

Über die Adsorbtion von künstlich radioaktiven Cadmiumionen an Silberchlorid

Autor(en): **Jacobi, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **20 (1947)**

Heft II

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111796>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Über die Adsorption von künstlich radioaktiven Cadmiumionen an Silberchlorid

von E. Jacobi.

(11. XI. 1946.)

Zusammenfassung: Es wird die Adsorption von Cd an AgCl-Niederschlägen mit Hilfe von künstlich radioaktivem Cd als Funktion der Cl-Ionen- und H-Ionen-Konzentration untersucht. Die Adsorption von Cd-Ionen an AgCl wächst mit der negativen Aufladung der Oberfläche durch Cl-Ionen, sinkt mit steigender Löslichkeit der Adsorptionsverbindung und mit der Temperatur. Bei der Fällung des AgCl in Gegenwart von Salpetersäure verschiedener Normalität überlagern sich 2 Effekte, die als Koagulation des Niederschlages durch Säurezusatz und Schwerlöslichkeit der Adsorptionsverbindung interpretiert werden. Bis zu einer Konzentration von 0,25 n Salpetersäure überwiegt der Einfluss der Koagulation, die innere Oberfläche wird kleiner, somit auch die Adsorption. Bei grösserer HNO₃-Konzentration nimmt der Einfluss der Schwerlöslichkeit des CdCl₂ in Salpetersäure überhand: die Adsorption steigt. Wird das Ag in verdünnter salpetersaurer Lösung quantitativ gefällt, so erfolgt die minimale Adsorption bei ca. 0,25 n Säure und bei Siedetemperatur.

1. Einleitung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Verhaltens von Cd-Ionen in unwägbarer Menge beim Fällen von AgCl. Diese Untersuchungen schienen aus mehreren Gründen interessant:

In der vorangehenden Arbeit über „die metastabilen Zustände der Silberkerne Ag¹⁰⁷ und Ag¹⁰⁹“ musste radioaktives Cadmium ohne Trägersubstanz in möglichst hoher Konzentration hergestellt werden. Die Problemstellung war also folgende: das von der Silber-target oberflächlich abgelöste Ag muss quantitativ ausgefällt werden, so dass das radioaktive Cd, das aus Ag durch einen (p,n)-Prozess gebildet wird, am AgCl in kleinster Menge adsorbiert wird.

Weiter war es interessant, die Untersuchungen von BECKERATH, FAJANS und HAHN über die Adsorption von ThB, ThC und ThC'' an Silberhalogeniden durch solche mit künstlich radioaktiven Isotopen zu erweitern. Cd als radioaktiver Indikator schien aus folgenden Gründen vorteilhaft:

a) Es hat für solche Untersuchungen die nicht zu kurze Halbwertszeit von $6,7^h$.

b) $CdCl_2$ ist mit $AgCl$ nicht isomorph, daher erfolgt seine Abscheidung unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen nur durch adsorptive Anlagerung und nicht durch mischkristall-ähnlichen Einbau.

c) $AgCl$ ist schwerlöslich, die Adsorptionsverbindung, nämlich das $CdCl_2$ ist leichtlöslich, dagegen schwerdissoziierbar, so dass sich die Messungen auf Gebiete von z. B. 10—90% Adsorbierbarkeit erstrecken. Wäre die Adsorptionsverbindung schwerlöslich, so wäre die Adsorption zwar grösser, würde sich aber auf einen wesentlich kleineren Bereich beschränken (z. B. 90—95%).

Adsorptionsvorgänge von Ionen in unwägbarer Menge sind darum häufig studiert worden, weil diese trotz der extremen Verdünnung (ihre Konzentration ist um viele Zehnerpotenzen zu klein, um das Löslichkeitsprodukt zu überschreiten) ein sehr definiertes chemisches Verhalten zeigen. Ausserdem gestatten sie über die Adsorption von Elektrolytionen indirekt Schlüsse zu ziehen, wobei die radioaktiven Isotopen nur als Indikatoren dienen.

Die Gesetzmässigkeiten der Adsorption hat HAHN in seinem Adsorptionssatz zusammengefasst: 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 adsorbierte Verbindung im vorliegenden Lösungsmittel schwerlöslich oder schwerdissoziierbar ist. FAJANS und ERDEY-GRUZ¹⁾ haben später gezeigt, dass ausser der Oberflächenladung und der Schwerlöslichkeit bzw. Schwerdissoziierbarkeit der Adsorptionsverbindung noch die relative Ionengrösse und Ionendeformation die Adsorption beeinflussen. Findet nun eine Adsorption statt, so ist deren Betrag ausser von der Zeit noch abhängig von der relativen Menge von Niederschlag und Lösungsmittel und von der Grösse seiner inneren Oberfläche.

Die nun folgenden Versuche fanden nicht an Äquivalentkörpern¹⁾ (das sind präformierte Niederschläge, die eine konstante Oberfläche aufweisen) statt, was sicherlich zu exakteren Messergebnissen geführt hätte, sondern die Niederschläge wurden in Anwesenheit des radioaktiven Ions gefällt, wie es die Problemstellung erforderte. Bei Einhaltung der unten erwähnten Bedingungen liess sich trotzdem gute Reproduzierbarkeit erreichen.

¹⁾ FAJANS und ERDEY-GRUZ, Zs. f. phys. Ch. **158**, 97 (1931).

2. Experimenteller Teil.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: Die mit Protonen von einer Energie von 7 MeV bestrahlte Silbertarget wird oberflächlich in Salpetersäure gelöst, die Lösung am Wasserbad zur Trockene gedampft, in Wasser aufgenommen und nochmals zur Trockene gedampft, um so die Salpetersäure vollständig zu entfernen. Das Silbernitrat mitsamt dem durch p,n -Prozess entstandenen radioaktiven Cd wird sorgfältig getrocknet und gewogen. Nun wird 1 g davon in 100 ccm dreimal destilliertem Wasser aufgenommen und die Lösung in 10 gleiche Teile geteilt.

Ein Teil wurde mit 2 g feinem Seesand geschüttelt, um zu sehen, ob das Cd in neutraler Lösung als Ion oder als Radiokolloid vorliege. Am Seesand erfolgte eine Adsorption von ca. 30%, während der gleiche Versuch in 0,005 n Salpetersäure keine wesentliche

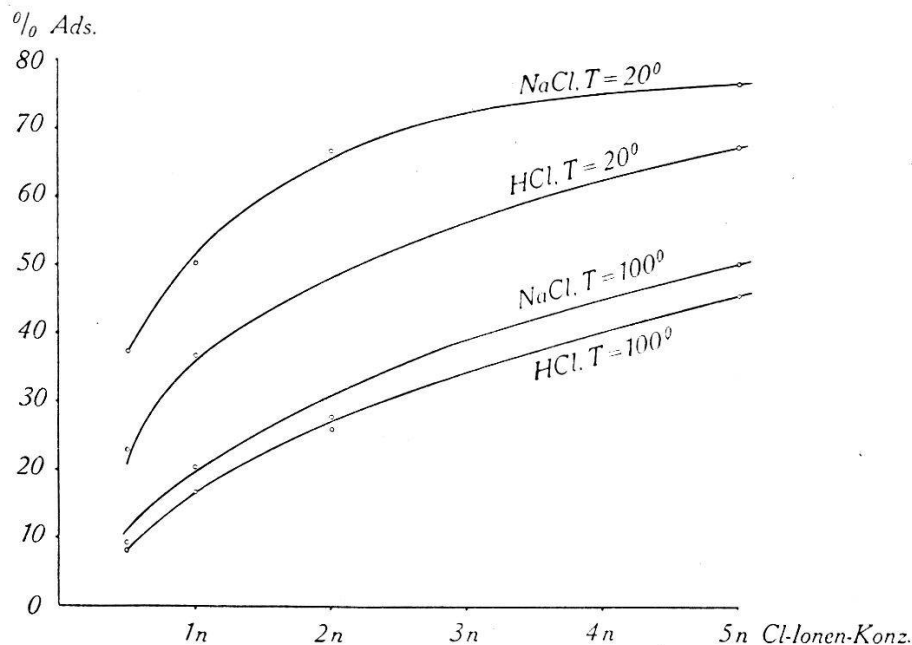


Fig. 1.

Adsorption von Cd* an AgCl in Abhängigkeit von der Cl-Ionen-Konzentration.

Adsorption ergab. Um also eine Adsorption an den Gefässwänden zu vermeiden, wurden die folgenden Versuche stets in 0,005 n Salpetersäure ausgeführt.

Zu der unten beschriebenen Fällungslösung liess man unter Rühren aus einer Bürette die 0,005 n salpetersaure Silbernitratlösung zutropfen, ein Tropfen pro Sekunde. Nach 15 Minuten Rühren wurde der Niederschlag auf einer Nutsche abgesaugt und mit soviel heissem Wasser nachgewaschen, dass das Gesamtvolumen der Flüssigkeit nach der Fällung stets 50 ccm betrug.

Aus den Abklingungskurven des Niederschlages und des Filtrates wurde der Prozentsatz an Cd im Niederschlag bzw. im Filtrat berechnet. Die Rührzeit von 15 Minuten blieb für alle Versuche gleich, so dass die Abhängigkeit der Adsorption von der Zeit nicht berücksichtigt werden musste.

1. Es wurde die Abhängigkeit der Adsorption von der Stärke der Aufladung der Oberfläche mit Cl-Ionen untersucht. Die Fällungen wurden mit steigendem Überschuss von Cl-Ionen, die jeweils als NaCl oder als HCl zugesetzt wurden, bei Zimmer- und Siedetemperatur ausgeführt. Zu 15 ccm 0,5 n, 1 n, 2 n und 5 n HCl bzw. NaCl-Lösung wurden unter Rühren 10 ccm obiger Lösung zutropfen gelassen und durch Auswaschen des Niederschlages mit 25 ccm heissem Wasser das Endvolumen von 50 ccm hergestellt. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Tabelle 1 und Figur 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Normalität des Fällungsmittels	% Cd im Niederschlag Fällung bei		% Cd im Filtrat Fällung bei	
	20°	100°	20°	100°
0,5 n NaCl-Lösung . .	37 ± 3	9 ± 3	62 ± 4	89 ± 4
1 n „	50	20	51	79
2 n „	67	28	33	73
5 n „	76	50	22	50
0,5 n HCl	23 ± 3	8 ± 2	78 ± 4	92 ± 3
1 n „	37	17	63	82
2 n „	45	26	54	74
5 n „	67	46	33	56

Die oben angeführten Zahlen der adsorbierten Menge Cd in Prozenten sind Mittelwerte von mehreren Parallelversuchen.

2. Weiter wurde die Abhängigkeit der Adsorption von Cd-Ionen an AgCl von der Salpetersäurekonzentration untersucht. 10 ccm 1 n-NaCl-Lösung wurde mit je 10 ccm obiger Lösung, die vorher mit 5 ccm Salpetersäure verschiedener Konzentration auf die gewünschte Normalität gebracht war, gefällt, und zwar wiederum sowohl bei Zimmer- als auch bei Siedetemperatur. Hierauf wurde der gleiche Vorgang wiederholt mit dem Unterschied, dass jetzt die Salpetersäure erst nach der Fällung zugesetzt wurde. Das Er-

gebnis dieser Experimente ist in Tabelle 2 und Figur 2 zusammengefasst:

Tabelle 2.

Normalität der Salpeter- säure	% Cd im Niederschlag			
	Fällung bei		Salpetersäure erst nachträglich zugesetzt	
	20°	100°	20°	100°
0,005 n .	62 ± 2	18 ± 2	51 ± 4	21 ± 3
0,01 n .	51	14	52	21
0,1 n .	40	11	51	22
0,25 n .	32	10	50	23
0,5 n .	35	12	50	21
1 n . .	39	15	52	21
2 n . .	50	19	50	23
4 n . .	71	23	49	21

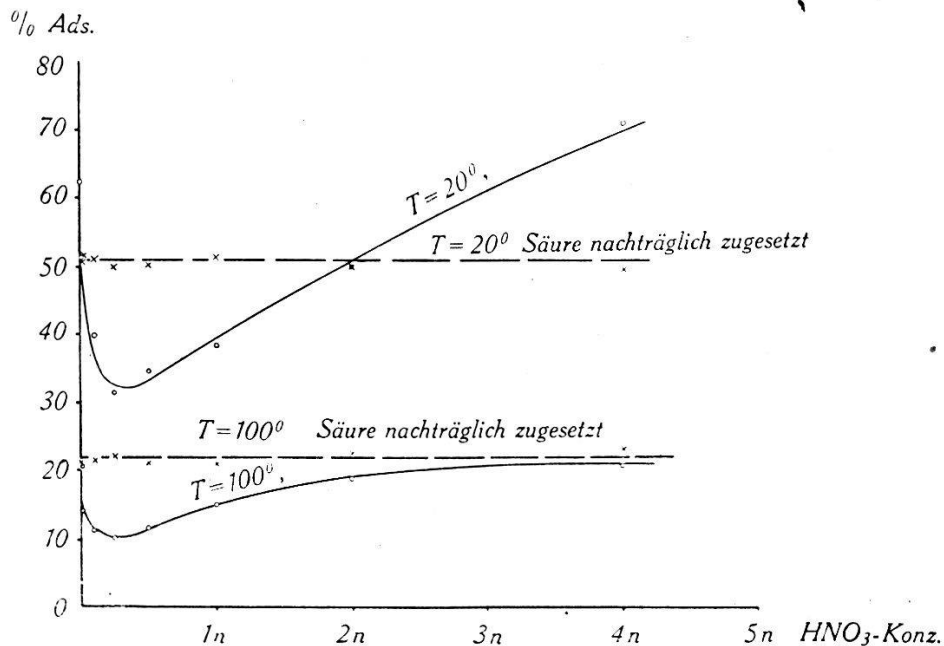


Fig. 2.

Adsorption von Cd* an AgCl in Abhängigkeit von der HNO₃-Konzentration.

3. Diskussion der Resultate.

Die Versuche zeigen, dass die Adsorption von Cd an AgCl durch adsorptive Anlagerung erfolgt und nicht durch mischkristallähnliche Einlagerung. Das geht aus der Tatsache hervor, dass durch heisse verdünnte Säure das Cd aus dem Niederschlag weitgehend gewaschen werden kann.

Ferner lässt sich aus dem Versuch mit Seesand schliessen, dass das radioaktive Cd bei der oben erwähnten Herstellung der Versuchslösung nicht vollständig als Ion, sondern teilweise als Radiokolloid vorliegt und dass erst durch den HNO_3 -Zusatz der kolloide Zustand zurückgedrängt wird.

Aus Tabelle und Figur 1 kann man folgendes ersehen: durch steigenden Elektrolytzusatz (NaCl , HCl) nimmt die Adsorption des Cd zu, in Analogie zu den Versuchen von BECKERATH¹⁾, HAHN²⁾ und FAJANS¹⁾³⁾ mit natürlichen Radioelementen. Daraus kann man schliessen, dass die Anionen des Elektrolyten adsorbiert werden und so die Oberflächenladung des Adsorbens negativer geworden ist. Selbstverständlich werden auch die Kationen adsorbiert (allerdings nur sehr schwach, da die Adsorptionsverbindung, nämlich das KCl leichtlöslich ist), und man misst nur die Resultante der Einflüsse beider Ionen. Die Adsorptionsverbindung (das CdCl_2) ist in HCl löslich, daher ist die Adsorption bei Überschuss von H-Ionen geringer als bei gleichnormalem Na-Ionen-Überschuss, mit anderen Worten: die verdrängende Wirkung der H-Ionen ist grösser als die der Na-Ionen. Die Adsorbierbarkeit verschiedener Kationen an einem bestimmten Adsorbens kann also verglichen werden auf Grund ihrer Fähigkeit, das radioaktive Ion von der Oberfläche zu verdrängen³⁾.

Bei hoher Temperatur war die Adsorption stets geringer, was auch zum Teil darauf zurückzuführen ist, dass durch Wärme-koagulation die innere Oberfläche des Niederschlages kleiner wird.

Die ausgezogenen Kurven in Figur 2 lassen sich als Überlagerung zweier Einflüsse interpretieren: der Säurekoagulation und der Löslichkeit. Mit steigender Salpetersäure-Konzentration koaguliert der AgCl -Niederschlag, seine innere Oberfläche wird kleiner, daher auch die Adsorption von Cd-Ionen. Bei ca. 0,25 n Salpetersäure durchläuft die Kurve ein Minimum und von da an überwiegt der Einfluss der Schwerlöslichkeit der Adsorptionsverbindung in Salpetersäure: die Adsorption steigt.

Nun könnte diese steigende Adsorption nicht von der Schwerlöslichkeit des CdCl_2 in Salpetersäure herrühren, sondern von der Adsorption des Cd an Nitrationen, welche primär an das Silberchlorid angelagert werden. Dies ist aber nicht der Fall, da durch Versuche festgestellt wurde, dass das Cd-Ion an Nitronnitrat nicht adsorbiert wird!

¹⁾ FAJANS und BECKERATH, Zs. f. phys. Ch. **97**, 476 (1921).

²⁾ HAHN und IMREE, Zs. f. phys. Ch. **144**, 161 (1929).

³⁾ FAJANS und ERDEY-GRUZ, Zs. f. phys. Ch. **158**, 97 (1931).

Erfolgt der Säurezusatz erst nach der Fällung, so übt die Säurekoagulation auf die Adsorption keinen Einfluss mehr aus und diese bleibt konstant (gestrichelte Kurve, Fig. 2).

Herrn Prof. SCHERRER möchte ich für sein Interesse für diese Arbeit sowie den Physikern der Cyclotrongruppe für ihre Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zürich, Physikalisches Institut der ETH.
