

86. K. Fajans und F. Richter: Das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen. II.

(Eingegangen am 8. April 1915.)

1. Einleitung.

In einer früheren Abhandlung haben K. Fajans und P. Beer¹⁾ gezeigt, daß man das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen durch folgende Regel ausdrücken kann: Ein Radioelement fällt aus äußerst verdünnten Lösungen mit den verschiedensten Niederschlägen gewöhnlicher Elemente aus, falls diese unter Bedingungen erzeugt werden, unter welchen das Radioelement ausfallen würde, wenn es in wägbaren Quantitäten zugegen wäre. Für die meisten Fälle ist diese Regel gleichbedeutend mit der Bedingung, daß das Radioelement, um ausgefällt zu werden, mit dem fallenden Anion ein schwer lösliches Salz bilden muß. Der Versuch der Deutung dieser auf den ersten Blick fast selbstverständlich scheinenden Regel führte zu bemerkenswerten Konsequenzen. Indem nachgewiesen wurde, daß die Ausfällung der Radioelemente lange vor dem Erreichen des Löslichkeitsproduktes des betreffenden Salzes erfolgen kann, und daß auch der Isomorphismus für die meisten Fälle nicht als maßgebender Faktor in Betracht kommt, blieb die Annahme übrig, daß hier Adsorptionserscheinungen eine große Rolle spielen müssen. Die genannte Regel deutete also einen Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit und chemischen Eigenschaften²⁾, speziell der Löslichkeit, an.

Wie Fajans und Beer hervorheben, besitzt die von ihnen formulierte Fällungsregel zunächst einen qualitativen Charakter; sie unterscheidet zwischen Fällen, wo ein Radioelement ausfällt oder nicht ausfällt. Es erschien deshalb von Wichtigkeit, die betreffenden Erscheinungen einer näheren quantitativen Prüfung zu unterziehen. Die vorliegende Arbeit bringt unsere bisher nach dieser Richtung ausgeführten Versuche.

Es sei gleich erwähnt, daß seit dem Erscheinen der Arbeit von Fajans und Beer einige Abhandlungen veröffentlicht wurden, die mit unserem Problem in Zusammenhang stehen. Sie werden weiter unten besprochen.

2. Versuchsanordnung.

Der allgemeine Gang der meisten hier zu beschreibenden Versuche bestand darin, daß zu einer Lösung, die eine bestimmte radio-

¹⁾ B. 46, 3486 [1913]; P. Beer, Dissert., Karlsruhe 1914.

²⁾ Vergl. F. Haber, Journ. Soc. chem. Industr. 33, 50 [1914].

aktiv gemessene Menge des betreffenden Radioelements enthielt (benutzt wurde Thorium B), ein lösliches Salz eines gewöhnlichen Elements zugefügt und dieses durch ein geeignetes Reagens ausgefällt wurde. Man bestimmte dann durch Messung der Aktivität im Niederschlag bzw. in der Lösung (oder in beiden), wieviel von dem Radioelement ausgefallen ist.

Zu diesem Zweck wurde der Niederschlag von der Lösung entweder abfiltriert oder in den meisten Fällen abzentrifugiert. Als Beispiel sei hier je ein in dieser Weise ausgeführter Versuch näher beschrieben¹⁾. Die absolute Menge des Thoriums B zur Zeit der Fällung variierte in den verschiedenen Versuchen zwischen $1-5 \cdot 10^{-13}$ g.

Filtration. Fällung von ThB mit Silberchlorid.

Das Thorium B wurde durch Sammeln des aktiven Niederschlags der Thorium-Emanation in gewohnter Weise durch Exposition eines negativ geladenen Platindrahtes aus einem Mesothoriumpräparat gewonnen. Es wurde vom Platindraht mit 5 ccm $\frac{1}{10000}n$ -Salpetersäure abgelöst und auf 25 ccm verdünnt. Zu 10 ccm dieser Lösung wurden ca. 0.1 g $AgNO_3$ zugefügt, mit 5 ccm $2n$ -HCl in der Kälte gefällt, kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, durch ein gewogenes Filter filtriert und mit wenig Wasser nachgewaschen. Sowohl im Filtrat wie im Niederschlag wurde in folgender Weise die Aktivität gemessen. Der auf dem Filter getrocknete AgCl-Niederschlag wog 0.0902 g. Davon wurden zur Aktivitätsmessung 0.0871 g (96.6%) auf einem Porzellandeckel von 4 cm Durchmesser möglichst gleichmäßig ausgebreitet. Der Deckel konnte in eine genau reproduzierbare Lage unter den mit dünner Aluminiumfolie bedeckten Ausschnitt im Boden eines kubischen β -Strahlenelektroskopes fixiert werden. Alle Messungen an Thorium B wurden erst nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts mit Thorium C ausgeführt (mindestens 4 Stunden nach der letzten Operation), und zwar mit Einschalten eines Aluminiumschirmes von 0.05 mm, welcher nur β -Strahlen, keine α -Strahlen durchläßt. Der Abfall des ThB erfolgte immer mit der bekannten Halbwertszeit von 10.6 Stunden. Um die Aktivität des Niederschlags mit der des Filtrats bzw. der ursprünglichen Lösung zu vergleichen, wurden 2 ccm der letzteren bzw. das Filtrat mit dem Waschwasser eingedampft. Da die Strahlung des gefällten ThB durch das AgCl zum Teil adsorbiert wird, wurde auch bei der Urlösung und dem Filtrat zum Eindampfrückstand 0.087 g $AgNO_3$ zugefügt, mit Wasser versetzt und auf gleichem Porzellandeckel eingedampft. Aus den Abfallskurven konnte die Aktivität der verschiedenen Präparate für einen beliebigen gleichen Zeitpunkt interpoliert werden. Sie betrug z. B. 9.6 Stunden nach der Fällung in Skalenteilen pro Minute:

¹⁾ Näheres über die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wird in der Dissertation von F. Richter, Karlsruhe 1915, angegeben.

Filtrat	92.0
96.6% des Niederschlags 52.0, der ganze Niederschlag . . .	53.8
	zusammen 145.8

2 ccm der Urlösung zeigten zur gleichen Zeit die Aktivität 30.0, also 10 ccm, die zur Fällung genommen wurden, 150.0. Die fehlenden 4.2 Skt./Min. mußten also im Papier des Filters adsorbiert worden sein. Das Filter zeigte in der Tat eine Aktivität 7.3, während die auf ihm zurückbleibenden 3.4 % des AgCl-Niederschlags eine Aktivität von nur 1.8 Skt./Min. zukommt. Die Übereinstimmung ist also befriedigend. Aus dem Versuch folgt, daß mit AgCl 53.8 : 150 = 35.9 % des ThB ausgefallen sind. Dieser Wert macht keinen Anspruch auf große Genauigkeit, da ja beim Auswaschen des Niederschlags ein kleiner Teil der Aktivität von ihm wohl entfernt wurde. Der Versuch soll hauptsächlich als Beweis dienen für die Zuverlässigkeit der analytischen Methode.

Zentrifugieren. Fällung von ThB mit Mangancarbonat.

In 5 ccm einer Urlösung, die durch Auflösen des aktiven Niederschlags in 2 ccm $\frac{1}{10000}$ n-HCl und Verdünnen auf 25 ccm hergestellt worden ist, wurden 0.1 g Manganchlorid gelöst und dazu 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ammoncarbonat zugefügt. Das ausgefallene Mangancarbonat wurde abzentrifugiert, von der klaren Lösung 2 ccm abpipettiert und eingedampft. Die Ammonsalze wurden durch schwaches Erhitzen über freier Flamme verjagt, wobei, wie Vorversuche zeigten, vom ThB nichts verloren geht. Man bekam so das ThB in unendlich dünner Schicht und konnte seine Aktivität mit der der unveränderten eingedampften Urlösung vergleichen. Für gleiche Zeit betrug die Aktivität von

2 ccm Urlösung	30.0
2 ccm der gefällten Lösung	0.43.

Da letztere $\frac{1}{3}$ der Lösung betragen, in der 5 ccm der Urlösung sich befanden, also 1 ccm der Urlösung entsprechen, blieben also nach Ausfällung des Mangancarbonats in der Lösung $0.86 : 30.0 = 2.9$ %, d. h. das Mangancarbonat fällt 97.1 % des ThB aus. Ein Parallelversuch ergab 97.0 %.

3. Zusammenhang zwischen Fällbarkeit und Löslichkeit der Salze des Thorium B.

Nach der oben erwähnten Regel fällt ein Radioelement aus, wenn sein Salz mit dem fallenden Anion schwer löslich, fällt nicht aus, wenn dieses leicht löslich ist. Um diesen Zusammenhang zwischen Fällbarkeit und Löslichkeit näher zu untersuchen, wählten wir das Thorium B, ein Glied der Bleibleijade, dessen Salze also die gleiche molare Löslichkeit wie die entsprechenden Bleisalze besitzen müssen ¹⁾.

¹⁾ Vergl. K. Fajans, Physik. Z. 15, 935 [1914].

Tabelle 1.

Niederschlag	Bedingungen der Fällung und Art der Trennung des Niederschlags	Ausgefallene ThB-Menge in %	Löslichkeit in Millimol-Litern
Bi_2S_3	0.13 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in 15 ccm 1n- NO_3H , Einleiten H_2S , warm gefällt, filtriert ¹⁾	99.4	PbS 0.001
MnCO_3	0.1 g MnCl_2 in 5 ccm $\frac{1}{1000000}$ n-HCl mit 5 ccm kaltgesättigter $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung, zentrifugiert	97.0 97.1	PbCO_3 0.01
BaSO_4	0.05 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in 10 ccm 0.1n- HNO_3 mit 2n- H_2SO_4 , filtriert ¹⁾	98.0 96.2	PbSO_4 0.05
AgJ	0.0806 g KJ in 5 ccm $\frac{5}{10000}$ n- NO_3H mit 0.0850 g AgNO_3 in 5 ccm H_2O , zentrifugiert	35.8	} PbJ_2 1.5
AgJ	0.0850 g AgNO_3 in $\frac{5}{10000}$ n- NO_3H mit 0.0806 g KJ in 5 ccm H_2O , zentrifugiert	27.8	
AgCl	0.17 g AgNO_3 in 5 ccm $\frac{5}{10000}$ n- NO_3H mit 5 ccm 0.227n-HCl, kalt gefällt, erwärmt, Niederschlag absetzen lassen, abpipettiert	18.8 34.8 44	PbCl_2 30
AgCl	0.107 g AgNO_3 in 10 ccm mit 5 ccm 2n-HCl kalt gefällt, erwärmt, filtriert ¹⁾	35.9	PbCl_2 5
Nitron-nitrat ²⁾	0.1 g Nitron in 5 ccm 2-proz. Essigsäure + 25 ccm H_2O mit 25 ccm 0.44n- NO_3H , filtriert ²⁾	0 0 3.3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1500

Die vorstehende Tabelle 1 gibt die erhaltenen Resultate wieder. Die erste Spalte enthält die Bezeichnung des ausgefallenen gewöhnlichen Salzes. Es handelt sich um schwer lösliche Niederschläge und

¹⁾ Bei diesen Versuchen ist der erhaltene Wert als untere Grenze zu betrachten, da beim Waschen der Niederschläge möglicherweise ein kleiner Teil des ausgefallenen ThB entfernt wurde.

²⁾ Das Nitron von M. Busch (Diphenyl-endanilo-hydrotriazol) bildet ein schwer lösliches Nitrat ($\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4, \text{HNO}_3$), worauf uns Dr. A. Koenig freundlichst aufmerksam gemacht hat.

³⁾ Es wurde durch ein Platin-Gooch-Neubaur-Tiegel filtriert, die Flüssigkeit so gut als möglich an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt, der Niederschlag aber nicht gewaschen, um etwa adsorbiertes ThB nicht wegzulösen, sondern die Menge der noch anhaftenden aktiven Lösung (ca. 0.3 g) durch Wägen des Niederschlags vor und nach dem Trocknen bestimmt. Von der gemessenen Aktivität des getrockneten Niederschlags wurde die für die anhaftende Flüssigkeit berechnete abgezogen.

die Fällung des betreffenden gewöhnlichen Kations war in diesen Versuchen praktisch quantitativ¹⁾. Aus den Angaben der zweiten Spalte ist zu ersehen, auf welche Weise der Niederschlag erzeugt wurde. Die je an erster Stelle genannte Lösung enthielt das ThB, und in ihr wurde die abgewogene Menge des festen Salzes gelöst und dann mit der zweitgenannten Lösung versetzt. Die Angaben filtriert bzw. zentrifugiert sagen aus, ob die radioaktive Analyse auf die im zweiten Kapitel für das Silberchlorid oder für das Mangancarbonat angegebene Art ausgeführt wurde.

Die dritte Spalte gibt den Bruchteil der ursprünglichen Menge des ThB an, der von dem Niederschlag mitgefällt wurde. Die vierte Spalte endlich enthält die Löslichkeit des Salzes von Blei mit dem fällenden Anion in Millimol/Liter. Es handelt sich dabei nur um Angaben der Größenordnung; sie gelten für die Konzentration des fällenden Anions nach der Fällung. So erklären sich die verschiedenen Angaben für die Löslichkeit des $PbCl_2$ in den Versuchen mit verschiedenen HCl-Konzentrationen.

Wie die Tabelle lehrt, besteht ein unverkennbarer Parallelismus zwischen der Fällbarkeit des ThB und der Löslichkeit seiner Salze mit dem fällenden Anion. Viel mehr läßt sich vorerst auf Grund dieser Versuche nicht sagen, denn man darf nicht vergessen, daß auf die Resultate eine Reihe von Faktoren Einfluß hat, die bei den verschiedenen Niederschlägen kaum vergleichbar sind. Es spricht alles dafür, daß man es bei diesen Fällungen in vielen Fällen mit oberflächlichen Adsorptionerscheinungen zu tun hat. Es muß somit die Größe der Oberfläche, d. h. der Dispersitätsgrad des Niederschlags von großem Einfluß sein. Da dieser von Fall zu Fall sehr wechselt und auch bei derselben Substanz in hohem Maße von den Fällungsbedingungen abhängt, haben wir auch kein Gewicht darauf gelegt, mit genau denselben Substanzmengen zu arbeiten. Weiterhin ist es auch zweifelhaft, ob man es mit Gleichgewichtszuständen zu tun hat. Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, daß, so weit die gesammelten Erfahrungen reichen, man die Salze des ThB in drei Gruppen einteilen kann: bis zu einer Löslichkeit von ca. 0.05 Millimol/Liter ist die Ausfällung des ThB fast quantitativ. Das zu 1.5 Mol/Liter lösliche Nitrat wird praktisch garnicht mitgefällt und dazwischen befindet sich ein Gebiet, wo eine teilweise Ausfällung erfolgt. In diesem Gebiet wird der Grad der Ausfällung ganz besonders von den Fällungsbedingungen abhängen,

¹⁾ Nur in den Versuchen mit Silberjodid wurde ein kleiner Überschuß an Ag-Ionen angewandt, um eine bessere Ausflockung des Niederschlags zu erreichen.

und seine weitere Untersuchung wird für die Aufklärung des Mechanismus der Niederschlagbildung besonders lohnend.

Man bemerkt zwischen den zwei Versuchen mit Silberjodid, wo in einem Falle die aktive Substanz beim AgNO_3 sich befand und dieses mit KJ gefällt wurde, während im anderen Versuch umgekehrt das mit ThB versetzte KJ durch AgNO_3 gefällt wurde, einen weit außerhalb der Versuchsfehler liegenden Unterschied. Die Art der Entstehung des Niederschlags ist ja nach den Untersuchungen von A. Lottermoser¹⁾ in diesen beiden Fällen verschieden. Wie aber die drei Versuche der AgCl -Fällung durch $0.227n\text{-HCl}$ zeigen, sind die Resultate in diesem mittleren Gebiet auch unter anscheinend gleichen Bedingungen nicht gut reproduzierbar. Bei diesen Versuchen können ja die Unterschiede in der Entstehung des Niederschlags nur in der Geschwindigkeit der Vermischung der reagierenden Lösungen, in der Länge der Erwärmung der Mischung zwecks Koagulierung des Niederschlags u. ä. liegen. Es ist klar, daß aus diesen Gründen das Suchen nach quantitativen Zusammenhängen innerhalb des genannten mittleren Gebietes verfrüht wäre.

4. Unvollständige Fällung des gewöhnlichen Metalls.

Bei den bisherigen Versuchen wurde das zur radioaktiven Lösung zugesetzte Metall praktisch vollständig ausgefällt. Sowohl für praktische Zwecke, wie für eine theoretische Deutung des Verhaltens der Radioelemente bei Fällungen erscheint es wichtig zu erfahren, wie sich das Radioelement verhält, wenn das zugesetzte gewöhnliche Metall partiell aus der Lösung gefällt wird. Ein zu diesem Zweck ausgeführter Versuch sei hier angegeben.

Zu den Lösungen des ThB wurde abgewogenes Bariumnitrat zugefügt und das Barium mit $1/10$ n -Schwefelsäure in verschiedenem, durch Wägung des abfiltrierten Bariumsulfat-Niederschlags bestimmten Grade ausgefällt. Die Aktivität wurde, wie vorher beschrieben, im Niederschlag und Filtrat gemessen. Die Tabelle 2 gibt die Resultate wieder.

Tabelle 2.

BaSO ₄ gefällt zu	ThB fällt zu
quantitativ	97 %
62.6 %	61 »
24.5 »	19.5 »

Es tritt hierbei eine ganz ähnliche Erscheinung auf wie bei partieller Fällung von Barium aus einer Barium-Radium-Lösung.

¹⁾ J. pr. [2] 72, 39 [1905].

Während aber im letzteren Falle das Radium in den Krystallen angereichert wird, scheint hier eine Anreicherung des ThB in der Lösung stattzufinden, was wohl mit der leichteren Löslichkeit des Bleisulfats im Vergleich zum Bariumsulfat zusammenhängt.

5. Abhängigkeit von der Löslichkeit des gefällten Niederschlages.

Die Fällungsregel in ihrer ursprünglichen Fassung berücksichtigt nicht näher die Natur des gefällten Niederschlages, sie fordert nur, daß die Fällung durch Anionen geschieht, mit denen das Radioelement schwer lösliche Salze bildet. Nun hat aber J. Wojtaszewski¹⁾ gezeigt, daß Uran X — isotyp mit Thorium — aus Uranlösungen mit Hydroxyden oder Sulfaten verschiedener Metalle in verschiedenem Grade ausfällt, und zwar scheint nach seinen Versuchen die Mitreißungsfähigkeit und Löslichkeit der chemisch analogen Niederschläge antipat zu sein. Da seine Resultate durch die Gegenwart des Urans, das zum Teil mitgefällt wird, etwas getrübt sind, seien hier einige Versuche angeführt, die diese Frage betreffen.

Wie die Tabelle 1 zeigt, fällt das schwer lösliche $MnCO_3$ das ThB zu 97 % aus. In einem ähnlichen Versuch mit dem schwer löslichen Bariumcarbonat fiel das ThB zu 94 % aus. Auf der anderen Seite wurde das sehr leicht lösliche Ammoniumcarbonat aus ThB-Lösungen auf folgende zwei Weisen gefällt.

Einerseits wurde in eine ThB-haltige kaltgesättigte Lösung des Ammoniumcarbonats gasförmiges Ammoniak eingeleitet, die ausgeschiedenen Krystalle durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt und in der letzteren, ähnlich wie früher bei Mangancarbonat, die Aktivität gemessen und mit der der ursprünglichen Lösung verglichen. Zwei Parallelversuche ergaben, daß 3.2 bzw. 7.8 % des ThB aus der Lösung entfernt wurden.

Andererseits wurden 5 ccm einer bei 19° gesättigten Ammoniumcarbonatlösung mit 5 ccm der ThB-Lösung vermischt, dazu 0.4 g festes Ammoniumcarbonat zugefügt, auf 30° erwärmt, wodurch alles in Lösung ging und dann in Eiswasser abgekühlt, die Krystalle schnell zentrifugiert, die klare Lösung abgossen und bei 19° 2 ccm zur Aktivitätsmessung abpipettiert. Der Vergleich mit der Urlösung zeigte, daß 9 % ThB mit den Ammoniumcarbonat-Krystallen ausgefallen sind.

Wenn auch wegen der Leichtlöslichkeit des Ammoniumcarbonats schwer scharf definierte Bedingungen herzustellen sind, so zeigen doch die angegebenen Versuche, daß im Gegensatz zu den schwer löslichen Carbonaten hier nur wenige Prozente des ThB mitgerissen werden. Wir müssen daraus folgern, daß es für die Ausfällung eines Radioelementes durchaus nicht gleichgültig ist, welches Kation durch das

¹⁾ Dissert., Freiburg (Schweiz), 1913.

betreffende Anion gefällt wird und unsere Resultate stehen mit der von Wojtaszewski angegebenen Abhängigkeit der Fällungsfähigkeit der Niederschläge von ihrer Löslichkeit in bester Übereinstimmung.

Der Grund, weshalb trotzdem die Fällungsregel in der ursprünglichen Form sich praktisch so gut bewährt, rührt daher, daß man ja in den allermeisten Fällen bei solchen Versuchen schwer lösliche Niederschläge verwendet. Auch die Resultate der Tabelle 1 werden durch die Abhängigkeit der Fällungsfähigkeit der Niederschläge von ihrer Löslichkeit nicht beeinflußt, weil ja alle dort angegebenen Versuche mit schwer löslichen Niederschlägen ausgeführt wurden. Nur für schwer lösliche Niederschläge darf der Parallelismus zwischen Fällbarkeit des Radioelementes und der Löslichkeit seiner Salze mit dem fällenden Anion beansprucht werden.

6. Fällung und Adsorption der Radioelemente.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, führten die Deutungsversuche der Fällungserscheinungen zu der Vermutung, daß zwischen Adsorbierbarkeit der Salze der Radioelemente und ihrer Löslichkeit ein Zusammenhang besteht. Dies wurde durch einige Arbeiten anderer Autoren inzwischen bewiesen. J. Wojtaszewski¹⁾ zeigte, daß zwischen der Fähigkeit verschiedener Hydroxyde, Sulfide und Sulfate, die in Lösungen von Uran X gefällt wurden, dieses mitzureißen und ihrem Vermögen, das Uran X zu adsorbieren, wenn sie außerhalb der radioaktiven Lösung erzeugt werden und dann mit ihr geschüttelt werden, ein deutlicher Parallelismus besteht. F. Paneth²⁾ hat auf Grund seiner Versuche über kolloidale Lösungen radioaktiver Substanzen einerseits und der Arbeiten von Fajans, Beer, Wojtaszewski andererseits hervorgehoben, daß bei den Adsorptionen der radioaktiven Salze die chemischen Eigenschaften sowohl des Adsorbens wie des adsorbierten Stoffes eine große Rolle spielen müssen. Schließlich haben K. Horowitz und F. Paneth³⁾ ihre Resultate über Adsorption von Radioelementen an schwer löslichen Salzen und Oxyden durch die Regel ausgedrückt, daß jene Radioelemente gut adsorbiert werden, deren Verbindung mit dem Anion des Adsorbens schwer löslich ist.

Bevor wir auf die Konsequenzen, die diese Resultate für unser Problem haben, eingehen, seien noch einige Beobachtungen erwähnt, die den Parallelismus zwischen dem Verhalten der Radioelemente bei

¹⁾ l. c.

²⁾ Kolloidzeitschr. 13, 297 [1913].

³⁾ Mitt. aus d. Wiener Inst. f. Radiumforschung LXIII; vergl. F. Paneth, Physik. Z. 15, 924 [1914].

Fällungen und Adsorptionen betreffen. Wie oben gezeigt wurde, wird das ThB von schwer löslichen Carbonaten praktisch quantitativ mitgefällt, während mit Ammoniumcarbonat nur eine unbedeutende Ausfällung erfolgt. In Parallele dazu führten wir folgende Adsorptionsversuche aus. Einerseits wurde eine Lösung von ThB mit 0.2 g frisch gefälltem und getrocknetem Calciumcarbonat, das zu den schwerst löslichen Carbonaten gehört, geschüttelt. Das ThB wurde in zwei Versuchen zu 97.4 bzw. 97 % adsorbiert. Andererseits wurde eine gesättigte Thorium B-haltige Ammoniumcarbonat-Lösung mit 0.6 g festen Ammoniumcarbonats geschüttelt, wobei das ThB vollständig in der Lösung blieb. Also auch diese Versuche bestätigen den Parallelismus zwischen der Fähigkeit der Niederschläge, ein Radioelement zu adsorbieren bzw. auszufällen.

Ein für die Theorie dieser Erscheinungen sehr wesentlicher Punkt mußte noch entschieden werden. Horovitz und Paneth schließen auf Grund ihrer Versuche, daß bei den Adsorptionen die chemische Natur des Adsorbens, nicht die Ionen des Lösungsmittels in erster Linie maßgebend ist. Es genügt nach ihnen nicht, daß in der Lösung ein Anion vorhanden ist, das mit dem Radioelement ein schwer lösliches Salz bildet, sondern es muß ein solches Anion einen Bestandteil des Niederschlages bilden, damit dieser gut adsorbiert. Ob dasselbe auch für die Fällungsversuche gilt, läßt sich auf Grund der vorhandenen Erfahrungen nicht entscheiden. Fast bei sämtlichen üblichen Fällungsversuchen erscheinen ja die Anionen der Lösung auch im Niederschlage.

Die bekannte Ausfällung des Radioaktiniums — Thoriumplejade — mit Schwefel aus Thiosulfatlösung¹⁾ bildet wohl nur eine scheinbare Ausnahme, denn die dazu verwendeten Aktiniumlösungen enthielten kleine Beimengungen von seltenen Erden, die dabei als Hydroxyde ausfallen. Diese und nicht der Schwefel stellen wohl das fällende Prinzip dar.

Es seien hier einige Versuche beschrieben, die zur Klärung dieser Frage beitragen. Wird aus einer essigsäuren Nitronlösung des ThB das Nitron durch Salpetersäure gefällt, so bleibt das ThB praktisch quantitativ in der Lösung. Wie Tabelle 1 zeigt, konnte in zwei derartigen Versuchen überhaupt keine mitgefällte Aktivität im Niederschlage gefunden werden, während in einem dritten Versuch 3.3 % des ThB mitgefällt wurden. Es wurden nun zwei weitere Versuche ausgeführt, die sich nur dadurch von den in Tabelle 1 angegebenen unterscheiden, daß die zur Fällung des Nitrons benutzte Salpetersäure 0.1 g Ammonsulfat enthielt. Der Niederschlag fällte 0.87 bzw. 1.75 % ThB, was also keinen sicheren Unterschied gegen

¹⁾ O. Hahn, Physik. Z. 7, 855 [1906].

die Versuche ohne Sulfat zeigt. Dies beweist also, daß die Anwesenheit der Sulfat-Ionen in der Lösung nicht genügt, um ThB, das ein schwer lösliches Sulfat bildet, mit Nitronnitrat auszufällen. Der Niederschlag dürfte in diesem Versuche keine Sulfatgruppen enthalten haben, da Nitronsulfat leicht löslich ist.

Sehr lehrreich ist weiterhin folgender Versuch. Wird eine Ferrisalzlösung mit Natrium- oder Ammonacetat versetzt und erhitzt, so scheidet sich das Eisen als basisches Acetat, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, aus. Unter diesen Umständen fällt Blei nicht aus, da die OH'-Konzentration nicht genügt, um das $\text{Pb}(\text{OH})_2$ auszufällen. Es war nun die Frage zu beantworten, ob die Anwesenheit der Hydroxylgruppen im Eisenniederschlag genügt, um trotzdem das ThB mitzufällen. Zu diesem Zweck wurde 0.1 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in 5 ccm der aktiven Lösung aufgelöst, mit 5 ccm 0.5-n Natrium- bzw. Ammonacetatlösung versetzt, im siedenden Wasser erhitzt, schnell zentrifugiert, die klare Lösung abgegossen, nach Erkalten 3 ccm abpipettiert und eingedampft. In beiden Versuchen waren die Lösungen vollkommen inaktiv, so daß das ThB quantitativ ausgefällt wurde. Für diese Ausfällung kann die Acetatgruppe im Niederschlag oder Lösung keineswegs verantwortlich gemacht werden, da Bleiacetat leicht löslich ist. Man kann nicht umhin in der Anwesenheit der Hydroxylgruppe im Niederschlag die Ursache der Fällung des ThB zu suchen.

Wenn auch die obigen Versuche nicht genug zahlreich sind, um die Frage endgültig zu entscheiden, so sprechen sie jedenfalls zugunsten der Auffassung, daß auch für die Fällung der Radioelemente weniger die Ionen der Lösung, als die negativen Bestandteile des gefällten Niederschlages maßgebend sind.

7. Feste Lösungen und Adsorption bei Fällungen der Radioelemente.

Es sei hier die Frage diskutiert, welche Rolle bei der Ausfällung der Radioelemente einerseits der Bildung fester Lösungen, andererseits oberflächlichen Adsorptionserscheinungen zukommt. Daß nur diese zwei Faktoren für die Erklärung der allermeisten Fälle der Ausfällung der Radioelemente in Betracht kommen und nicht die Erreichung des Löslichkeitsproduktes folgt schon aus den winzigen Konzentrationen, in welchen die Radioelemente auftreten. Es wurde auch in der früheren Abhandlung gezeigt¹⁾, daß z. B. die Ausfällung des Radium B mit AgJ 10 Zehnerpotenzen unterhalb des Löslich-

¹⁾ Vergl. auch F. Paneth, Kolloidztchr. 13, 303 [1913].

keitsproduktes des $\text{RaBJ}_2(\text{PbJ}_2)$ erfolgt, eine ähnliche Rechnung¹⁾ für die Ausfällung des ThB mit Silberchlorid ergibt sogar über 12 Zehnerpotenzen.

Man kann nun von vornherein erwarten, daß je näher die chemische Analogie zwischen dem gewöhnlichen Metall und dem Radioelement ist, um so größer die Wahrscheinlichkeit für die Bildung fester Lösungen sein wird. So kann es keinem Zweifel unterliegen, daß wenn die Ausfällung durch ein isotopes Element erfolgt (z. B. ThB oder RaB durch Bleiniederschläge) das Radioelement im ganzen Niederschlag gleichmäßig verteilt, d. h. in fester Lösung enthalten ist. Nur auf diese Weise läßt sich die Untrennbarkeit der Isotopen durch fraktionierte Fällungen, unabhängig vom ursprünglichen Mischungsverhältnis, erklären²⁾. Einem zu anderem Zweck ausgeführten Versuch von G. v. Hevesy und E. Róna³⁾ können wir übrigens einen Beweis dafür entnehmen, daß beim Fällen von ThB mit PbCl_2 eine feste Lösung entsteht. Bei 24 Stunden langem Schütteln des durch Fällung erhaltenen aktiven festen PbCl_2 mit einer gesättigten Lösung von inaktivem PbCl_2 sind nur $\frac{1}{2}$ % des ThB in die Lösung übergegangen. Würde das ThB von PbCl_2 bei der Fällung nur oberflächlich absorbiert worden sein, so müßte nach so langem Schütteln längst eine gleichmäßige Verteilung des ThB zwischen der Oberfläche des festen und dem gelösten PbCl_2 stattgefunden haben. Bei den benutzten Substanzmengen müßte dann weit über die Hälfte des ThB in der Lösung zu finden sein.

Wendet man sich nun solchen Fällen zu, wie dem Ausfallen der Radiumsalze mit Bariumniederschlägen, so dürfte auch hier wegen der nahen chemischen Analogie dieser Elemente die Bildung fester Lösungen der maßgebende Faktor sein⁴⁾, wie auch bei der Fällung der Bleisotopen mit Bariumsulfat, da ja Bleisulfat und Bariumsulfat isomorph sind.

Von besonderem Interesse ist indessen die oben aufgeworfene Frage für solche Fälle, wo zwischen dem Radioelement und dem gewöhnlichen Metall keine Analogie besteht, wie z. B. bei AgCl (regulär) und ThBCl_2 (PbCl_2 rhombisch), oder wo gar so

¹⁾ Nach der Fällung des Silberchlorids durch 0.227-n. Salzsäure, wobei 44 % des ThB ausgefallen sind (Tabelle I) war die Konzentration des ThB in der Lösung ca. $2 \cdot 10^{-13}$ Mol/l, die des Cl⁻ 0.01 Mol/l also das Produkt $(\text{ThB} \cdot \cdot)(\text{Cl}^-)^2 = 2 \cdot 10^{-17}$, während das Löslichkeitsprodukt $(\text{Pb} \cdot \cdot)(\text{Cl}^-)^2 = 6 \cdot 10^{-5}$ ist. (Vergl. v. Ende, Z. a. Ch. 26, 126 [1903].

²⁾ K. Fajans, Physik. Z. 15, 935 [1914], ³⁾ Ph. Ch. 89, 300 [1915].

⁴⁾ D. Strömholm und The Svedberg, Z. a. Ch. 61, 338; 63, 197 [1909].

große Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung, wie bei $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{ThB}(\text{OH})_2$ auftreten. Solche Stoffe sind nicht fähig in wägbaren Mengen einander in festem Zustande merklich aufzunehmen, die Frage inwieweit sie es bei den winzigen Konzentrationen der Radioelemente zu tun vermögen, ist noch offen.

Einige in dieser Richtung angestellten Versuche, die prüfen sollten, ob die Fällung des ThB mit AgCl auf Bildung fester Lösung oder Adsorption beruht, seien hier angeführt. Wie die Tabelle 1 angibt, wurde bei der Fällung des Silberchlorids mit 0.227-n. Salzsäure in drei Versuchen 18.8, 34.8 bzw. 44 % des ThB ausgefällt. Es wurden nun zwei Adsorptionsversuche angestellt, bei denen fertiges Silberchlorid, das in genau der gleichen Weise dargestellt worden ist¹⁾, wie bei den Fällungsversuchen, mit 10 ccm einer ThB-Lösung geschüttelt wurde.

Die zu diesen Versuchen verwendete ThB-Lösung hatte in einem Versuch dieselbe chemische Zusammensetzung wie die Lösung am Schlusse der Fällung bei den Fällungsversuchen (0.1-n NO_3H , 0.01-n HCl) im anderen enthielt sie nur 0.1-n NO_3H . Nach 10 Minuten langem kräftigem Schütteln, wobei das Adsorptionsgleichgewicht nahezu erreicht sein müßte, wurden die Lösungen kurze Zeit zum besseren Absitzen des Niederschlages erwärmt (ähnlich wie bei den Fällungsversuchen) dann in der Kälte ein bekannter Teil der Lösung abpipettiert und nach dem Eindampfen gemessen.

Im ersten Versuch wurden ca. 5 % des ThB adsorbiert, im zweiten konnte keine Abnahme der Aktivität der Lösung festgestellt werden und der an der Wasserstrahlpumpe abfiltrierte nicht gewaschene Niederschlag²⁾ enthielt nach dem Trocknen nicht mehr Aktivität als von der anhaftenden Lösung stammte. Es wird also im Falle des Silberchlorids bei der Fällung unter gleichen Bedingungen beträchtlich mehr mitgenommen als bei der Adsorption an dem fertigen Niederschlage. Daß dieser Unterschied jedoch nicht von der Bildung einer festen Lösung herrührt, zeigte sich, als die bei den Fällungsversuchen erhaltenen AgCl -Niederschläge mit verdünnter Säure gewaschen wurden. Die bei den drei in Tabelle 1 erwähnten Versuchen erhaltenen Niederschläge wurden auf etwas verschiedene Weise behandelt, es sei hier nur näher beschrieben, wie mit dem Niederschlage, der 34.8 % ThB ausgefällt hat, verfahren wurde.

Der Niederschlag wurde nach der Fällung in einem Glasrohre, dessen zugeschmolzenes Ende stark verjüngt war, abzentrifugiert. Nach Abpipettieren

¹⁾ Es wurde durch Absaugen an der Wasserstrahl-Pumpe, nicht durch Erhitzen getrocknet.

²⁾ Wie Kontrollversuche zeigten, bleiben bei diesem Verfahren ca. 0.05—0.1 g Lösung an dem Silberchlorid haften.

von 3 ccm der Lösung zur radioaktiven Analyse wurde die Flüssigkeit so vollständig als möglich abgegossen. Der Niederschlag nimmt mit der anhaftenden Flüssigkeit in dem verjüngten Teil des Rohres ein Volumen von ca. 0.4 ccm ein, von dem dem Niederschlage nur 0.03 ccm zukommen. Die Aktivität der anhaftenden Lösung konnte somit annähernd berechnet werden. Es wurden nun 10 ccm 0.1*n*-NO₃H zugesetzt, nach Aufwirbelung des Niederschlages 30 Minuten auf der Schüttelmaschine geschüttelt, dann kurze Zeit erwärmt, zentrifugiert, ein bekannter Teil der Lösung zur radioaktiven Analyse abpipettiert, die übrige Lösung abgegossen und dasselbe noch zweimal wiederholt. Dann wurde der Niederschlag mit 10 ccm Wasser kurze Zeit gewaschen und nach dem Trocknen gemessen. Er hielt noch 5% der gesamten ausgefällten ThB-Menge zurück. Er wurde dann noch einer vierten Behandlung mit NO₃H unterzogen, die sich dadurch von den vorherigen unterschied, daß die Mischung 30 Minuten im siedenden Wasser erhitzt und nur von Zeit zu Zeit mit der Hand geschüttelt wurde. Nach Zentrifugieren, Abpipettieren und Abgießen der Lösung wurde der Niederschlag mit 10 ccm Wasser gewaschen, dann getrocknet und gemessen.

Die Berechnung der Resultate zeigte, daß von dem gesamten mit Silberchlorid ausgefällten ThB vom Niederschlage entfernt wurde, beim 1. Waschen —91.5%, beim 2. —3.6%, beim 3. —0.27%, beim 4. —2.2%, und es blieben noch beim Niederschlage 2.4% zurück.

Dieser Versuch beweist, daß jedenfalls der größte Teil des ThB vom Silberchlorid bei der Fällung oberflächlich adsorbiert und nicht in fester Lösung gehalten wird. Denn wäre letzteres der Fall, so könnte in so kurzer Zeit das ThB nicht aus dem schwer löslichen AgCl ausgewaschen werden.

Die weitere Untersuchung des quantitativen Unterschiedes, der zwischen der Adsorption am fertigen Niederschlage und an dem in Entstehung befindlichen besteht, wird wohl wertvolle Auskünfte über den Mechanismus der Niederschlagsbildung liefern können.

8. Theoretisches.

Die oben aufgeworfene Frage nach der Rolle der Adsorptionserscheinungen bezw. der Bildung fester Lösungen bei Fällung der Radioelemente ist besonders interessant, wenn man sie vom Standpunkte der Vorstellungen betrachtet, die W. H. und W. L. Bragg¹⁾ auf Grund ihrer Untersuchungen der Reflexion der Röntgenstrahlen an Krystallen über die Struktur der letzteren entwickelt haben. Danach werden die Bestandteile eines krystallisierten Salzes durch Kräfte der chemischen Affinität zusammengehalten und zwar derart, daß ein Kation des Salzes nicht nur mit einem Anion (wie im Molekül eines

¹⁾ Vergl. den zusammenfassenden Bericht im Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 11, 346 [1914].

Gases), sondern mit allen benachbarten Anionen im Krystall verbunden ist und ein Anion mit allen benachbarten Kationen. Mit andern Worten findet im Krystall eine Teilung der Valenzen statt.

F. Haber¹⁾ hebt nun hervor, daß wenn die erwähnte Struktur der Krystalle bis in die Oberflächenschichten sich erstreckt, ein Teil der Valenzen aus der Oberfläche frei in den angrenzenden Raum hinausragen wird, und daß die Absättigung dieser Valenzkräfte für die Adsorptionserscheinungen eine große Rolle spielen muß. Er machte auch schon flüchtig auf den Zusammenhang dieser Vorstellungen mit der Fällungsregel der Radioelemente aufmerksam.

Die Habersche Vorstellung ist besonders geeignet, um die Wachstumserscheinungen der Krystalle verständlich zu machen. Befindet sich ein Krystallisationskern inmitten einer übersättigten Lösung, so werden die aus seiner Oberfläche hinausragenden negativen Valenzen die Kationen anziehen, die positiven Valenzen die Anionen und da nach Anlagerung der neuen Gruppe wieder freie Kräfte auf der Oberfläche erscheinen, wird das Wachsen des Krystalls vor sich gehen, bis ein Zustand erreicht ist, wo in der Zeiteinheit ebensoviele angelagert wird, als durch die Wirkung des Lösungsmittels vom Krystall entfernt wird. Paneth²⁾ macht die plausible Annahme, daß in dem sich einstellenden dynamischen Gleichgewichtszustand an dem kinetischen Austausch zwischen Lösungsmittel und Krystall nicht nur, wie man bis jetzt gewöhnlich annahm, die neutralen Moleküle, sondern auch getrennt das Kation und Anion teilnehmen. Geht an irgend einer Stelle der Oberfläche das Kation allein in Lösung, so entsteht eine Lücke, die besonders starke Anziehungskräfte auf die Kationen der Lösung ausüben wird. Befinden sich nun in der Lösung außer den Bestandteilen des Krystalls fremde Stoffe, z. B. ein Salz eines Radioelementes, so werden die aus der Oberfläche hinausragenden negativen Teilvalenzen oder die beim kinetischen Austausch entstehenden Lücken auf die Kationen des Radioelementes Anziehungskräfte ausüben, die um so leichter zu dessen Bindung an der Oberfläche führen werden, je schwächer die rücklösende Kraft des Lösungsmittels ist, mit andern Worten, je schwerer löslich die Verbindung des Radioelementes mit der negativen Gruppe des adsorbierenden Krystalles ist. Auf diese Weise läßt sich, wie Paneth hervorhebt, die Adsorptionsregel der Radioelemente qualitativ erklären. Eine nähere Diskussion dieser Verhältnisse, besonders auch des Einflusses der Löslichkeit des Adsorbens wurde von Paneth teils gegeben, teils in

¹⁾ l. c. und Z. El. Ch. 20, 521 [1914].

²⁾ Physik. Z. 15, 924 [1914].

Aussicht gestellt, so daß diesbezüglich auf seine Arbeiten hingewiesen sei.

Kehren wir zu den Wachstumserscheinungen der Krystalle zurück, so sei noch darauf hingewiesen, daß die Habersche Vorstellung auch für die Keimwirkung isomorpher Stoffe und die Entstehung fester Lösung eine befriedigende Erklärung gibt. Dieselben Kräfte, welche zur Bindung loser Atome oder Moleküle eines jeden Stoffes führen, sobald dessen Verbindung mit den Bestandteilen des Krystalles der Wirkung des Lösungsmittels standhält, werden zur Bildung zusammenhängender Schichten des fremden Stoffes führen, wenn er in krystallographischer Hinsicht dem Keim nahe steht. Zur Bildung fester Lösung ist es notwendig, daß der angelagerte Fremdstoff das Wachsen des Krystals nicht stört, d. h. seinem Raumgitter sich anzupassen vermag. Verhindert ein auf der Oberfläche festgehaltenes Teilchen das weitere Wachsen des Niederschlages an der betreffenden Stelle, so bleibt es an der Oberfläche, d. h. adsorbiert, wird es von neuen Molekülen des Niederschlages umhüllt, so entsteht eine feste Lösung. Die weitere Untersuchung, in welchen Fällen man es bei der Fällung der Radioelemente mit Adsorptionserscheinungen, in welchen mit festen Lösungen zu tun hat, wird also umgekehrt die Frage beantworten, inwieweit die winzigen Mengen, in denen die Radioelemente auftreten, imstande sind, den Krystallisationsprozeß der sie adsorbierenden Niederschläge in der angedeuteten Weise zu beeinflussen. In dem untersuchten Falle des ThBCl_2 und AgCl hat das ThB jedenfalls eine größere Neigung an der Oberfläche zu bleiben, als sich dem Raumgitter des AgCl -Niederschlages anzupassen.

Vom Standpunkte der obigen Vorstellungen kommt es für die Fällbarkeit des Radioelementes, wenn sie auf Bildung fester Lösung bzw. auf Adsorption beruht, auf die Fähigkeit des Niederschlages, das Radioelement auf seiner noch weiter als Keim wirkenden bzw. schon fertigen Oberfläche zu binden. Der Parallelismus zwischen Adsorptions- und Fällungsfähigkeit ist deshalb in beiden Fällen völlig verständlich.

Auf einen Punkt sei noch hingewiesen. Die Bildung der schwer löslichen Niederschläge geht in vielen Fällen durch den kolloidalen Zustand und die größeren Teilchen des endgültigen Niederschlages entstehen durch Zusammenballen der ausgeschiedenen kolloidalen Teilchen und nicht durch Wachsen auf Kosten des gelösten Stoffes. Wenn also die oben wiedergegebenen Vorstellungen über die Kräfte auf der Oberfläche krystallisierter Körper zu Recht bestehen, so würden die bei der Fällung und Adsorption der Radioelemente geltenden Gesetzmäßigkeiten darauf hindeuten, daß diese Kräfte auch

bei kolloidalen Teilchen vorhanden sind¹⁾. Dies würde als eine indirekte Stütze für die besonders von P. P. von Weimarn²⁾ vertretene Auffassung dienen können, daß schon den feinsten kolloiden Teilchen Krystalleigenschaften zukommen.

Das Studium der Wachstumserscheinungen der Krystalle aus übersättigten Lösungen in Gegenwart von Radioelementen einerseits und der Adsorptionserscheinungen an kolloidalen Teilchen andererseits wird wohl zur Klärung der in diesem Kapitel erörterten Fragen beitragen.

9. Zusammenfassung.

1. Die in einer früheren Arbeit formulierte Regel (vgl. Einleitung) betreffend das Verhalten der Radioelemente bei Fällungen gewöhnlicher Niederschläge wird einem näheren Studium unterzogen. Es wird gezeigt, daß zwischen dem Grad der Ausfällung des Thorium B (Glied der Bleiplejade) mit verschiedenen schwerlöslichen Niederschlägen und der Löslichkeit der Bleisalze mit dem fällenden Anion ein ausgesprochener Parallelismus besteht. Bis zu einer Löslichkeit von ca. 0.05 Millimol/Lit. (Sulfid, Carbonat, Sulfat) ist die Ausfällung nahezu vollständig, das zu 1.5 Mol./Lit. lösliche Nitrat wird nicht merklich ausgefällt und in dem dazwischen liegenden Gebiet (Jodid, Chlorid) findet eine partielle Ausfällung statt. Während bei den sehr schwer und den sehr leicht löslichen ThB-Salzen die Resultate leicht reproduzierbar sind, hängen sie in dem mittleren Gebiet sehr von den Fällungsbedingungen ab.

2. Bei unvollständiger Fällung des Bariums als Sulfat aus einer ThB-Lösung wird letzteres partiell gefällt.

3. Der Grad der Ausfällung hängt bei gleichem fällendem Anion von der Natur des Niederschlages ab, und zwar scheint in Übereinstimmung mit den Resultaten von Wojtaszewski die Löslichkeit des Niederschlages maßgebend zu sein. Während die schwer löslichen $MnCO_3$ und $BaCO_3$ das ThB fast quantitativ ausfällen, wird es von dem leicht löslichen Ammoncarbonat nur zu wenigen Prozenten ausgefällt.

4. Es werden einige Versuche beschrieben, die den Parallelismus zwischen der Fällungs- und der Adsorptionsfähigkeit der Niederschläge für die Radioelemente bestätigen.

¹⁾ Wegen Andeutungen über die Gültigkeit der Adsorptionsregel für kolloide Teilchen vergl. F. Paneth, Kolloidztschr. 13, 297 [1913]. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 11, 464 [1915].

²⁾ Zur Lehre von den Zuständen der Materie. Steinkopff, Dresden 1914.

5. Es wird gezeigt, daß in den Fällen, wo der Niederschlag und Lösung nicht alle negativen Bestandteile teilen, für die Fällbarkeit des Radioelementes, ähnlich wie für die Adsorbierbarkeit, weniger die Anionen der Lösung als die negativen Bestandteile des Niederschlages maßgebend sind.

6. Den neuen Erfahrungen entspricht am besten folgende etwas modifizierte Formulierung der Fällungsregel: ein Radioelement wird in um so höherem Grade von einem schwer löslichen Niederschlage mitgefällt, je weniger löslich seine Verbindung mit dem negativen Bestandteil des Niederschlages ist.

7. Es wird gezeigt, daß bei der Fällung der Radioelemente mit Isotopen die Bildung fester Lösungen als der maßgebende Faktor angesehen werden muß, während in einem Falle, wie die Fällung des ThBCl_2 mit AgCl , wo keine nahe chemische Analogie besteht, die Fällung hauptsächlich auf oberflächlicher Adsorption des Radioelementes beruht.

8. Das Wachsen der Krystalle und die Bildung fester Lösungen werden im Zusammenhange mit der Fällung und Adsorption der Radioelemente vom Standpunkte der neuen Vorstellungen über die auf der Oberfläche der Krystalle wirkenden Kräfte besprochen.

Karlsruhe i. B., Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

87. W. Schlenk und Max Brauns: Über einige Bis-triarylmethyle. [Über Triarylmethyle. XV.]

[Aus dem I. Chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 12. April 1915.)

I. Einige Bis-triarylmethyle der Biphenyl-Reihe.

Vor drei Jahren hat J. Schmidlin¹⁾ irrtümlicherweise behauptet, daß das von Schlenk und Weickel dargestellte Tribiphenyl-methyl, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3 : \text{C} \dots$, ein Gemisch sei von zwei verschiedenen isomeren Kohlenwasserstoffen, einem violetten und einem blauen. Eine Widerlegung dieser Meinung ist bereits erfolgt²⁾. Es wurde nämlich durch den einen von uns gezeigt, daß Schmidlins Präparat — im Gegensatz zu der Substanz von Schlenk und Weickel — auf Grund der Anwendung unreinen Ausgangsmaterials allerdings ein Gemisch von zwei verschiedenen Substanzen gewesen ist, und daß der von

¹⁾ B. 45, 3171 [1912].

²⁾ B. 46, 1475 [1913].