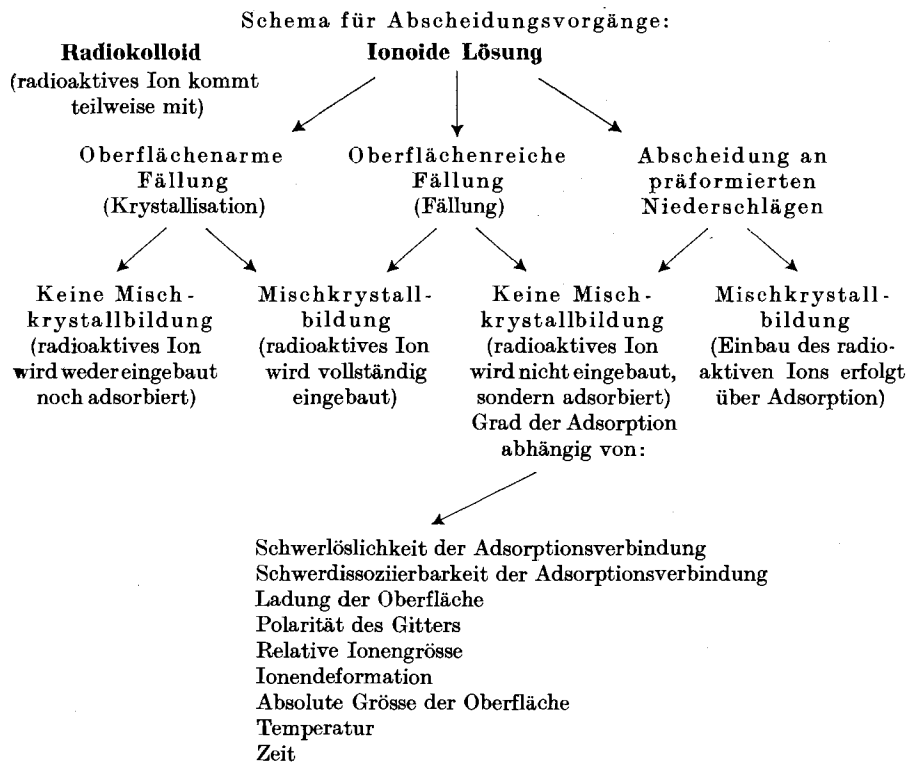
<sup>2)</sup> *O. Hahn* und *L. Imre*, Z. physikal. Ch. **144**, 161 (1929); *E. Jacobi*, Helv. phys. acta **20**, 167 (1947).

<sup>3)</sup> *K. Fajans* und *T. Erdey-Gruz*, Z. physikal. Ch. **158**, 97 (1931).

stets über einen primären Adsorptionsvorgang führt. Die *Paneth'sche Methode der Oberflächenbestimmung*<sup>1)</sup> durch „Austauschadsorption“ radioaktiver Ionen gegen inaktive Isotope ist also nicht als Adsorption, sondern letztendlich als Mischkrystallbildung zu betrachten<sup>2)</sup>.

b) Keine Mischkrystallbildung. Der Grad der Adsorption hängt hier von den gleichen, unter 2b erwähnten Faktoren ab.

Die hier dargelegten Grundsätze sind in der nachstehenden Zusammenstellung in übersichtlicher Form zusammengefasst.



### Zusammenfassung.

Es wird versucht, für das Verhalten von radioaktiven Stoffen in unwägbaren Mengen bei Abscheidungsverfahren eine übersichtliche Einteilung aufzustellen. Diese Zusammenstellung soll das Aussuchen eines geeigneten Trägers bzw. zweckmässiger Anlagerungsbedingungen bei einem vorgegebenen Radioelement erleichtern.

Zürich, Physikalisches Institut  
der Eidg. Technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> F. Paneth, Z. angew. Ch. **35**, 549 (1922); F. Paneth, Z. El. Ch. **28**, 113 (1922); F. Paneth, J. phys. Chem. **101**, 465 (1922).

<sup>2)</sup> O. Hahn, Z. El. Ch. **38**, 512 (1932).