

Diese Methode der indirekten Analyse sollte nur für Mischungen ähnlicher Mengen Kalium und Rubidium angewandt werden. Wenn extreme Gehaltsunterschiede vorliegen, müssen Fremdkationen mit Ausnahme der Alkalien abgetrennt werden, und es darf nur ein einheitliches Anion in den Salzen vorhanden sein.

Herrn Prof. Dr. *W. D. Treadwell* möchten wir an dieser Stelle für sein reges Interesse und die wohlwollende Unterstützung der Arbeit bestens danken.

Zusammenfassung.

Das analytische Problem der Bestimmung von Rubidium neben Kalium wird auf Grund der natürlichen Radioaktivität der beiden Elemente behandelt. In festen Substanzgemischen können die Strahlungsintensitäten durch Filtration mit Aluminiumfolien soweit differenziert werden, dass eine quantitative Analyse für beide Bestandteile möglich ist. Für Kalium- und Rubidiumsals desselben Anions und in Abwesenheit von Fremdbestandteilen wird gezeigt, dass in Schichtdicken von 90 mg Totalsalzmenge pro cm² Rubidium und Kalium je auf $\pm 0,5\%$ der Totalsubstanz erfasst werden können. Zur Bestimmung neben anderen Kationen und Anionen sind Schichtdicken von 0,6 g/cm² geeigneter.

Laboratorium für anorganische Chemie der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

154. Zur Adsorption von Radon an Aktivkohle und Silicagel

von O. Gübeli und K. Stambach.

(17. V. 51.)

Als einer der ersten hatte *E. Rutherford* die Beobachtung mitgeteilt, dass Emanationen bei Zimmertemperatur von Kokosnussskohle adsorbiert wurden. Genauere Untersuchungen stammen von *J. Satterly*¹⁾, aus welchen hervorging, dass emanationshaltige Luft bei gewöhnlicher Temperatur über Kokosnussskohle vollständig inaktiv wurde. Erst bei Rotglut pflegte die Kohle die Emanation wieder vollständig abzugeben. Dieselbe Erscheinung beobachtete *Satterly* beim Ausfrieren mit flüssiger Luft. Jedoch erhielt er bei der Anwendung beider Methoden zur Feststellung des Radongehaltes von Luft keine übereinstimmenden Resultate. *K. H. Becker & J. Stehberger*²⁾ haben später an Silicagel und mit Zinkchlorid aktivierter Holzkohle Gleichgewichtsmessungen vorgenommen. Sie verwendeten eine statische Versuchsanordnung mit elektrometrischer Messung und fanden bei verschiedenen Temperaturen, dass das Verhältnis Gasphase zu adsorbierter Phase einem Endwert zustrebte.

Dieser Endwert entsprach dem Adsorptionskoeffizienten

$$\gamma = \frac{Em_{Ad}}{V_{Ad}} \bigg/ \frac{Em_{Gas}}{V_{Gas}}.$$

¹⁾ *J. Satterly*, Phil. Mag. **16**, 584 (1908).

²⁾ *K. H. Becker & J. Stehberger*, Ann. Phys. [5] **1**, 529 (1929).

Der Adsorptionskoeffizient erwies sich temperaturabhängig und zeigte für Silicagel und Aktivkohle eine stetige Abnahme. Ausserdem variierte er mit der Art des Adsorptionsmittels, und *Becker & Stehberger* glaubten, ihn unabhängig von Druck und Natur des Begleitgases gefunden zu haben. Diese irrtümliche Beobachtung wurde später von *W. Siebert*¹⁾ widerlegt. *B. P. Burtt & J. D. Kurbatov*²⁾ haben neuerdings die Befunde *Siebert's* bestätigt und zeigten, wie die Em-Adsorptionen sehr stark von den Trägergasen abhingen.

*M. Francis*³⁾ untersuchte die Abhängigkeit der Radonadsorption an Silicagel in Funktion des Wassergehaltes des Adsorbens. Optimale Bedingungen zeigte ein Silicagel mit 8% Wassergehalt. Intensivere Entwässerung und damit zusammenhängende Schrumpfung des Geles sowie Alterung desselben äusserten sich in einer Verringerung der adsorptiven Eigenschaften.

Für die eigenen Untersuchungen wurde eine im hiesigen Laboratorium entwickelte Zirkulationsmethodik verwendet. Zunächst wurde in einem Kreisläufe zwischen wässrigen Radiumbromid-Lösungen und Gasphase, welche um ein Vorratsgefäss vergrössert war, eine Beschickung mit Radiumemanation vorgenommen. Zur Adsorption konnte die wässrige Phase ausgeschaltet werden, während mit Hilfe einer Membran-Vibratorpumpe die Gasphase von genau bekanntem Volumen mit messbarer Strömungsgeschwindigkeit über das Adsorbens strich. Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wurde das Adsorptionsgefäss ausgeschaltet und die restliche, definierte Gasmenge durch eine Ionisationskammer mit versilberter Wandung zirkuliert. Nach gleichmässiger Verteilung konnte der aliquote Kammer volumenanteil mit dem Quarzfaden-Elektrometer eigener Bauart gemessen werden. Nach dem Auslüften der Apparaturteile (Zuleitungen, Strömungsmesser und Pumpe) wurde eine zweite Ionisationskammer angeschlossen und im zirkulierenden Gasstrom bei erhöhter Temperatur des Adsorptionsmittels vollständig desorbiert. Die desorbierte Radiumemanation konnte zu einem aliquoten Teile in der zweiten Ionisationskammer mit einem zweiten Quarzfadenelektrometer ähnlicher Empfindlichkeit gemessen werden.

Aus technischen Gründen wurde die Apparatur so aufgebaut, dass das Volumen der kapillaren Verbindungsleitungen sehr klein gehalten werden konnte; totales Leitungsvolumen 0,5 cm³.

Für die Adsorption sind zwei Hauptfaktoren entgegengesetzter Richtung massgebend. Einerseits ist eine relativ lange Kontaktzeit erforderlich, damit eine genügende Adsorption stattfindet. In dieser Richtung wirkt eine möglichst kleine Strömungsgeschwindigkeit. Gleichzeitig wird dabei die Temperatureinstellung der Gasphase erleichtert. Andererseits muss die Strömungsgeschwindigkeit gross gewählt werden, damit eine wiederholte Umwälzung der Gase über das Adsorbens erreicht und das Konzentrationsgefälle im Adsorbens ausgeglichen wird.

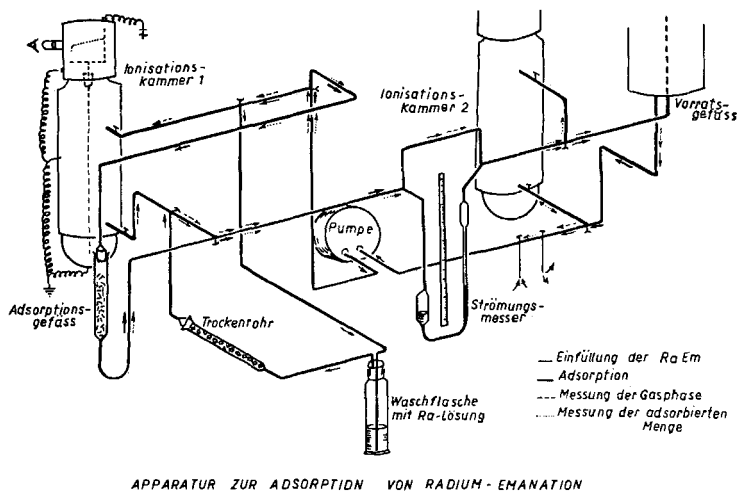
Aus unseren experimentellen Daten hat sich eine Strömungsgeschwindigkeit von 3–5 cm³/sek für die erwähnte Apparatur am besten bewährt. Die günstigste Adsorptionsdauer betrug 3–3½ Stunden.

¹⁾ *W. Siebert*, Z. physik. Ch. A **180**, 169 (1937).

²⁾ *B. P. Burtt & J. D. Kurbatov*, Am. Soc. **70**, 2278 (1948).

³⁾ *M. Francis*, Koll. Z. **59**, 292 (1932).

Zur vollständigen Desorption der Radiumemanation musste das Silicagel während ca. 10 Minuten auf 150–200°C erwärmt werden. Für die mit Wasserstoff aktivierte Lindenhholzkohle, welche in einem Schliffgefässe aus Quarz verwendet wurde, musste im elektrischen Tiegelofen auf 1000°C erhitzt werden. Dabei verbrannte die Kohle jeweils fast vollständig.



APPARATUR ZUR ADSORPTION VON RADIUM-EMANATION

Fig. 1.

Die Aktivitätsmessung des aliquoten Teiles der Gasphase nach erfolgter Adsorption in der Ionisationskammer gestattet die Berechnung der gesamten nicht adsorbierten Emanation nach dem Ansatz

$$J_{Em1} = \frac{C_1 \cdot U_{h1}}{3600} \cdot 0,45 \cdot 3 \cdot 10^{12} \cdot \frac{1}{1 - 0,572 \frac{O_{K1}}{V_{K1}}} \cdot \frac{V_{L1}}{V_{K1}}$$

Hierbei bedeuten:

- J_{Em1} die Emanation der Gasphase in MSt.,
 C_1 die Kapazität in Farad,
 U_{h1} den Abfall des Elektrometers in Volt/h minus entspr. Leerabfall,
 0,45 Faktor für den Stromanteil der Em bezogen auf die Gesamtaktivität,
 $3 \cdot 10^{12}$ Umrechnung der Ampère in Millistat und schliesslich der Quotient des *Duane*'schen Faktors und der Berücksichtigung des Gesamtvolumens.

Das Gesamtvolumen setzt sich zusammen aus den Teilvolumina der Ionisationskammer 1, des Strömungsmessers, der Pumpe und des Vorratsgefässes.

Für die adsorbierte Emanation ergibt nach der Desorption die Aktivitätsmessung eines aliquoten Teiles in der Ionisationskammer als Stromwert in Millistat

$$J_{Em2} = \frac{C_2 \cdot U_{h2}}{3600} \cdot 0,45 \cdot 3 \cdot 10^{12} \cdot \frac{1}{1 - 0,572 \frac{O_{K2}}{V_{K2}}} \cdot \frac{V_{L2}}{V_{K2}}$$

Hierin umfasst das Gesamtvolumen die Ionisationskammer 2, den Strömungsmesser, die Pumpe und das Adsorptionsgefäss.

Aus den Stromwerten berechnen sich die Adsorptionskoeffizienten.

Als Adsorptionskoeffizienten für eine bestimmte Temperatur definieren wir das Verhältnis der adsorbierten Emanation pro Gramm Substanz zur Konzentration der restlichen Emanation in der Gasphase V_3 . Diese umfasst das Vorratsgefäß, den Strömungsmesser, die Pumpe und das Adsorptionsgefäß.

$$\gamma = \frac{J_{Em_2}}{G} \bigg/ \frac{J_{Em_1}}{V_3}.$$

G bedeutet das Gewicht des vorgelegten Adsorbens.

1. Die Adsorptions-Isothermen.

Durch Umrechnung des Adsorptionskoeffizienten auf die übliche Form der *Freundlich*'schen Gleichung

$$v_{G=1} = \gamma' \cdot p^{\frac{1}{n}}$$

wird erhalten

$$v_{G=1} = \gamma' \cdot p,$$

wobei v in cm^3 und p in Atm angegeben werden.

Zur Umrechnung von J_{Em_2} von Millistat auf Kubikzentimeter bei 0° und 760 mm wird folgendermassen verfahren: Aus der Definition von 1 Curie RaEm gleich $3,725 \cdot 10^{10}$ zerfallenden Atomen pro Sekunde wird für 1 Millistat entsprechend $3,64 \cdot 10^{-10}$ Curie die Anzahl der zerfallenden Teilchen $3,725 \cdot 10^{10} \cdot 3,64 \cdot 10^{-10} = 13,45$ Teilchen/sek.

Aus der Ableitung des Zerfallsgesetzes

$$\frac{dN}{dt} = -N_t \cdot \lambda$$

$$\text{wird } N = 13,45 \text{ Teilchen/sek. und } N = \frac{13,45}{2,097 \cdot 10^{-6}} = 6,45 \cdot 10^6 \text{ Teilchen/Millistat.}$$

Pro cm^3 enthält ein Gas bei Normalbedingungen $2,71 \cdot 10^{19}$ Teilchen, woraus für 1 Millistat

$$\frac{6,45 \cdot 10^6}{2,71 \cdot 10^{19}} = 2,38 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3$$

erhalten werden.

Aus der Konzentration der Gasphase von J_{Em_1}/V_3 berechnet sich der entsprechende Partialdruck p in Atm. aus der Gasgleichung

$$p = \frac{n}{V} \cdot RT.$$

n beträgt für 1 Millistat

$$\frac{6,45 \cdot 10^6 \text{ Teilchen/Millistat}}{6,06 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen/Mol}} = 1,06 \cdot 10^{-17} \text{ Mol/Millistat.}$$

Somit wird p bei Verwendung von V_3 in cm^3

$$p = \frac{Em_1}{V_3} \cdot 1,06 \cdot 10^{-17} \cdot 82,057 \cdot T.$$

Für $v_{G=1} = \gamma' \cdot p$ erhalten wir nun:

$$\frac{J_{Em_2}}{G} \cdot 2,38 \cdot 10^{-13} = \gamma' \cdot \frac{J_{Em_1}}{V_3} \cdot 8,71 \cdot 10^{-16} \cdot T.$$

Diese Adsorptionsisothermen ergeben im Bereiche von 0–500 Millistat für Wasserstoff aktivierte Lindenhholzkohle und für Silicagel bei den verschiedenen Versuchstemperaturen Geradenbüschel durch den Nullpunkt. γ' ist eine temperaturabhängige Materialkonstante. Als Trägergas wurde für die praktischen Versuche Luft verwendet.

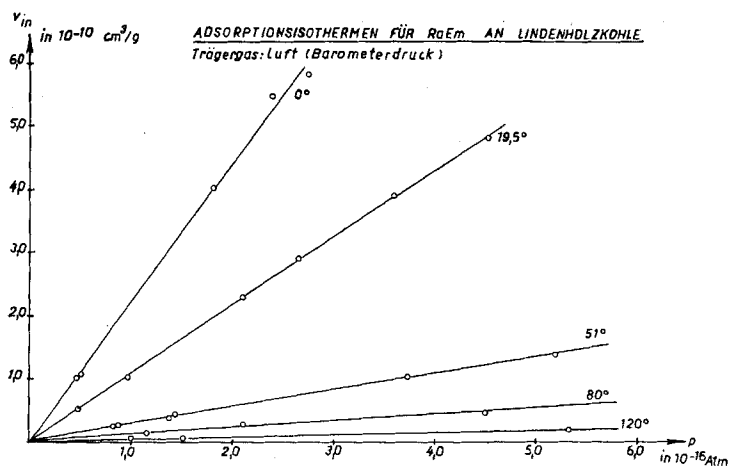


Fig. 2.

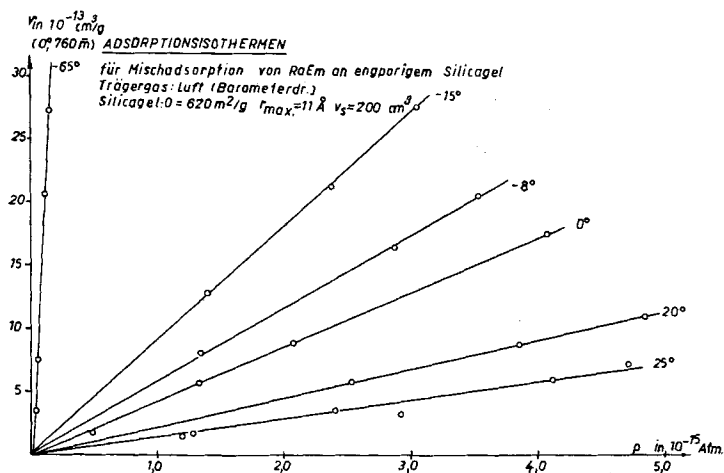


Fig. 3.

2. Die isostere Adsorptionswärme.

Für die isostere Adsorptionswärme gilt die allgemeine Beziehung

$$\frac{d \ln p}{d 1/T} = - \frac{\Delta H}{R}.$$

Wird in einer graphischen Darstellung $\ln p$ in Funktion von $1/T$ bei konstantem adsorbiertem Volumen pro Gewichtseinheit Kohle und Silicagel aufgetragen, so erhält man je eine Gerade. Die Steigung derselben ist proportional den Adsorptionswärmen

$$\Delta H = -R \frac{\ln p_1 - \ln p_2}{1/T_1 - 1/T_2},$$

wobei R in cal/Grad und Mol eingesetzt wird.

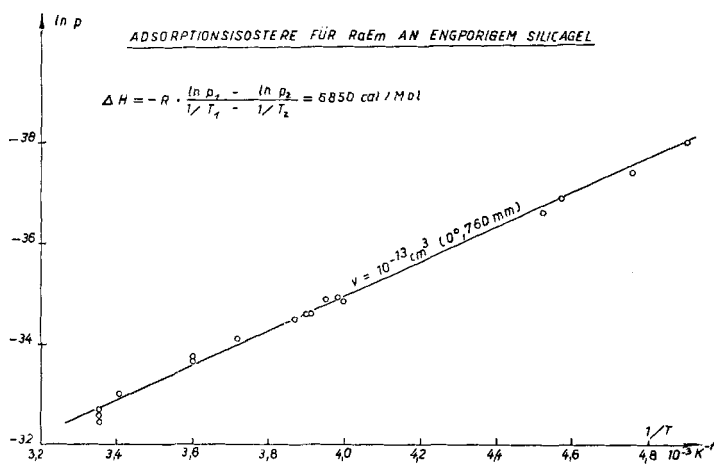


Fig. 4.

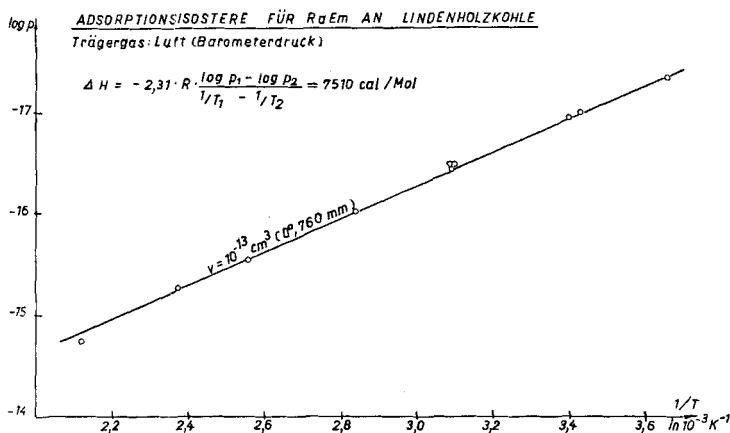


Fig. 5.

Für ein engporiges Silicagel von $620 \text{ m}^2/\text{g}$ Oberfläche, einem maximalen Porenradius von 11 \AA und einem Sättigungsvolumen v_s für Luft von 200 cm^3 erhält man

6800 geal/Mol Ra Em.

Für eine mit Wasserstoff bei 600°C aktivierte und mit Kohlendioxyd vor- und nachbehandelte Lindenholzkohle beträgt die Adsorptionswärme

$$7510 \text{ gcal/Mol Ra Em.}$$

Beide Angaben beziehen sich auf das extrem niedrige Emanations-Konzentrationsgebiet von $v_{(0^\circ 760 \text{ mm})} = 10^{-13}$ bis $10^{-15} \text{ cm}^3/\text{g Adsorbens}$.

3. Experimentelle Daten für die Adsorbentien.

Für Silicagel wurde der von *M. Francis* (l. c.) festgestellte optimale Wassergehalt von 8% in eigenen Messungen bestätigt. Deshalb wurde für die Adsorptionsversuche ein solches Produkt verwendet.

Die Lindenholzkohle wurde im Rahmen von Versuchen zu Gasadsorptionen in unserem Laboratorium selbst hergestellt¹⁾. Lindenholzstäbchen von 2 mm Durchmesser und 4 mm Länge wurden nach Vortrocknung im N₂-Strom bei 250–270°C im Quarzofen in strömendem CO₂ bei 600–615°C verkocht²⁾. Hierauf wurde zunächst mit Wasserstoff bei 600°C aktiviert, im strömenden H₂ auf 350°C und im CO₂-Strom vollends erkalten gelassen. Es resultierte eine Holzkohle mittlerer Aktivität, die eine Kapillarkondensation im Temperaturgebiete von 0–300°C ausschloss.

Herrn Prof. Dr. *W. D. Treadwell* möchten wir an dieser Stelle für seine wertvollen Anregungen und wohlwollende Unterstützung der im Rahmen der Neuanalyse schweizerischer Heilquellen durchgeführten Arbeit bestens danken.

4. Zusammenfassung.

Es wird die Mischadsorption von Radiumemanation mit Luft als Trägergas für die Adsorbentien Silicagel und Lindenholzkohle untersucht. Bei gleichen Temperaturen erweist sich die Lindenholzkohle bedeutend aktiver als Silicagel.

Aus den gemessenen Daten sind die isothermen Adsorptionswärmen für beide Adsorptionsmittel berechnet worden.

Laboratorium für anorg. Chemie der
Eidg. Technischen Hochschule Zürich.

¹⁾ Vgl. *K. Hitz*, Diss. ETH., zur Zeit im Druck.

²⁾ Vgl. *W. Frech*, in Arbeit befindliche Dissertation, Anorg. chem. Inst. ETH.