

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung
Nr. 195.

Adsorptionsversuche
an Gläsern und Filtersubstanzen nach der
Methode der radioaktiven Indikatoren

Von
Herta Leng
(Mit 9 Textfiguren)

(Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jänner 1927)

I. Einleitung.

In einer Arbeit von Horovitz und Paneth¹ wurde zuerst die Vermutung ausgesprochen, daß an Gläsern Radioelemente (ThB, C), somit also auch deren Isotope, Blei und Wismut, adsorbiert werden könnten. Orientierende Versuche von Horovitz² zeigten, daß die adsorbierten Mengen gut meßbar sind. Später wurde die Adsorption an Farbstoffen kolorimetrisch von Schelte³ gemessen, der fand, daß bei der Adsorption an Gläsern nicht die Größe der Oberfläche allein, sondern auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften eine Rolle spielen.

Ausführliche Untersuchungen sind anderseits über die elektromotorischen Phasengrenzkräfte angestellt worden, die an der Grenzfläche von Glas und wässriger Lösung auftreten.^{4, 5, 6, 7, 8} Nach den Ergebnissen von K. Horovitz und seinen Mitarbeitern hängen diese nicht nur, wie F. Haber annahm, von dem H-Ionengehalt der Lösung ab, sondern es zeigte sich, daß auch eine Anzahl anderer Ionen von Einfluß seien. Von Horovitz wurde nun das Zustandekommen der Elektrodenfunktion der Gläser durch die Ausbildung einer Mischelektrode zufolge eines Ionenaustausches zwischen

¹ K. Horovitz und F. Paneth, Mitt. aus dem Inst. f. Radiumforschung, 63, diese Sitzungsber., 123, p. 1819 (1914).

² K. Horovitz, Zeitschr. f. Phys., Bd. 15, p. 371 bis 372 (1923).

³ Schelte, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd., 114, p. 394 (1925).

⁴ F. Haber, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 67, p. 385 (1909).

K. Horovitz, Zeitschr. f. Phys., Bd. 15, p. 369 (1923).

⁶ H. Schiller, Ann. d. Phys., IV., Bd. 74, p. 105 (1924).

K. Horovitz, Wr. Akad. Abt., 2 a, Bd. 134, H. 8 (1925).

⁸ K. Horovitz und Zimmermann, Wr. Akad. Abt. 2 a, Bd. 134, H. 7 und 8 (1925).

dem Glas und der wässerigen Lösung gedeutet. Es war demnach zu erwarten, daß auch die oben erwähnte Adsorption auf ähnliche Weise zustande kommt, sich also zwischen dem Verhalten verschiedener Gläser bei Messung der Phasengrenzkraft und ihren Adsorptionseigenschaften Zusammenhänge ergeben müßten. Andeutungen dafür finden sich bereits in den angeführten vorläufigen Versuchen von Horovitz.

In Fortführung des von Horovitz eingeschlagenen Weges wurden auf seine Anregung daher in der vorliegenden Arbeit eine Reihe von Gläsern auf ihre Adsorptionseigenschaften untersucht und festgestellt, in welchem Verhältnis diese Charakterisierung zu der durch das elektrochemische Verhalten gegebenen steht. Die Versuche wurden nach der von F. Paneth und G. von Hevesy^{1, 2} begründeten Methode der radioaktiven Indikatoren ausgeführt. Da diese auf elektroskopischer Messung beruht, zeichnet sie sich durch große Empfindlichkeit aus. Als Adsorbentien gelangten neben verschiedenen Glassorten noch Paraffin und einige Filtersubstanzen und Dialysierschläuche zur Anwendung. Letztere aus dem Grunde, weil sich aus dem Vergleiche der Adsorptionseigenschaften mit den bei Dialyseversuchen gefundenen Verhalten Folgerungen für den Zustand der Radioelemente in Lösungen ergeben.

II. Ausführung und Berechnung.

Die Mehrzahl der vorliegenden Versuche wurde mit einer Lösung des aktiven Thorniederschlages ausgeführt. Ein Platinblech als Kathode wird gegen ein mit Seidenpapier zugebundenes Radiothorpräparat exponiert. Der aktive Belag des Bleches wird mit einigen Tropfen Salpetersäure abgelöst und eingedampft, so daß der aktive Niederschlag in dem gewählten Lösungsmittel als Nitrat in Lösung geht. Die Lösung wird meist 10 Stunden stehen gelassen, so daß sie sich im laufenden Gleichgewicht befindet. Die zu untersuchenden Gläser werden in Form von Fläschchen verwendet (Durchmesser zirka 3 cm, Höhe zirka 5·5 cm), die durch einen eingeschliffenen Stöpsel verschließbar sind. Die jeweils nicht verwendeten sind stets mit destilliertem Wasser gefüllt. Der Versuch wird folgendermaßen ausgeführt:

20 cm³ Lösung werden mittels geeichter Pipette in ein Fläschchen gefüllt und 10 Minuten mittels Schüttelmaschine geschüttelt. Hierauf wird von der ursprünglichen und der geschüttelten Lösung je 1 cm³ auf Uhrgläschen (Durchmesser 6 cm) eingedampft und in einem Elektroskop von Günther und Tegetmeyer mit Topfanordnung eine Messung sofort nach dem Eindampfen und eine zweite nach mindestens 10 Stunden (Einstellung des laufenden Gleichgewichtes) gemacht. Die Aktivitäten werden in Teilstrichen der Elektroskopskala

¹ F. Paneth, Phys. Zeitschr., XV, p. 924 (1914).

² G. v. Hevesy und F. Paneth, Phys. Zeitschr., XV, p. 797 (1914). Mitt. Ra-Inst., 43, 44, diese Sitzungsber., 122, p. 1001, 1037 (1913).

pro Minute angegeben. Wir führten stets mindestens zwei Versuche jeder Art durch und dampften von jeder Lösung Proben auf je zwei Uhrgläschen ein. Bei den »indizierten« Versuchen wurden die Lösungen 10^{-7} norm. an Pb, das in Form von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ verwendet wurde, hergestellt.

Am schlechtesten reproduzierbar sind die Versuche mit Lauge. Wegen der zu großen Schichtdicke gelang es nicht mehr, sie mit 10^{-1} norm. Lauge durchzuführen. Da die Lauge Kohlendioxyd aus der Luft aufnimmt, wurde, um Veränderung der Oberfläche während der Aktivitätsmessung zu verhindern, so viel Säure zugetropft, daß

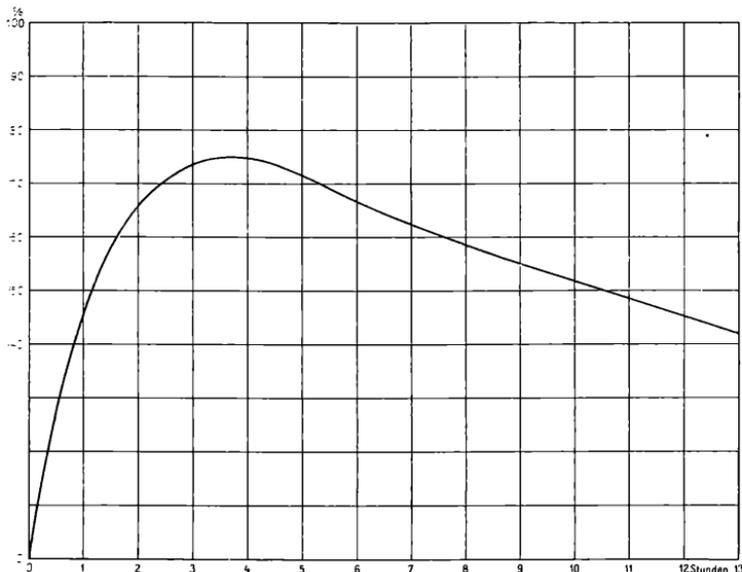


Fig. 1.

ThC-Nachbildungskurve.

die Lauge neutralisiert war. Die Beurteilung der indizierten Versuche in Lauge wird auch dadurch erschwert, daß man bei verschiedener Laugekonzentration wegen der geringen Lösbarkeit des Bleies, die auch in den verschiedenen Laugekonzentrationen verschieden ist, die Bleikonzentration nicht konstant halten kann. Um den Gehalt an gelöstem Pb zu bestimmen, wurde die Lösung durch einen Filter gegossen, von der ursprünglichen und filtrierten Lösung je 1 cm^3 eingedampft und mit ThB als Indikator die Abnahme der Bleikonzentration nach der Beziehung

$$\frac{\text{Pb in Ausgangslösung}}{\text{Pb in Filtrat}} = \frac{\text{ThB in Ausgangslösung}}{\text{ThB in Filtrat}}$$

bestimmt. Bei Vorversuchen ergab sich, daß in niedrigen Säurekonzentrationen und in Lauge sich oft auch nach 10 Stunden radioaktives Gleichgewicht nicht eingestellt hat. Man hat es hier wohl

mit Adsorption an der Gefäßwand zu tun, die, wenn nicht durch Schütteln beschleunigt, sehr langsam vor sich geht, so daß das radioaktive Gleichgewicht immer wieder gestört wird.

Das als Adsorptiv verwendete Po wurde aus einer Radioblei enthaltenden Lösung nach der von St. Meyer und E. von Schweidler¹ angegebenen Methode gewonnen. Da es nicht gelingt, Gläser, die mit Po in Berührung gebracht wurden, inaktiv zu machen, wurde die Lösung auf V-2-A-Stahl der Firma Krupp, Essen, eingedampft, da man diesen Stahl durch gründliches Schmirgeln wieder gebrauchsfähig machen kann.

Die Berechnung der Versuche erfolgt wie bei K. Horowitz und F. Paneth.² Nur an der ThC-Kurve mußte eine kleine Korrektur angebracht werden. Die korrigierte ThC-Kurve zeigt Fig. 1 auf p. 21.

III. Zustand der Radioelemente in Lösungen.

Einige Forscher vertreten die Ansicht, daß Radioelemente in geringen Konzentrationen vielfach als Kolloide auftreten. Da sich damit auch ihr elektrochemisches Verhalten verändern müßte und sich bei der Adsorption tatsächlich Abweichungen zeigten, versuchten wir diese Frage zu entscheiden.

Für das kolloidale Verhalten gewisser Radioelemente in neutraler und alkalischer Lösung treten Paneth³, Hevesy⁴ und Godlewski⁵ ein. Paneth zog seine Folgerungen aus Versuchen über Wanderungsgeschwindigkeit und Dialysierfähigkeit, Godlewski deutet die Erscheinung, daß B und C Produkte beim Filtrieren am Filter bleiben, durch ihr kolloidales Auftreten. Abweichend von Paneth ergibt sich aus seinen Untersuchungen, daß auch ThB neutral gelöst zum großen Teil kolloidal ist. Ferner schließen diese Forscher aus der Wanderungsrichtung bei der Elektrolyse und aus Umladungserscheinungen bei Zusätzen auf die kolloidale Natur der Radioelemente. H. Lachs^{6, 7} dagegen nimmt an, daß die Radioelemente von in der Lösung suspendierten Teilchen adsorbiert werden. Während in höheren Säurekonzentrationen die Verteilung der Radioelemente gleichmäßig ist, besteht in niedrigen Konzentrationen Perrin'sche Verteilung, wie sie den Staubteilchen entspricht. K. Horowitz, der die diesbezüglichen Versuchsergebnisse einer genaueren Berechnung unterzog, stellte allerdings fest, daß sie keineswegs exakt nachgewiesen werden konnte. Ferner stellt Lachs Filtrierversuche bei Zusatz von Elektrolytsalzen an und findet, daß die Anreicherung von

¹ Wr. Ber., Bd. 115, p. 697 (1906).

² K. Horowitz und F. Paneth, Mitt. dem Inst. f. Radiumforschung, 63, diese Sitzungsber., 123, p. 1819 (1914).

³ F. Paneth, Mitt. Ra-Inst., 47, diese Sitzungsber., 122, p. 1079 (1913).

⁴ G. v. Hevesy, Mitt. aus dem Inst. f. Radiumforschung Nr. 115 (1918).

⁵ T. Godlewski, Anz., p. 246 (1915); Kolloid Zeitschr., Bd. 14, p. 229 (1914).

H. Lachs und M. Wertenstein, Phys. Zeitschr., Bd. 23, p. 318 (1922)
Herszfinkel, Journal d. Phys. et R., p. 391 (1921).

β -Produkten zurückgedrängt wird. Auf Grund dieser Beobachtungen deutet er Godlewski's Versuche mit Filtern als Ionenadsorption.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß vor kurzem eine Arbeit von F. Paneth¹ erschien, in der er die Erscheinung, daß Pb- und Bi-isotope in manchen Lösungen bei der Elektrolyse sowohl zur Anode als auch zur Kathode wandern, durch ihre Zwitternatur, die nach der Stellung im periodischen System zu erwarten wäre, erklärt. Auf den Zusammenhang mit der Eigenschaft, kolloidale Lösungen zu bilden, geht Paneth in dieser Arbeit nicht ein, stellt das aber für einen späteren Zeitpunkt in Aussicht. Es sei noch erwähnt, daß über Adsorption von nichtaktiven Stoffen an Filtersubstanzen eine große Anzahl von Untersuchungen vorliegt.²

Um Klarheit zu gewinnen, untersuchten wir sowohl Filter als auch Dialysierschläuche auf ihre Adsorptionsfähigkeit.

1. Filteradsorption.

Zur Untersuchung gelangten Filter von Schleicher & Schüll, und zwar Nr. 589 Schwarzband- und Blaubandfilter, die denselben Aschegehalt von 0·00011 g haben und sich nur durch die Porengröße unterscheiden; ferner der gehärtete Filter Nr. 579 (Aschegehalt 0·00077 g). Godlewskis Versuche modifizierten wir, nach einem Vorschlag von K. Horowitz, folgendermaßen:

Statt wie dieser die Lösung durch den Filter zu gießen, ließen wir ihn einige Zeit in der entsprechenden Lösung liegen. Auch auf diese Weise, wobei es sich nur um Adsorption handeln kann, konnten wir Godlewskis Resultate erhalten. Man findet, daß aus neutraler Lösung ThB + C adsorbiert wird, es sinkt bei steigender HNO_3 -Konzentration die B- zugunsten der C-Menge; bei 0·01 norm. HNO_3 wird fast nur C adsorbiert, bei 0·1 und 1 norm. HNO_3 kann keine Adsorption festgestellt werden.

An einigen Filtern konnte Sättigung an Pb erreicht werden. Nachdem sie mehr als eine Woche in konzentrierter Pb-Lösung, die oft gewechselt wurde, gelegen waren, wurden sie getrocknet, hierauf solange destilliertes Wasser durchgespült, bis im Filtrate kein Blei mehr nachweisbar war. Aus einer nun durchgeschütteten wässerigen Lösung von ThB + C konnte keine ThB-Adsorption festgestellt werden. Wären Kolloide vorhanden, so müßten sie auch in diesem Falle vom Filter zurückgehalten werden.

Da die Mehrzahl der von den oben zitierten Autoren ausgeführten Versuche qualitativer Natur ist, schien es angezeigt, quantitative Versuche durchzuführen und da sich die Pb-Adsorption

¹ Zeitschr. f. Elektr. Chem., Bd. 31, p. (1925).

Die Literatur dazu wurde mir von K. Horowitz brieflich mitgeteilt, nämlich Bayley, Journ. of chem. Soc., Bd. 33, p. 304 (1878).

Doppelröder, Kolloid Zeitschr., Bd. 4, p. 312 (1908).

Z. Skraup, Monatsh. f. Chemie, Bd. 30, p. 675 und 773 (1909); Bd. 31, p. 1067 (1910); Bd. 31, p. 753 (1910).

E. Rona und L. Michaelis, Biochem. Zeitschr., Bd. 103, p. 19 (1919).

mittels der Methode der radioaktiven Indikatoren besonders leicht messen läßt, wurde diese genau untersucht. Auf diese Weise hofften wir über die Adsorption in Abhängigkeit von den Eigenschaften des Filters, wie Aschegehalt und Porenweite, Klarheit zu erhalten.

Tabelle 1.
Pb-Adsorption in Prozent am Filter.

Normalität	Schwarzbandfilter	Blaubandfilter	Gehärteter Filter
10^{-2}		6	8·6
10^{-3}	10·8	15·7	17·9
10^{-4}	49	53·2	54
10^{-5}	63	82·8	83

Anfänglich wurden die Versuche so vorgenommen, daß 20 cm^3 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ durchgegossen und die Konzentrationsabnahme bestimmt wurde. Tab. 1 enthält die Meßergebnisse. Wir sehen einen deutlichen Unterschied zwischen Blau- und Schwarzbandfilter. Ersterer (kleinere Poren), bei dem das Durchfließen der Lösung langsamer erfolgt, zeigt stärkere Adsorption. Dr. F. Feigl hatte die Freundlichkeit, eine Reihe der verwendeten Filter, die solange mit aqua destillata gewaschen worden waren, bis sich im Filtrat kein Pb mehr nachweisen ließ, analytisch zu untersuchen (Tab. 2). Er fand Pb-Mengen von derselben Größenordnung. Auch mit Bleiacetat wurden analoge Versuche angestellt, deren Ergebnis Tab. 3 enthält. Die Werte sind in geringen Konzentrationen viel kleiner als in äquivalenten Bleinitratlösungen, was dafür spricht, daß man es mit Ionenadsorption zu tun hat, denn Bleiacetat ist weniger dissoziiert als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Beim Durchschütten der Pb-Lösung durch den Filter wurde durch Zusatzung eines Indikators zur Ausgangslösung und zum Filtrat festgestellt, daß die Lösung beim Filtrieren saurer wurde. Da $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Tabelle 2.
Pb-Adsorption in Gramm am Schwarzbandfilter aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Normalität	Mit radioaktivem Indikator	Analytisch
10^{-1}	0·0095	0·0085
10^{-2}	0·0024	0·0017
10^{-3}	0·00076	0·0007
10^{-4}	0·000203	0·0005
10^{-5}	0·0000263	0·0001

bei abnehmender Konzentration an Azidität verliert, ist die Erscheinung nicht einfach erklärbar. Z. Skraup findet bei Steigversuchen mit Pb-Salzen an Filtrierpapier unter der feuchten eine saure und darunter eine basische Zone. Nur letztere enthält Pb; dies hat Ähnlichkeit mit der bei Filtration gemachten Beobachtung.

Tabelle 3.

Pb-Adsorption in Prozent am Schwarzbandfilter aus $(C_2H_3O_2)_2Pb$.

Normalität	Pb-Adsorption 0,0
10^{-2}	7·7
10^{-3}	14·8
10^{-4}	30
10^{-5}	44·6

Tabelle 4.

Pb-Adsorptionsisotherme für Blaubandfilter.

Norma- lität		Adsorbierte Menge in g	Berechnet (Langmuir)	Fehler 0,0	Berechnet (Freundlich)	Fehler 0,0
10^{-2}	$2·04·10^{-3}$	$6·37·10^{-1}$	$6·10^{-1}$	5·8	$7·55·10^{-1}$	14·8
$5·10^{-3}$	$1·02·10^{-3}$	$6·08·10^{-1}$	$6·10^{-1}$	1·3	$5·91·10^{-1}$	1·5
10^{-3}	$1·85·10^{-4}$	$5·44·10^{-1}$	$5·73·10^{-1}$		$5·72·10^{-1}$	0·2
$5·10^{-4}$	$8·22·10^{-5}$	$5·41·10^{-1}$	$5·39·10^{-1}$	0·4	$5·62·10^{-1}$	4·1
10^{-4}	$9·17·10^{-6}$	$2·88·10^{-1}$	$2·97·10^{-1}$	3	$5·38·10^{-1}$	46·5
10^{-5}	$5·26·10^{-7}$	$3·86·10^{-5}$	$3·21·10^{-5}$	16·7	$5·08·10^{-1}$	93

Langmuir: $A = 6·10^{-4}$, $B = 9·3·10^{-6}$; Freundlich: $1/n = 0·02$, $a = 6·79·10^{-4}$;
 c_G = Gleichgewichtskonzentration.

Die Versuche mit einfachem Durchschütten können keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben. Um die Fehlerquellen zu vermeiden, wurden an Filtern Adsorptionsversuche mittels Schüttelmaschine durchgeführt und die Isothermen aufgenommen. Das Ergebnis der Versuche läßt sich angenähert sowohl durch die Adsorptionsisotherme nach Freundlich als die nach Langmuir darstellen. (Gestalt der Isotherme nach Freundlich¹ $a = ac^{1/n}$, a = adsorbierte Menge, c = Gleichgewichtskonzentration. Nach Langmuir²

$$a = \frac{Ac}{B+c}$$

Die Konstante A bedeutet den Sättigungswert.) 0·25 g

¹ Kapillarchemie.

Journ. amer. Soc., Bd. 39, p. 1885 (1917).

Filtersubstanz (ungefähr ein halber Filter von 9 cm Durchmesser) wurde mit 25 cm³-Lösung in einem Glasgefäß, dessen Eigenadsorption bekannt war, 10 Minuten geschüttelt. Hierauf wurde die Lösung 30 Minuten zentrifugiert und aus der klaren Lösung abpipettiert. Tab. 4, 5 und 6

Tabelle 5.

Pb-Adsorptionsisotherme für Schwarzbandfilter.

Normalität	c_G in g	Adsorbierte Menge in g	Berechnet (Langmuir)	Fehler %
10 ⁻²	2·05·10 ⁻³	6·1·10 ⁻¹	6·10 ⁻¹	1·6
5·10 ⁻³	1·01·10 ⁻³	5·98·10 ⁻¹	6·10 ⁻¹	0·3
10 ⁻³	1·84·10 ⁻⁴	·10 ⁻¹	5·8·10 ⁻¹	1
10 ⁻⁴	8·17·10 ⁻⁵	5·54·10 ⁻¹	5·38·10 ⁻¹	2·7
10 ⁻⁴	8·96·10 ⁻⁶	2·94·10 ⁻¹	2·94·10 ⁻¹	0
10 ⁻⁵	5·66·10 ⁻⁷	3·76·10 ⁻⁵	3·43·10 ⁻⁵	8·2

$$A = 6 \cdot 10^{-1}, B = 9 \cdot 3 \cdot 10^{-6}.$$

Tabelle 6.

Pb-Adsorptionsisotherme für gehärteten Filter.

Normalität		Adsorbierte Menge in g
10 ⁻²	10 ⁻³	1·74·10 ⁻³
5·10 ⁻³	10 ⁻³	9·06·10 ⁻¹
10 ⁻³	1·87·10 ⁻⁴	5·12·10 ⁻¹
5·10 ⁻⁴	6·69·10 ⁻⁵	9·2·10 ⁻⁴
10 ⁻⁴	6·56·10 ⁻⁶	3·53·10 ⁻¹
10 ⁻⁵	2·48·10 ⁻⁷	4·56·10 ⁻⁵

zeigen die bei einigen Versuchen erhaltenen Werte. Bei diesen Versuchen ergeben sich für Schwarzband- und Blaubandfilter innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte. Die Kurven lassen sich in einem aus Tab. 4 ersichtlichen Intervall sowohl durch die Freundlich'sche als auch durch die Langmuir'sche Isotherme darstellen. Von 10⁻⁴ norm. an zeigen sich starke Abweichungen von der Freundlich'schen Darstellungsweise, während die Langmuir'sche Isotherme die Werte befriedigend wiedergibt. Die Sättigungsmenge an Pb wäre demnach zirka 6·10⁻⁴ g. Für gehärtete Filter gelingt es nicht, eine Isotherme anzugeben; da die Verteilung des Filters in Wasser nur

sehr langsam erfolgt, ist in diesem Falle die adsorbierende Oberfläche als nicht definiert zu betrachten. Man sieht aber, daß hier die Sättigungsmenge viel höher liegt, was mit der von E. Rona und L. Michaelis¹ gefundenen Tatsache übereinstimmt, daß mit steigendem Aschegehalt des Filters mehr adsorbiert wird.

Die Versuche mit Filtern zeigen also, daß das Verhalten der Radioelemente beim Filtrieren nicht ausreicht, um die Frage zu entscheiden, ob Kolloide vorliegen, und daß die Meinung von E. Rona und L. Michaelis, es handle sich um Ionenadsorption, als bestätigt angesehen werden kann. Die Adsorption zeigt sich vom Aschegehalt abhängig. Die Porengröße ist nur insofern von Bedeutung, als sie die Oberfläche (nach Freundlich: innere Oberfläche) vergrößert.

2. Adsorption an Dialysierschläuchen.

Zur Untersuchung gelangten Dialysierhülsen von Schleicher & Schüll und gewöhnliches Pergamentpapier.

Einige orientierende Versuche an Dialysierschläuchen zeigten, daß auch diese ein ziemlich hohes Adsorptionsvermögen besitzen. Ich nahm nun Dialysierversuche mit ThB in destilliertem Wasser und 10^{-3} norm. Lauge gelöst in der Weise vor, daß ich bei Beginn des Versuches einen Teil der Lösung eindampfte. Nach 15 Stunden wurde Lösung vom inneren und äußeren Teil gemessen und es ergab sich, daß die Lösung nur 20% der Aktivität enthielt, die aus der ursprünglich eingedampften Probe zu erwarten war. Nun wurde der Schlauch mit aqua destillata gründlich gewaschen, getrocknet und verascht. Die auf Aktivität geprüfte Asche ergab zirka 50% der fehlenden Aktivität. Daß die ganze Aktivität nicht erhalten werden konnte, ist wohl darauf zurückzuführen, daß beim Veraschen ein Teil des ThB verdampft oder die Strahlung teilweise von der Asche absorbiert wird. Zur Prüfung wurde auf einem Schlauch Lösung bekannter Aktivität verdampft, der Schlauch hierauf verascht und seine Aktivität gemessen. Auch in diesem Falle konnte nur zirka die Hälfte der auf den Schlauch gebrachten Aktivität nachgewiesen werden. Bei diesen Versuchen wurde abweichend von Paneth gefunden, daß auch ThB in destilliertem Wasser nicht normal dialysiert; nach 15 Stunden waren in der äußeren Flüssigkeit nur zirka 10% der Aktivität der inneren vorhanden.

Die dialysierte Lösung wurde ein zweites Mal der Dialyse unterworfen. Es zeigten sich dieselben Erscheinungen wie bei der ersten Dialyse, der Zustand des diffundierten Anteiles unterscheidet sich also vom ursprünglichen nicht. Um die Zeit zwischen den beiden Dialysen möglichst abzukürzen, wurde bei weiteren Versuchen die zweite Dialyse gleichzeitig mit der ersten in der Weise vorgenommen, daß der erste Schlauch von einem zweiten, der nicht indizierte Lösung enthielt, umgeben wurde. Leider war bei diesem

¹ E. Rona und L. Michaelis, Biochem. Zeitschr., Bd. 103, p. 19 (1919).

Versuche die Messung wegen der geringen Aktivität des zweiten und dritten Anteiles sehr ungenau; immerhin wurde in der dritten Lösung zirka derselbe Prozentsatz der zweiten gefunden, wie der zweite Anteil vom ersten enthielt. Diese Versuche sprechen dafür, daß kein Unterschied zwischen dialysiertem und nichtdialysiertem Anteil besteht.

Analog zu den Filterversuchen wurde ein Dialysierschlauch 14 Tage in konzentrierte $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gelegt, hierauf zwei Tage in destilliertes Wasser, das oft gewechselt wurde. Mit dem so behandelten Schlauch führten wir einen Dialysierversuch durch. Da der Schlauch als an Pb gesättigt anzusehen war, war unter der Annahme irreversibler Adsorption zu erwarten, daß er nichts mehr aus der Lösung adsorbieren könne. Während bei einem vorbehandelten Schlauch nach 15 Stunden aus neutraler Lösung zirka 10% in der äußeren Lösung vorhanden waren, wurde bei diesen Versuchen nach 15 Stunden zirka 35%, nach 24 Stunden zirka 90% der Aktivität der inneren Lösung gefunden. Bei 10^{-3} norm. KOH ergab sich bei ungesättigtem Schlauch nach 15 Stunden zirka 3%, bei gesättigtem Schlauch nach 15 Stunden zirka 45%, nach 24 Stunden zirka 50%.

Diese Versuche deuten darauf hin, daß durch das Adsorptionsphänomen die Geschwindigkeit der Dialyse wesentlich verzögert und so der kolloidale Zustand vorgetäuscht wird. Freilich tritt die neue Frage auf, was eigentlich die große Adsorbierbarkeit der Radioelemente bei geringer Säurekonzentration und in Lauge bedingt. Vermutlich handelt es sich um Komplexbildung. Weitere Untersuchungen darüber sind im Gange.

IV Die Adsorptionsisotherme verschiedener Gläser.

Untersucht wurden die in Tab. 7 enthaltenen Schott'schen Glasarten.¹ Ferner Thüringerglas, ein Alkaliglas, das im folgenden mit TH bezeichnet werden soll, und das Jenaer Glas 2814, dessen Zusammensetzung nicht in Erfahrung gebracht werden konnte. Die erste Spalte

Tabelle

Schmelznummer	Über 100%	Unter 100%
59III	B, Na	Al, Mn
397III	Si, Na	B, Al, K, As, Mn
T 222	Si, B, K	As, Na
1447III	Si, B, Zn	Al, Na, As
16III	Si, Na	B, Al, Ca, Zn, Mn
0·103	Si, Pb	Na, K

¹ Herrn Dr. E. Berger vom Glaswerke Schott & Gen. für die Überlassung der Gläser gedankt.

dieser Stelle

der Tabelle gibt die Schmelznummer, die beiden anderen Spalten die enthaltenen Metalle in Gewichtsprozenten an.

Wir prüften, ob Fläschchen, mit welchen bereits ein Versuch ausgeführt worden war, nachdem sie sich inaktiv erwiesen, ein anderes Verhalten zeigen, als noch ungebrauchte Gläschchen. Es konnte kein Unterschied festgestellt werden.

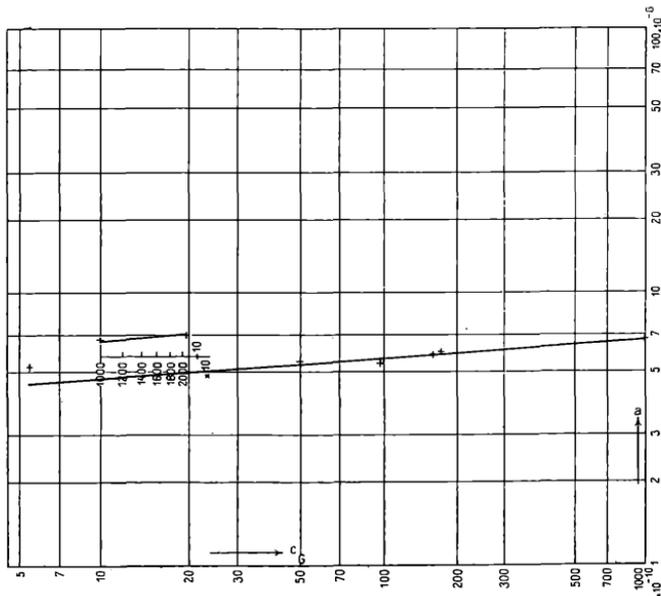


Fig. 2 zu Tabelle 8.
Pb-Adsorptionsisotherme an 59III.

Tabelle 8.
Pb-Adsorptionsisotherme für 59III.

Normalität		Adsorbierte Menge a in g	Berechnet (Freundlich)	Fehler %	Berechnet (Langmuir)	Fehler %
10^{-6}	$2 \cdot 03 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 03 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 03 \cdot 10^{-8}$	0	$7 \cdot 10^{-8}$	0.4
$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 94 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 83 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 78 \cdot 10^{-8}$	0.7	$6 \cdot 79 \cdot 10^{-8}$	0.6
10^{-7}	$1 \cdot 76 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 21 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 22 \cdot 10^{-8}$	0.2	$5 \cdot 99 \cdot 10^{-8}$	3.6
$9 \cdot 5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 66 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 05 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 2 \cdot 10^{-8}$	2.4	$5 \cdot 92 \cdot 10^{-8}$	2.2
$6 \cdot 5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 06 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 65 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 06 \cdot 10^{-8}$	6.7	$5 \cdot 47 \cdot 10^{-8}$	3.3
$4 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 38 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 79 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 87 \cdot 10^{-8}$	1.3	$4 \cdot 49 \cdot 10^{-8}$	22
$1 \cdot 6 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 46 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 53 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 22 \cdot 10^{-8}$	5.9	$1 \cdot 08 \cdot 10^{-8}$	80.2

Freundlich: $a = 1 \cdot 52 \cdot 10^{-7}$, $1/n = 0 \cdot 05$; Langmuir: $A = 7 \cdot 10^{-8}$, $B = 3 \cdot 10^{-9}$.

Um die einzelnen Glassorten charakterisieren zu können, wurden ihre Adsorptionsisothermen für Pb untersucht. Sie hatten die

bekannt Form, erst stärkeres, dann schwächeres Ansteigen bis zur Sättigung. Es wurde versucht, diese Isothermen durch die Formeln

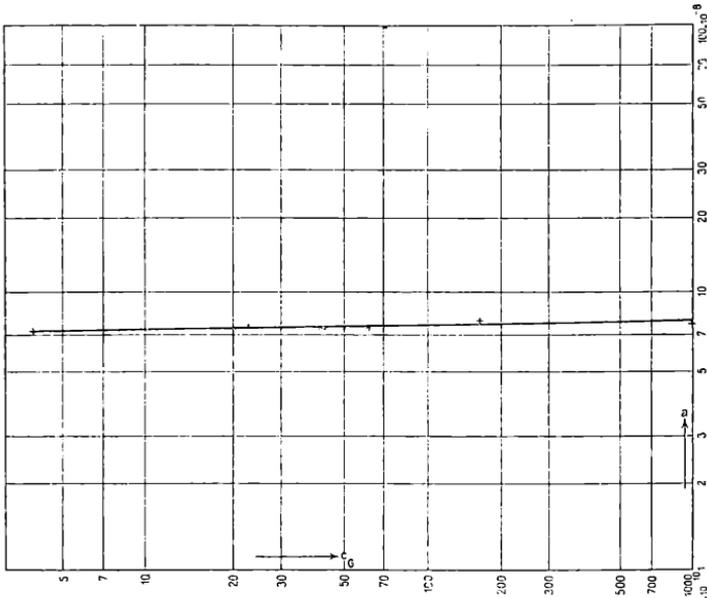


Fig. 3 zu Tabelle 9.
Pb-Adsorptionsisotherme an 397III.

Tabelle 9.
Pb-Adsorptionsisotherme für 397III.

Normalität		Adsorbierte Menge a in g	Adsorption $\%$	Berechnet (Freundlich)	Fehler $\%$
10^{-5}	$2.07 \cdot 10^{-6}$	0	0	Menge nicht meßbar	
$5 \cdot 10^{-6}$	$1.03 \cdot 10^{-6}$	0	0		
10^{-6}	$2.04 \cdot 10^{-7}$	$4.46 \cdot 10^{-8}$	1.12	Messung sehr ungenau	
10^{-7}	$9.96 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	3.85	$8.24 \cdot 10^{-8}$	2.9
10^{-7}	$1.65 \cdot 10^{-8}$	$8.24 \cdot 10^{-8}$	19.9	$8.06 \cdot 10^{-8}$	2.2
$5 \cdot 10^{-8}$	$6.46 \cdot 10^{-9}$	$7.76 \cdot 10^{-8}$	37.5	$7.97 \cdot 10^{-8}$	2.6
$4 \cdot 10^{-8}$	$4.38 \cdot 10^{-9}$	$7.66 \cdot 10^{-8}$	47	$7.94 \cdot 10^{-8}$	3.5
$3 \cdot 10^{-8}$	$2.36 \cdot 10^{-9}$	$7.7 \cdot 10^{-8}$	62	$7.88 \cdot 10^{-8}$	2.3
$2 \cdot 10^{-8}$	$3.73 \cdot 10^{-10}$	$7.53 \cdot 10^{-8}$	91	$7.7 \cdot 10^{-8}$	2.2

$$\alpha = 10^{-7}, \quad 1/n = 0.012.$$

von Freundlich und Langmuir darzustellen. Paneth¹ gibt für reinen Ionenaustausch die Formel $a = \frac{Ac}{A+c}$ an, die sich bei Glas-

¹ Paneth u. Vorwerk: Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 101, p. 445 (1922).

adsorption, wo es sich auch sicher nicht um so einfache Vorgänge handelt, nicht anwenden läßt. Im allgemeinen konnten die an den

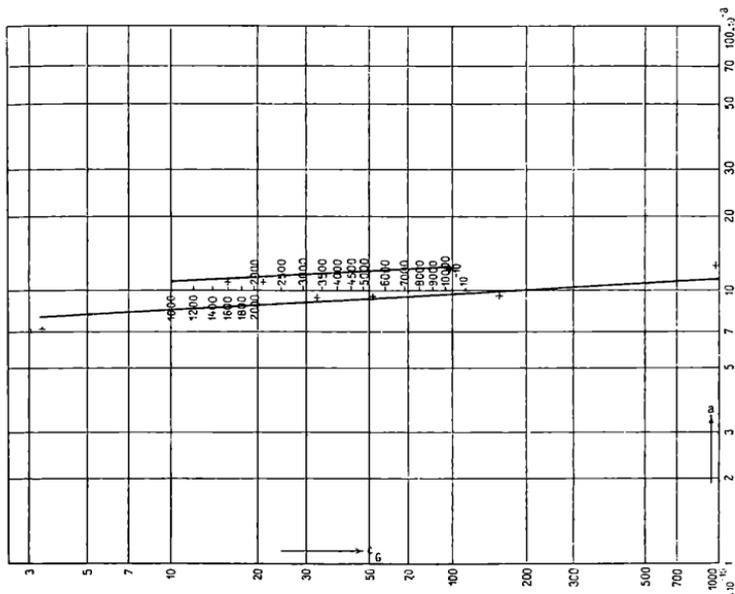


Fig. 4 zu Tabelle 10.
Pb-Adsorptionsisotherme an T

Tabelle 10.
Pb-Adsorptionsisotherme für T 222.

Normalität	c_G in g	Adsorbierte Menge a in g	Berechnet (Freundlich)	Fehler $\%_0$
10^{-5}	$2 \cdot 07 \cdot 10^{-6}$	0	Menge nicht meßbar	
$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 03 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 24 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 21 \cdot 10^{-7}$	0·8
10^{-6}	$2 \cdot 02 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 94 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 13 \cdot 10^{-7}$	12·4
$8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 06 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 13 \cdot 10^{-7}$	6·4
$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 71 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 28 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 11 \cdot 10^{-7}$	13
10^{-7}	$1 \cdot 57 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 93 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 02 \cdot 10^{-7}$	2·9
$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 44 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 81 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 89 \cdot 10^{-8}$	0·8
$4 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 38 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 8 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 72 \cdot 10^{-8}$	0·8
$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 31 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 61 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 92 \cdot 10^{-8}$	14·6

$$\alpha = 2 \cdot 10^{-7}, 1/n = 0 \cdot 037.$$

Gläsern aufgenommenen Isothermen besser durch die Freundlich'sche Formel dargestellt werden. Zu ihrer Prüfung benützt man am

besten ihre logarithmische Form: $\log a = \log \alpha + 1/n \cdot \log c$. Trägt man den \log der adsorbierten Menge als Ordinate, den der Konzentration als Abszisse auf, so erhält man eine Gerade. Aus den Tabellen 8 bis 15 und den zugehörigen Fig. 2 bis 9 ist ersichtlich, wie weit die gemessenen Werte sich durch die Freundlich'sche Isotherme darstellen lassen.

Im Gebiete der Sättigung zeigen sich bei den Gläsern mit größerem Adsorptionsexponenten Abweichungen besonders deutlich

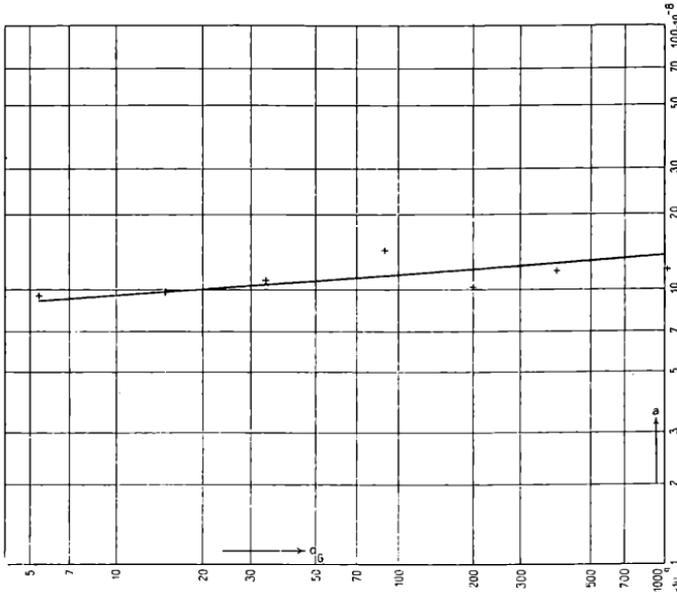


Fig. zu Tabelle 11.
Pb-Adsorptionsisotherme an 1447III.

Tabelle 11.
Pb-Adsorptionsisotherme für 1447III.

Normalität	c_G in	Adsorbierte Menge a in g	Berechnet (Freundlich)	Fehler σ_0
10^{-5}	$2 \cdot 07 \cdot 10^{-6}$	0	Menge nicht meßbar	
$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 03 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 24 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 21 \cdot 10^{-7}$	2·4
$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 08 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 24 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 16 \cdot 10^{-7}$	6·4
10^{-6}	$2 \cdot 01 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 08 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 13 \cdot 10^{-7}$	4·4
$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 49 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 1 \cdot 10^{-7}$	26
$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 56 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 15 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 06 \cdot 10^{-7}$	7·8
10^{-7}	$1 \cdot 55 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 03 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 03 \cdot 10^{-7}$	0
$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 36 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 98 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 88 \cdot 10^{-8}$	1

$$\alpha = 2 \cdot 10^{-7}, \quad 1/n = 0 \cdot 037.$$

bei TH, ein Verhalten, das auch an anderen Materialien vielfach beobachtet wurde, wie z. B. Freundlich¹ angibt. Allerdings ist zu bemerken, daß man in diesen Gebieten meist Adsorptionen von

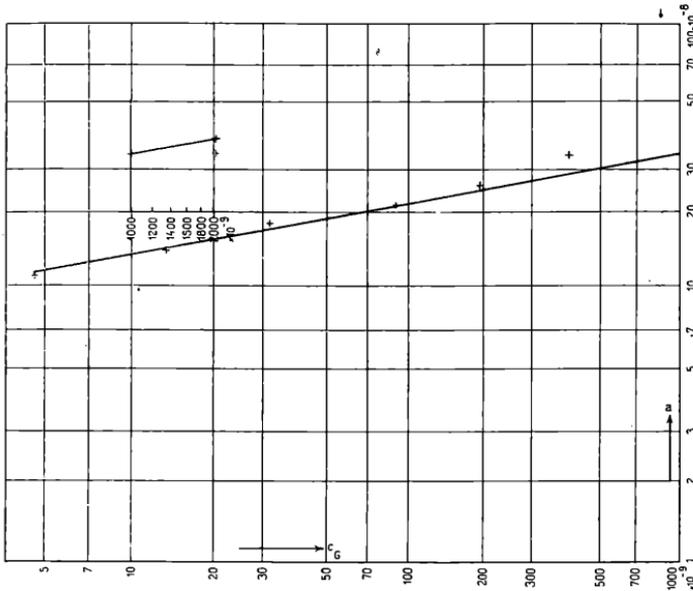


Fig. 6 zu Tabelle 12.
Pb-Adsorptionsisotherme an 2814.

Tabelle 12.
Pb-Adsorptionsisotherme für 2814.

Normalität	c_G in g	Adsorbierte Menge a in g	Berechnet (Freundlich)	Fehler %
10^{-5}	$2.05 \cdot 10^{-6}$	$3.31 \cdot 10^{-7}$	$3.91 \cdot 10^{-7}$	15.4
$5 \cdot 10^{-6}$	$2.05 \cdot 10^{-6}$	$3.73 \cdot 10^{-7}$	$3.41 \cdot 10^{-7}$	8.6
$2 \cdot 10^{-6}$	$3.97 \cdot 10^{-7}$	$3.73 \cdot 10^{-7}$	$2.82 \cdot 10^{-7}$	24.5
10^{-6}	$1.94 \cdot 10^{-7}$	$2.48 \cdot 10^{-7}$	$2.45 \cdot 10^{-7}$	1.2
10^{-7}	$9.29 \cdot 10^{-8}$	$2.11 \cdot 10^{-7}$	$2.11 \cdot 10^{-7}$	0
$2 \cdot 10^{-7}$	$3.23 \cdot 10^{-8}$	$1.82 \cdot 10^{-7}$	$1.71 \cdot 10^{-7}$	6
10^{-7}	$1.35 \cdot 10^{-8}$	$1.43 \cdot 10^{-7}$	$1.43 \cdot 10^{-7}$	0
10^{-8}	$4.47 \cdot 10^{-9}$	$1.17 \cdot 10^{-7}$	$1.15 \cdot 10^{-7}$	1.7

$$\alpha = 5.38 \cdot 10^{-6}, 1/n = 0.2.$$

1 bis 2% zu messen hat, die Meßgenauigkeit also sehr gering ist. Innerhalb gewisser Gebiete läßt sich die Kurve meist auch nach

¹ Kapillarchemie, p. 246 (1922).

Langmuir darstellen. Für 59^{III} sind in der Tabelle die Werte beider Kurven berechnet. Während sich die höheren Werte durch beide Kurven befriedigend darstellen lassen, finden wir beim tiefsten

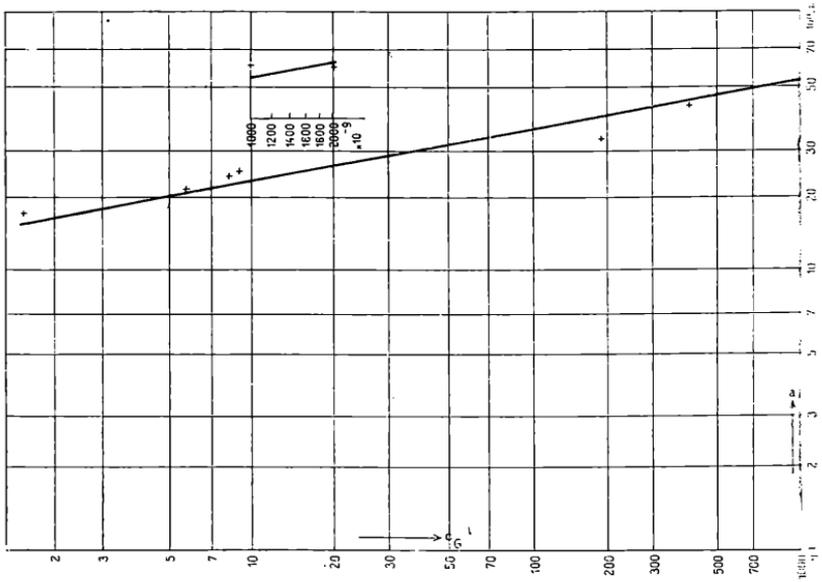


Fig. zu Tabelle 13.
Pb-Adsorptionsisotherme 16^{III}.

Tabelle 13.
Pb-Adsorptionsisotherme für 16^{III}.

Normalität	c_G in	Adsorbierte Menge a in g	Berechnet (Freundlich)	Fehler: $\frac{0}{0}$
10^{-5}	$2 \cdot 03 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 21 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 64 \cdot 10^{-7}$	6·5
$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$6 \cdot 21 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 79 \cdot 10^{-7}$	6·7
$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 93 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 47 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 85 \cdot 10^{-7}$	8·4
10^{-6}	$1 \cdot 9 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 39 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 23 \cdot 10^{-7}$	19·8
$5 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 09 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 53 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 53 \cdot 10^{-7}$	0
10^{-7}	$8 \cdot 49 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 44 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 44 \cdot 10^{-7}$	0
$8 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 81 \cdot 10^{-9}$	$15 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 18 \cdot 10^{-7}$	1
$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 47 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 77 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 67 \cdot 10^{-7}$	5·6

$$\alpha = 8 \cdot 10^{-6}, 1/n = 0 \cdot 19.$$

Punkt eine Abweichung von 80% von dem nach Langmuir berechneten Werte, während der Freundlich'sche nur um 6% abweicht. Bei den übrigen Gläsern ist die Anwendbarkeit der

Langmuir'schen Isotherme meist noch begrenzter. Wie aus den Tabellen ersichtlich, hat jedes Glas seine charakteristischen Konstanten

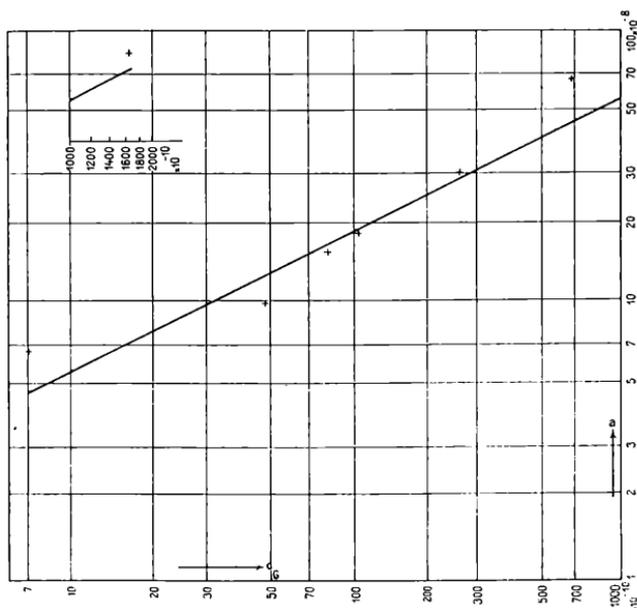


Fig. 8 zu Tabelle 14.
Pb-Adsorptionsisotherme an 0·103.

Tabelle 14.
Pb-Adsorptionsisotherme für 0·103.

Normalität	c_G in g	Adsorbierte Menge a in g	Berechnet (Freundlich)	Fehler %
10^{-5}	$2 \cdot 02 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 28 \cdot 10^{-7}$	Messung ungenau	
10^{-6}	$1 \cdot 65 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 36 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 36 \cdot 10^{-7}$	0
$5 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 98 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 73 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 17 \cdot 10^{-7}$	23
10^{-7}	$2 \cdot 61 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 06 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 98 \cdot 10^{-7}$	2·6
10^{-7}	$1 \cdot 13 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 86 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 86 \cdot 10^{-7}$	0
$8 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 63 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 59 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 6 \cdot 10^{-7}$	0·6
10^{-8}	$5 \cdot 17 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 03 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 2 \cdot 10^{-7}$	14
$2 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 04 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 87 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$	12·6

$$\alpha = 5 \cdot 26 \cdot 10^{-3}, 1/n = 0 \cdot 56.$$

Bei allen Gläsern, ausgenommen TH, ist, nachdem das Fläschchen 10 Minuten geschüttelt wurde, das Adsorptionsgleichgewicht erreicht. Die Isotherme von TH, die am schlechtesten durch

eine Gerade dargestellt werden kann, ist bei 10 Minuten Schüttelzeit aufgenommen worden; Aufnahme bei längerer Schüttelzeit soll

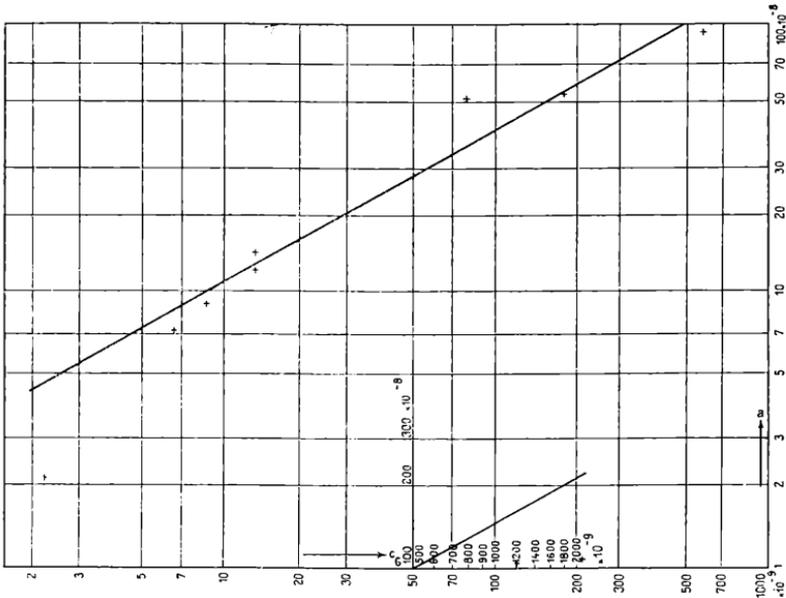


Fig. 9 zu Tabelle 15.
Pb-Adsorptionsisotherme an TH.

Tabelle 15.
Pb-Adsorptionsisotherme für TH.

Normalität	c_G in g	Adsorbierte Menge a in g
10^{-5}	$2 \cdot 02 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 08 \cdot 10^{-6}$
$6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 19 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 04 \cdot 10^{-6}$
$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 74 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 32 \cdot 10^{-7}$
10^{-6}	$1 \cdot 79 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 55 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 87 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 38 \cdot 10^{-7}$
10^{-7}	$1 \cdot 33 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 45 \cdot 10^{-7}$
$9 \cdot 5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 34 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 25 \cdot 10^{-7}$
$6 \cdot 5 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 79 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 39 \cdot 10^{-8}$
$5 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 62 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 45 \cdot 10^{-8}$
$1 \cdot 6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 24 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 13 \cdot 10^{-8}$

noch durchgeführt werden. Aus den bisherigen Versuchen ergibt sich als Mittelwert: $\alpha = 5 \cdot 3 \times 10^{-8}$, $1/n = 0 \cdot 59$.

Die Gläser 59^{III}, 397^{III}, T 222, 1447^{III} zeigen sehr kleine 1/n. Bei den geringen Adsorptionen, die diese Sorten zeigen, befindet man sich hier schon bei tiefen Konzentrationen im Gebiete der Sättigung.

Nun soll untersucht werden, wie sich die erhaltenen Ergebnisse zu den bei Messung der Phasengrenzkraft gewonnenen verhalten. In Tab. 16 sind in der ersten Spalte die Sättigungsmengen enthalten, die zweite Spalte enthält den von Horovitz und Mitarbeitern bei Aufnahme der Säure-Lauge-Kette gefundenen Sprung bei Verwendung von KOH als Base. Horovitz stellt zwei Typen von Gläsern fest, die sich durch die Größe des Sprunges wesentlich unterscheiden. Wie aus der Tabelle ersichtlich, kommt man zur gleichen Einteilung, wenn man die Sättigungsmengen betrachtet. Die beiden Erscheinungen gehen parallel: je größer der Sprung, desto größer die Sättigungsmenge.

Tabelle 16.

Schmelznummer	Sättigungsmenge	Sprung der H-Elektrode
59 ^{III}	$7 \cdot 03 \cdot 10^{-8}$	0.14 Volt
397 ^{III}	$8 \cdot 10^{-8}$	0.25
T 222	$1 \cdot 24 \cdot 10^{-7}$	0.23
1447 ^{III}	$1 \cdot 24 \cdot 10^{-7}$	0.30
2814	$3 \cdot 73 \cdot 10^{-7}$	
16 ^{III}	$6 \cdot 21 \cdot 10^{-7}$	0.55
0.103	$8 \cdot 36 \cdot 10^{-7}$	0.57
TH	$1 \cdot 08 \cdot 10^{-6}$	0.60

Bei manchen Gläsern sind die Sättigungsmengen so klein, daß davon nur ein Bruchteil der Oberfläche bedeckt werden könnte. Dies steht in Übereinstimmung mit der Theorie von K. Horovitz, die besagt, daß ein und dasselbe Glas verschiedene Elektrodenfunktionen zeigen könne.

V. Glasadsorption von ThB+C aus Säure und Lauge.

1. Indizierte Versuche.

Bei diesen Versuchen wurde das Lösungsmittel 10^{-7} norm. an $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gemacht und das Isotop ThB zugesetzt. Analog zum Säure-Lauge-Gang der Phasengrenzkraft-Versuche wurde als Lösungsmittel 1 norm.— 10^{-5} norm. Säure, aqua destillata und 10^{-5} — 10^{-2} norm. Lauge verwendet. Tab. 17 enthält die erhaltenen Meßresultate. Wie aus der Tabelle ersichtlich, nimmt die Pb-Adsorption bei allen untersuchten Gläsern mit abnehmender H-Ionenkonzentration zu. In Natronlauge verhalten sich die einzelnen Gläser verschieden. 59^{III}, 16^{III} und 397^{III} zeigen mit ansteigender Lauge-

konzentration eine Abnahme, $0 \cdot 103$ und TH dagegen eine Zunahme der Pb-Adsorption. Ferner wurde KOH verwendet (Tab. 18). Hier verhalten sich sämtliche Gläser gleich.

Tabelle 17.

ThB-Adsorption in Prozent. Säure 10^{-7} norm. an $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Lösungsmittel	59III	397III	16III	$0 \cdot 103$	TH
1 norm. HNO_3 ..	0·8	0·7	0·7	0·8	0
10^{-1} norm. HNO_3 ..	0·6	0·9	1	0·8	0
10^{-2} HNO_3 ..	0·8	0·7	0·8	0·9	0
10^{-3} HNO_3 ..	0·7	0·7	0·7	0·9	2·8
10^{-4} HNO_3 ..	13·1	12	31·2	27·8	12·5
10^{-5} HNO_3 ..	15·4	16	41·9	35·1	20·6
10^{-6} HNO_3 ..	14·6	17·5	48·1	42·8	26·2
neutral ..	15	19·9	59	45	38
10^{-4} norm. NaOH ..	50·7	47·4	44·9	7·26	7·4
$1 \cdot 6 \cdot 10^{-8}$ norm. Pb ..					
10^{-3} norm. NaOH ..	34·1	38·4	33·7	11·1	
$6 \cdot 5 \cdot 10^{-8}$ norm. Pb ..					
10^{-2} norm. NaOH ..	23·6	26·8	30·6	37·7	22·4
$9 \cdot 36 \cdot 10^{-8}$ norm. Pb ..					

Tabelle 18.

KOH mit 10^{-7} norm. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. ThB-Adsorption in Prozent.

Normalität	59III	397III	16III	TH
10^{-1} ..	47·6	49	40·3	9·2
10^{-3} ..	48·8	51	44·1	8·5
10^{-2} ..	52·7	54·9	56·3	23

Um zu entscheiden, ob bei den Versuchen in NaOH das Na-Ion oder das OH-Ion die ausschlaggebende Rolle spielt, wurden Versuche in NaNO_3 bei gleicher Na und Pb-Konzentration wie bei den NaOH-Versuchen durchgeführt. Es ergaben sich für 59III nahezu dieselben Werte wie in NaOH, während TH ganz andere Mengen adsorbierte. Danach wäre das Verhalten von TH vorzüglich durch die OH-Gruppe bestimmt. Dies scheint einleuchtend, da sich an diesem Glas die Haber'sche Theorie, die für die Wasserschicht am Glas $\text{H} \cdot \times \text{OH}' = \text{const.}$ annimmt, bestätigt wird.

Vergleichung mit dem elektromotorischen Verhalten ergab für die Adsorption aus Säure und Lauge: je positiver die Wand, desto geringer die adsorbierte Menge.

2. Blankversuche.

Es wurden ferner nicht indizierte Versuche in Säure und Lauge durchgeführt. Hierzu befand sich im Lösungsmittel ThB+C ohne Zusatz eines nichtaktiven Isotops. Dabei wurde sowohl für ThB als auch für ThC die adsorbierte Menge in Prozent berechnet. (Siehe Tab. 19.) ThB zeigt qualitativ dasselbe Verhalten wie bei

Tabelle 19.

Blankversuche. ThB- und ThC-Adsorption in Prozent.

Lösungsmittel	59III	397III	16III	0·103	TH
1 norm. HNO ₃ ..	2·9 B	0·7 B	1·9 B	0 B	0 B
	6·9 C	9·9 C	6 C	1·5 C	9·5 C
10 ⁻¹ norm. HNO ₃ ..	2·4 B	1·6 B	2·1 B	0·6 B	2 B
	19·1 C	20·9 C	16·7 C	30·5 C	16·8 C
10 ⁻² norm. HNO ₃	1 B	3 B	2·3 B	2 B	1 1 B
	23·3 C	40·2 C	24·9 C	52·2 C	27·6 C
10 ⁻³ norm. HNO ₃ ..	3·4 B	3·1 B	3·2 B	0·12 B	2 B
	65·1 C	67·6 C	62 C	68 C	73·2 C
10 ⁻⁵ norm. HNO ₃	12·3 B	6·4 B	5 B	0·9 B	2·5 B
	66 C	68·2 C	66·5 C	63·9 C	83·3 C
neutral	15·2 B	13 B	9·3 B	2·4 B	2·9 B
	1 C	70·3 C	74·1 C	78·8 C	90·4 C
10 ⁻⁶ norm. NaOH ..	77·3 B	61·2 B	68·6 B	38 B	40·8 B
	61 C	57·3 C	41·6 C	47 C	18·6 C
10 ⁻³ norm. NaOH	76·8 B	56·5 B	53·9 B	42·2 B	40·5 B
	55·8 C	50·7 C	55·3 C	48·7 C	14·6 C
10 ⁻² norm. NaOH	70 B	53·8 B	55·8 B	51·4 B	42·6 B
	2·9 C	16·2 C	7·5 C	34·4 C	12·9 C

den indizierten Versuchen. Nicht so einfach deutbar wie die ThB-Adsorption ist die von ThC. Bevor wir nicht volle Klarheit über den Zustand der Radioelemente in geringen Konzentrationen erhalten haben, werden wir wohl kaum diese Adsorptionserscheinungen richtig beurteilen können.¹

VI. Paraffinversuche.

K. Horovitz hatte beobachtet, daß Paraffin in 1 norm. und 0·1 norm. Säure keine Adsorption zeige. Ich reproduzierte die von ihm bereits angestellten Versuche und führte auch in niedrigen Säurekonzentrationen und in Lauge Versuche durch. (Siehe Tab. 20.)

Tabelle 20.
Blankversuche an Paraffin.

Lösungsmittel	ThB-Adsorption in Prozent	Th C-Adsorption in Prozent
1 norm. HNO ₃	0	0
10 ⁻¹ norm. HNO ₃	0	0
10 ⁻² HNO ₃	2·3	29·8
10 ⁻³ HNO ₃	2·3	37·2
10 ⁻⁵ HNO ₃	2·4	52·3
neutral	2·7	84·5
10 ⁻⁵ norm. NaOH	17·6	31·8
10 ⁻³ NaOH	22·7	27·2
10 ⁻² NaOH	29·2	27·2

Bei nicht indizierten Versuchen konnte ich Adsorptionen feststellen, deren Mengen stets geringer waren als die an Gläsern beobachteten. Qualitativ verhält sich Paraffin wie ein Glas, das großen Sprung bei Messung der Säure-Lauge-Kette aufweist. Bei den indizierten Versuchen war keine Pb-Adsorption nachweisbar. Sie ist also höchstens in so geringer Menge vorhanden, daß sie der Messung nicht zugänglich ist.

VII. Poloniumversuche.

Da es nicht gelingt, Gläser, die mit Po in Berührung gekommen sind, wieder inaktiv zu machen, mußten zu jedem Versuche neue Fläschchen verwendet werden. Wegen der Kostspieligkeit dieser Versuche konnten sie nur in zwei Glassorten ausgeführt werden. Gewählt wurden als charakteristische Vertreter der beiden Typen

¹ Versuche über die Adsorption bei verschiedenen Salzzusätzen sind im Gang.

59^{III} und TH. (Siehe Tab. 21.) Auch in Lauge wurden Versuche unternommen, es gelang aber nicht, Reproduzierbarkeit zu erreichen; anscheinend bildet Po alkalisch gelöst besonders unbeständige Lösungen. Es zeigt sich, daß 59^{III} viel geringere Mengen adsorbiert als TH. Dieses Verhalten ist für die Aufbewahrung von Po-Lösungen von praktischer Bedeutung. Hartes Jenaer Glas eignet sich zur Aufbewahrung solcher Lösungen besonders gut.

Tabelle 21.

Po-Adsorption in Säure in Prozent.

Lösungsmittel	59^{III}	TH
1 norm. HNO_3	0	9·6
10^{-1} norm. HNO_3	3·5	10
10^{-2} HNO_3	6·4	11·9
10^{-3} HNO_3		18
10^{-4} HNO_3	8·2	20·7
10^{-5} HNO_3	9·3	17·6
10^{-6} HNO_3	10·9	17·9
neutral .	10	21·1
10^{-1} norm. $NaNO_3$	3·5	10
10^{-2} $NaNO_3$	8·4	16·6
10^{-3} $NaNO_3$	11·8	20·5
10^{-5} $NaNO_3$	15·2	21·3
10^{-2} $AgNO_3$		14·5
10^{-3} $AgNO_3$	10	19
10^{-4} $AgNO_3$	12·9	19·7
10^{-5} $AgNO_3$	11	20·2

Zusammenfassung.

Zur Untersuchung gelangte die Adsorption von ThB, ThC und Po an Filtersubstanzen, Dialysierschläuchen, verschiedenen Glassorten und Paraffin. Dabei wurden sowohl Lösungen der Radioelemente allein (nicht mit inaktiven Isotopen gemischt) als auch mit ThB indizierte Lösungen von Pb verwendet.

1. Zur Untersuchung des Zustandes der Radioelemente werden Filter und Dialysierschläuche auf Adsorption geprüft. Es wird gezeigt, daß bei beiden Sättigung an Pb zu erreichen ist. Die Versuche erweisen, daß bei den Dialysier- und Filterversuchen, die mit kolloidalem Verhalten der Radioelemente gedeutet wurden, Adsorptions-

wirkungen eine wesentliche, nicht zu vernachlässigende Rolle spielen. Insbesondere wird gefunden, daß auch in neutraler Lösung ThB herabgesetzte Dialysierfähigkeit zeigt.

2. Es wird festgestellt, daß die Adsorption an Gläsern der Sättigung zustrebt. Ordnet man die Gläser nach Sättigungsmengen, so findet man, daß die Reihenfolge derselben die gleiche ist, die man aus dem elektromotorischen Verhalten erhält. Bei manchen Gläsern wird Sättigung erreicht, wenn auch nur ein kleiner Bruchteil der Oberfläche bedeckt ist.

3. Versuche mit Säure und Lauge zeigen, daß die Wandladung die Adsorption in dem Sinne beeinflußt, daß, wenn die Wand positiver wird, die adsorbierte Menge abnimmt.

4. An Paraffin ist nur aus nicht indizierten Lösungen Adsorption nachweisbar.

5. Hartes Jenaer Glas adsorbiert wesentlich weniger Po als weiche Gläser, ist daher für die Aufbewahrung von Po-Lösungen zu empfehlen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1927

Band/Volume: [136_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Leng Herta

Artikel/Article: [Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 195.
Adsorptionsversuche an Gläsern und Filtersubstanzen nach der Methode der
radioaktiven Indikatoren. 19-42](#)