

314. Otto Hahn: Gesetzmäßigkeiten bei der Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen und ihre Beziehung zur radioaktiven Fällungsregel. (Nach gemeinsam mit Ern. O. Erbacher und Fr. N. Feichtinger ausgeführten Versuchen).

(Eingegangen am 9. August 1926.)

Die Fällung und die Adsorption kleiner Substanzmengen mit Niederschlägen anderer chemischer Zusammensetzung ist ein Gebiet, das uns in der analytischen und der Kolloidchemie sehr häufig begegnet, und über welches zahlreiche Beobachtungen und Untersuchungen vorliegen. Das „Mitreißen“ löslicher Verbindungen durch schwerlösliche Niederschläge, die vielen Arten der Sorption, wie Chemosorption, Elektrosorption, Adsorption im engeren Sinne, Absorption und feste Lösung gehören hierher. Die Literatur hierüber findet sich in den modernen einschlägigen Lehrbüchern und kann bei ihrer Mannigfaltigkeit hier natürlich auch nicht auszugsweise gebracht werden.

Im Folgenden soll kurz über Versuche berichtet werden, die auf dem genannten Gebiete mit Hilfe radioaktiver Substanzen durchgeführt worden sind. Sie haben zu Ergebnissen geführt, die u. E. die Fällung und Adsorption kleiner Mengen radioaktiver Stoffe durch einige wenige, einfache Sätze zu deuten erlauben, und deren sachgemäße Anwendung auf alle in großer Verdünnung vorliegenden Stoffe wohl auch für die allgemeine Chemie von gewissem Interesse ist.

Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß sich radioaktive Stoffe für Adsorptions- und Mitreißungs-Versuche besonders gut eignen; sie lassen sich noch quantitativ in Verdünnungen nachweisen, die für die gewöhnlichen chemischen Elemente weit jenseits der Nachweisbarkeit liegen. Die von Paneth und v. Hevesy zuerst in die Chemie eingeführten radioaktiven Indicator-Methoden liefern ja den Beweis für die Fruchtbarkeit radiochemischer Methoden für die verschiedensten Gebiete der analytischen und allgemeinen Chemie¹⁾. Auch unsere Versuche können als eine Anwendung der Indicatoren-Methode aufgefaßt werden insofern, als aus dem Verhalten kurzlebiger radioaktiver Atomarten zunächst auf das Verhalten ihrer inaktiven oder langlebigen Isotopen geschlossen wird. Die Verallgemeinerung auf die anderen chemischen Elemente gehört dann allerdings nicht mehr in das Gebiet der Indicator-Methode.

Die Lösungen radioaktiver Atomarten liegen häufig in solch geringen Konzentrationen vor, daß bei der Bildung auch ihrer schwerstlöslichen Verbindungen das Löslichkeitsprodukt bei weitem nicht erreicht wird. Es war daher erstaunlich, daß man mit den Radio-elementen wohldefinierte Fällungsreaktionen anstellen und ihre chemischen Eigenschaften feststellen konnte zu einer Zeit, in der andere Methoden zur Feststellung ihrer chemischen Eigenschaften noch nicht bekannt waren.

Ein systematisches Studium des Verhaltens der Radio-elemente bei Fällungsreaktionen verdanken wir Fajans und seinen Schülern²⁾. Fajans hat schon 1913 den Satz aufgestellt: Ein Radio-element fällt aus

¹⁾ z. B.: F. Paneth, Z. Ang. **35**, 549 [1922].

²⁾ K. Fajans und P. Beer, B. **46**, 3486 [1913]. — K. Fajans und F. Richter, B. **48**, 700 [1915].

einer äußerst verdünnten Lösung mit einem Niederschlag eines gewöhnlichen Elementes dann aus, wenn dieses unter Bedingungen gefällt wird, unter welchen das betreffende Radio-element ausfallen würde, wenn es in wägbaren Quantitäten zugegen wäre. Diese Fällungsregel bot einen Weg zur Ermittlung der chemischen Natur der einzelnen Radio-elemente, und in der Tat ließen sich die chemischen Eigenschaften dieser in äußerster Verdünnung vorliegenden Substanzen mit bemerkenswerter Genauigkeit präzisieren.

Im Anschluß an die erste Mitteilung von Fajans über diesen Gegenstand stellten sich Horovitz und Paneth³⁾ die Frage, ob nicht eine besondere Art von Adsorption, die stark von der chemischen Natur der beteiligten Stoffe abhinge, für das so erstaunlich definierte Verhalten der Radio-elemente verantwortlich zu machen sei. Auf Grund von Adsorptions-Versuchen von Radio-elementen an verschiedenen schwerlöslichen Salzen und Oxyden stellte Paneth die Regel auf, daß ein Stoff solche Radio-elemente gut adsorbiert, deren analoge Verbindung in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist. Unter „analoger Verbindung“ ist dabei die Verbindung des Radio-elementes mit dem elektronegativen Bestandteile des Adsorbens verstanden. Da es sich bei den Adsorbentien im allgemeinen um typische Ionengitter handelt, kann man diese Panethsche Regel auch so formulieren: Von einem Ionengitter werden diejenigen Ionen relativ gut adsorbiert, deren Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist.

Nach dieser Auffassung spielt Isomorphie für das Ausfällen der Radio-elemente nur eine ganz untergeordnete Rolle, die Schwerlöslichkeit der analogen Verbindung ist die Bedingung⁴⁾. Die Fällung ist stets um so vollständiger, je weniger löslich die Verbindung des Radio-elementes mit dem negativen Bestandteile des Niederschlages ist.

Im großen und ganzen hat sich diese Fajans-Panethsche Fällungs- und Adsorptions-Regel recht gut bewährt; sie hat es seinerzeit ermöglicht, eine ganze Reihe von Beobachtungen unter diesem gemeinsamen Gesichtspunkte zusammenzufassen, so daß sie ihre Fruchtbarkeit ohne jeden Zweifel erwiesen hat. Immerhin gab es aber auch Beobachtungen, die mit der genannten Regel schwer in Einklang zu bringen waren, und Fajans⁵⁾ selbst weist schon auf solche Schwierigkeiten hin, wenn er bestimmten abnormen Adsorptions-Erscheinungen eine gewisse, schwer zu kontrollierende Bedeutung zuschreibt. Die unter Umständen quantitativ verlaufende Fällung von Thorium X mittels Eisenhydroxyds gehört hierher; desgleichen die allgemein bekannte Abtrennung des Urans X vom Uran bei Anwesenheit von Eisensalz, wenn das Uran nach dem Ausfällen des Urans mit Ammoniak mit einem Überschuß von Ammoniumcarbonat wieder gelöst wird u. a. m.

Im Laufe der letzten Jahre habe ich mich ausführlich mit dem Studium oberflächen-reicher Substanzen mittels radioaktiver Methoden beschäftigt und kam bei diesen Versuchen mehrfach zu Beobachtungen, die mit der radioaktiven Fällungsregel nicht recht in Einklang zu bringen waren.

³⁾ K. Horovitz und F. Paneth, Ber. Wien. Akad. (math.-naturwiss. Kl.) **123**, 1819 [1914].

⁴⁾ F. Paneth, Jahrb. Radioaktivität Elektronik **11**, 465 [1915].

⁵⁾ K. Fajans und P. Beer, l. c., S. 3491.

Zur Aufklärung der hierher gehörigen Fragen haben wir daher eine systematische Untersuchung begonnen, deren Resultate im Folgenden kurz dargelegt werden sollen. Es wird dabei an dieser Stelle auf Einzelheiten der Versuche nicht eingegangen; sie sollen einer ausführlichen Veröffentlichung an anderer Stelle vorbehalten bleiben.

I. Fällung kleiner Substanzmengen.

Es wird in dieser Untersuchung ein prinzipieller Unterschied zwischen Fällung und Adsorption kleiner Substanzmengen gemacht. Wir wollen uns zunächst der Fällung zuwenden. Hier wird der Satz aufgestellt: Ein Element wird aus beliebig großer Verdünnung mit einem krystallisierenden Niederschlag dann ausgefällt, wenn es in das Krystallgitter des Niederschlages eingebaut wird, also Mischkrystalle mit den Ionen des krystallisierenden Niederschlages bildet. Tut es dies nicht, dann bleibt es im Filtrat, auch wenn seine Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters in dem betreffenden Lösungsmittel beliebig schwer löslich ist.

Die bisher gemachten Versuche wurden mit dem Thor B, dem Thor X und dem Uran X ausgeführt. ThB ist isotop mit dem Blei, ThX mit Radium, Uran X mit Thorium. Von der Verwendung der häufig bei radioaktiven Indicator-Versuchen benutzten Substanzen ThC bzw. RaE als Isotopen des Wismuts, ebenso wie von der Verwendung des Poloniums (Homologen des Tellurs) wurde abgesehen aus Gründen, die weiter unten (S. 2024) diskutiert werden.

1. Fällung von HgJ_2 bei Anwesenheit von ThB (Blei).

(Löslichkeit von Bleijodid in Gramm pro 100 g $\text{H}_2\text{O} = 6.1 \times 10^{-2}$)

Art der Fällung:	Gefällte ThB-Menge:
Aus heißer HCl-Lösung durch Erkaltenlassen	0%
Aus heißer HCl-Lösung durch Eingießen in viel Wasser ..	0%
Aus alkohol. Lösung durch Eingießen in Wasser	0%

Trotz der Schwerlöslichkeit des Bleijodids wird mit den Krystallen des schwer löslichen Quecksilberjodids kein ThB ausgefällt: Das Bleijodid ist nicht befähigt, mit dem Quecksilberjodid Mischkrystalle zu bilden.

2. Fällung von Hg_2Cl_2 bei Anwesenheit von ThB⁶⁾.

(Löslichkeit von Bleichlorid in Gramm pro 100 g $\text{H}_2\text{O} = 9.10^{-1}$).

Art der Fällung:	Gefällte ThB-Menge:
aus Mercuronitrat und HCl	0%
aus Mercuronitrat und NaCl	0%

Das mittelschwer lösliche Bleichlorid wird mit dem sehr schwer löslichen Calomel nicht gefällt; Erklärung wie oben.

⁶⁾ Das Nicht-Ausfällen von ThB mit Hg_2Cl_2 hat schon Hutchison, Proc. Roy. Soc. 111, 134 [1926], beobachtet, den Widerspruch zur „Fällungsregel“ aber nicht näher diskutiert.

3. Krystallisation von Gips bei Anwesenheit von ThX (Radium).

(Löslichkeit von RaSO_4 in Gramm pro 100 g $\text{H}_2\text{O} = 2.10 \cdot 10^{-6}$)

Art der Fällung:	gefällte Gipsmenge	gefällte ThX-Menge:
aus heißer übersättigter Lösung auskrystallisieren lassen .	67.5 %	2.0 %
dasselbe aus kalter Lösung	40 %	2.3 %

4. Krystallisation von Gips bei Anwesenheit von ThB (Blei).

(Löslichkeit von PbSO_4 in Gramm pro 100 g $\text{H}_2\text{O} = 4.10 \cdot 10^{-3}$)

Art der Fällung:	gefällte Gipsmenge	gefällte ThB-Menge
aus heißer übersättigter Lösung (verschiedene Volumina) .	48 %	1.2 %
„	—	2.7 %

Die Versuche mit Gips und ThX erscheinen besonders interessant im Hinblick auf die ungeheuer geringe Löslichkeit des RaSO_4 , das noch 100-mal schwerer löslich ist als das BaSO_4 . Allerdings hängt es hier ziemlich stark von den Versuchs-Bedingungen ab, ob man das ThX so vollständig, wie es oben gelungen ist, im Filtrat der Gips-Fällung behalten kann. Andererseits zweifeln wir nicht, daß wir durch weiteres Variieren der Versuchs-Bedingungen auch die wenigen Prozente, die sich vorerst noch in den Gips-Krystallen finden, zum Verschwinden bringen können.

5. Fällung von Kupferfumarat bei Anwesenheit von ThX (Radium).

(sowohl Kupfer- wie Bariumfumarat sind schwer lösliche Salze.)

Art der Fällung:	gefällte ThX-Menge
aus Ammoniumfumarat und Kupferacetat .	~0 %
aus Ammoniumfumarat und Kupfernitrat ..	~0 %.

6. Fällung von Kupferfumarat bei Anwesenheit von ThB (Blei).

(auch Bleifumarat ist ein schwer lösliches Salz.)

Art der Fällung:	gefällte ThB-Menge
aus Ammoniumfumarat mit Überschuß von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.2 %
aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ mit Überschuß von Ammoniumfumarat	2.9 %

7. Uranylsulfat bei Anwesenheit von UX (Thorium).

(alle basischen Thoriumsulfate sind schwer lösliche Substanzen.)

Art der Fällung:	gefällte Uranmenge	gefällte UX-Menge
durch vorsichtiges Fällen der wäßrigen Lösung mit Aceton	82 %	6.2 %

Die Versuche 5—7 ergeben die gleichen Resultate wie oben. Alle 7 Versuche stehen im Widerspruch zu der bisherigen Fällungsregel und stehen im Einklang mit unserem oben formulierten Satz.

Einen hierhergehörigen Versuch haben übrigens schon Fajans und Richter⁷⁾ beschrieben; sie fällten das leicht lösliche Ammoniumcarbonat bei Anwesenheit von ThB. Das ThB blieb im Filtrat, obgleich Bleicarbonat ein sehr schwer löslicher Körper ist. Die Verfasser folgerten aus ihren Versuchen, „daß es für die Ausfällung eines Radioelements durchaus nicht gleichgültig ist, welches Kation durch das betreffende Anion gefällt wird“, und daß zur Gültigkeit ihrer Fällungsregel nicht nur die Verbindung des Radioelements, sondern auch der das Radioelement adsorbierende Niederschlag schwer löslich sein müssen. In Wirklichkeit handelt es sich um artfremde Gitter, und die Erklärung ist die gleiche, wie wir sie für die obigen Versuche gegeben haben.

⁷⁾ K. Fajans und F. Richter, l. c., S. 706.

Handelt es sich um Substanzen, die Mischkrystalle bilden, dann kommt das Radio-element auch mit leicht löslichen Niederschlägen heraus, wie ja die fraktionierte Krystallisation der Radium-Bariumhalogenide beweist. Hier fällt das Radio-element mindestens in dem Verteilungsgrad mit dem inaktiven Salz aus, in dem es vorher in Lösung war; und es ist nur eine Frage der Geschwindigkeit des kinetischen Austausches zwischen den Ionen an der Oberfläche der Krystalle und den in Lösung befindlichen, um bei geringerer Löslichkeit der Verbindung des Radio-elementes dieses stark im Niederschlage anzureichern⁸⁾. So hat Chlopin durch richtige Wahl der Versuchsbedingungen auch die fraktionierte Anreicherung des Radiums aus Barium-Radiumnitrat-Lösungen durchführen können, was anderen Forschern früher nicht gelungen war⁹⁾.

Die unter 1—7 beschriebenen Fälle lassen wohl ohne jeden Zweifel die Berechtigung des oben formulierten Fällungssatzes erkennen. Wir glauben daher, daß man auch umgekehrt in solchen Fällen, wo ein Radio-element mit einem schwer löslichen, krystallisierten Niederschlage quantitativ ausfällt, den Schluß auf Bildung von Mischkrystallen ziehen kann, auch wenn bisher in der Literatur über Mischkrystalle der betreffenden Verbindungen nichts bekannt war.

So fällen Barium-, Kupfer- und Silberchromat das ThB quantitativ aus; ebenso verhalten sich eine Anzahl von uns untersuchter Carbonate, wie Mangancarbonat und andere. Vielleicht handelt es sich in diesen Fällen um eine erzwungene Isodimorphie, denn es ist ja bekannt, daß eine im Überschuß vorhandene Substanz einer anderen, in kleiner Menge vorhandenen ihre Krystallform aufzwingen kann¹⁰⁾. Immerhin möchten wir den Schluß auf Mischkrystall-Bildung bei den genannten Chromaten und Carbonaten mit einiger Vorsicht aussprechen, weil wir bisher grob krystallisierte Niederschläge der genannten Art noch nicht erhalten haben (siehe hierüber auch Teil II, S. 2022).

II. Adsorption kleiner Substanzmengen.

Wir wenden uns jetzt zur Adsorption kleiner Substanzmengen und stellen den Satz auf: Ein Element wird aus beliebig großer Verdünnung an einem Niederschlage (Adsorbens) dann adsorbiert, wenn dem Niederschlage eine der Ladung des zu adsorbierenden Elementes entgegengesetzte Oberflächen-Ladung erteilt worden und die adsorbierte Verbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel schwer löslich ist.

Auch wenn in dem Lösungsmittel das Löslichkeitsprodukt des Elementes mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Niederschlages nicht erreicht ist, so wird nach dieser Auffassung an der Grenzfläche das Löslichkeitsprodukt überschritten, und die Voraussetzungen für die Adsorption sind gegeben.

Den Ausgangspunkt für diese Adsorptionsregel bilden schon 20 Jahre zurückliegende Versuche von Lottermoser¹¹⁾ über Silberhalogenid-Sole und ihre radiochemische Nutzenanwendung durch Fajans und v. Beckerath¹²⁾.

⁸⁾ F. Paneth, Phys. Ztschr. **15**, 924 [1924].

⁹⁾ W. Chlopin, Z. a. Ch. **143**, 97 [1925].

¹⁰⁾ z. B.: W. Nernst, Lehrbuch der theoretischen Chemie, 8.—10. Aufl., S. 126 [1921].

¹¹⁾ A. Lottermoser, J. pr. [2] **72**, 39 [1905], **73**, 374 [1906].

¹²⁾ K. Fajans und R. v. Beckerath, Ph. Ch. **97**, 478 [1921].

Wird ein Halogensilber-Sol mit einem Überschuß an Silbersalz bereitet, dann werden Silber-Ionen adsorbiert, und das Sol lädt sich positiv auf; verwendet man umgekehrt einen Überschuß von Halogensalz, dann erfolgt Adsorption von Halogen, das Sol lädt sich negativ. Die Erklärung für diese Erscheinungen, die zuerst von Haber¹³⁾ gegeben wurde, bildet die Annahme, daß aus der Oberfläche des Krystallgitters Teilvalenzen herausragen, die das zum Aufbau ihres Gitters in der Lösung verfügbare Ion anziehen und festhalten. Daß die elektrische Aufladung des Gitters tatsächlich die Ursache für die beobachteten Adsorptionen sind, haben Fajans und v. Beckerath in ihrer schönen Untersuchung über die Adsorption von ThB an kolloiden Silberhalogeniden in sinnfälliger Weise zeigen können: „Silberhalogenide, die durch Adsorption von Silber-Ionen positiv aufgeladen sind, adsorbieren das Thorium B (isotop mit Blei) nicht merklich. Silberhalogenide adsorbieren bei Überschuß von Halogen-Ionen (negative Aufladung) Thorium B, und zwar steigt der Grad der Adsorption mit der Konzentration der überschüssigen Halogen-Ionen (mit der Stärke der Aufladung).“

Der oben formulierte Adsorptionssatz ist eine Verallgemeinerung dieser an den Halogensilber-Solen gemachten Beobachtungen auf solche Adsorptionsreaktionen von Radio-elementen, bei denen ein Ausfallen des Radio-elementes unter Mischkrystall-Bildung nicht in Frage kommt. Es lassen sich mit ihm auch solche Fälle erklären, die mit der bisherigen Fällungsregel schwer in Einklang zu bringen waren. Wir sprechen hier also ausdrücklich von Adsorptions-Reaktionen, im Gegensatz zu den unter I behandelten Fällungs-Reaktionen.

Die übliche Ausfällung eines Kations aus einer Lösung durch ein Fällungsmittel erfolgt immer mit einem Überschuß des Fällungsmittels, also einem Überschuß des Anions der betreffenden schwerlöslichen Verbindung. Das Anion lädt den Niederschlag negativ auf, das im allgemeinen positiv geladene Radio-element wird adsorbiert; bildet es mit dem Anion des Fällungsmittels eine schwerlösliche Verbindung, so bleibt es adsorbiert. Ein Einbau in das eigentliche Ionengitter tritt dabei nur in den im I. Teil beschriebenen Fällen der Mischkrystall-Bildung ein.

Hiernach läßt sich z. B. das „Mitreißen“ von ThX oder Radium an Eisenhydroxyd leicht verstehen. Das Hydroxyd wird durch das überschüssige Ammoniak oder Alkali negativ geladen. Das positive ThX oder Ra wird adsorbiert. Sind in der Lösung Carbonat-Ionen vorhanden, so entsteht an der Grenzfläche schwerlösliches Radiumcarbonat, das dann auch durch Auswaschen nicht mehr entfernt wird. Verwendet man statt des Eisenhydroxyds Nickelhydroxyd, so erfolgt die Adsorption des ThX gar nicht oder viel schwieriger: das Nickelhydroxyd läßt sich — wie elektro-osmotische Versuche von Hrn. Dr. Biltz in unserem Laboratorium gezeigt haben — viel schwerer negativ aufladen als das Eisenhydroxyd, das ThX bleibt also in Lösung.

Hat diese Auffassung allgemeine Gültigkeit, dann ergeben sich daraus Folgerungen, die experimenteller Prüfung zugänglich sind, und die auch auf das Gebiet der allgemeinen Chemie hinüberleiten. Es muß danach gelingen, Niederschläge, die beim Auskrystallisieren in oberflächen-ärmer Form eine Substanz nicht mitfällen, zur Adsorption dieser Substanz zu zwingen, wenn die Niederschläge in oberflächen-reicher Form mit entsprechender elektrischer Ladung hergestellt werden.

¹³⁾ F. Haber, Z. El. Ch. 20, 521 [1914].

Die folgenden Versuche wurden in dieser Richtung angestellt:

a) Schnelle Fällung von Gips bei Anwesenheit von ThB (Blei) durch Alkohol.

1. bei Überschuß von SO_4 -Ionen, 2. bei Überschuß von Ca-Ionen.

i. Überschuß von:	gefällte Gipsmenge	adsorbierte ThB-Menge
5 % H_2SO_4	91.4 %	88.0 %
10 % H_2SO_4	93 %	85.6 %
10 % H_2SO_4	95.8 %	92.2 %
1000 % H_2SO_4	100 %	98.4 %
2. Überschuß von:		
10 % CaCl_2	85.4 %	5.2 %
700 % CaCl_2	100 %	1.7 %.

Gips ist in Alkohol sehr schwer löslich und scheidet sich daher, wenn die Fällung in alkohol. Lösung vorgenommen wird oder wenn die vorher aus den Komponenten bereitete Gipslösung in einen Überschuß von Alkohol eingegossen wird, in oberflächen-reicher Form aus. Im Fall 1 wird der Gips durch die SO_4 -Ionen negativ aufgeladen, er adsorbiert fast die gesamte Menge ThB. Erhält der Gips dagegen wie bei 2 eine positive Ladung, dann bleibt trotz der oberflächen-reichen Form, in der der Gips ausfällt, das ThB zum weitaus größten Teil in Lösung.

b) Schnelle Fällung von Gips bei Anwesenheit von ThX (Ra) durch Alkohol.

Die Versuche geschahen wie unter a.

Überschuß von	gefällte Gipsmenge	adsorbierte ThX-Menge
10 % H_2SO_4	70 %	30.1 %
260 % H_2SO_4	95 %	92 %
10 % CaCl_2	70 %	5.2 %.

Auch bei dem (barium-haltigen) ThX liegen die Resultate in der erwähnten Richtung, wenn sie hier auch nicht so scharf ausgeprägt sind. Wir sind überzeugt, daß sie durch Variieren noch klarer herausgebracht werden können.

In den Versuchen a und b haben wir also ein völlig anderes Bild als bei den Krystallisationen im ersten Abschnitt. Bei den langsamen Krystallisationen macht es keinen oder nur einen minimalen Unterschied, ob die Krystallisation mit einem Überschuß des fällenden Kations oder einem solchen des Anions vorgenommen wird. Bei den oberflächen-reichen Fällungen können die Ergebnisse nach Willkür umgekehrt werden.

c) Fällung von AgJ bei Anwesenheit von ThB (Blei) bei Überschuß von J-Ionen.

Überschuß von:	adsorbierte ThB-Menge	Bemerkungen:
5 % KJ	73.1 %	mit Filter gemessen, das augenscheinlich einen Teil des ThB enthält.
10 % „	76.9 %	
50 % „	72.5 %	
100 % „	57.3 %	
10 % „	46.1 %	Niederschlag allein gemessen.
10 % „	50.6 %	
100 % „	51.5 %	
700 % „	19.6 %	
2400 % „	1.1 %	

Hier liegen die Verhältnisse recht interessant; bei Anwesenheit von überschüssigem KJ wird, wie zu erwarten, ein beträchtlicher Teil des ThB an dem negativ geladenen AgJ adsorbiert. Wenn die KJ-Menge aber sehr erhöht wird, dann kehrt sich dieser Effekt deutlich um. Dies läßt den Schluß zu, daß durch den großen Überschuß von Jod-Ionen entweder die Ladung des Niederschlages oder — worauf uns Hr. Paneth freundlicherweise aufmerksam machte — die Ladung des Bleis in der Lösung umgekehrt wird. Im letzteren Falle hätten wir in der Lösung also keine einfachen positiven Blei-Ionen mehr, sondern negativ geladene komplexe Blei-Ionen, die an dem negativ geladenen AgJ nicht mehr adsorbiert werden.

d) Fällung von AgJ bei Anwesenheit von ThB (Blei) bei Überschuß von Ag-Ionen.

Überschuß von:	adsorbierte ThB-Menge
10 % AgNO ₃	4.5 %
50 % AgNO ₃	3.6 %
100 % AgNO ₃	2.0 %.

Hier sehen wir, in Bestätigung die Versuche von Fajans und v. Beckerath, völlig eindeutig, daß das Bleijodid trotz seiner Schwerlöslichkeit vom AgJ nicht adsorbiert wird, wenn letzteres durch überschüssiges Ag-Ion positiv aufgeladen wird.

Ähnlich dem AgJ verhält sich das AgCl, nur bedarf es eines recht großen Überschusses von Cl-Ionen, um die Hauptmenge des ThB zu adsorbieren. Bei einem Überschuß von 10 % AgNO₃ wurden dagegen nur 0.2 % ThB adsorbiert.

In all diesen Fällen handelt es sich also um eine reine Oberflächen-Adsorption und nicht um einen Einbau in das artfremde Gitter. Sehr schön stimmen hiermit Versuche von Fajans und Richter¹⁴⁾, die zeigten, daß vom AgCl mitgerissenes ThB durch Auswaschen des Niederschlages mit verd. Säure aus dem Niederschlage weitgehend entfernt wird, es sich also nur um eine an der Oberfläche verlaufende Adsorption des ThB an dem AgCl handeln kann.

Auf der anderen Seite haben Doerner und Hoskins¹⁵⁾ bei Fällungs- und Adsorptions-Versuchen von Radium- und Bariumsulfat durch eindeutige Versuche gezeigt, daß es sich bei der Fällung des Ra mit BaSO₄ immer um einen Krystall-Einbau, nie um eine Adsorptions-Erscheinung handelt, was bei der Isomorphie von RaSO₄ und BaSO₄ ja auch durchaus zu erwarten war.

Den Gips- und Silberhalogenid-Versuchen entsprechende Umladungsversuche wurden auch an den im ersten Teil (S. 2016) beschriebenen Quecksilberhalogeniden durchgeführt. Im Falle des HgJ₂ scheiterten sie an der leichten Komplexbildung des HgJ₂ mit überschüssigen Halogen-Ionen. Beim Hg₂Cl₂ konnte keinerlei Adsorption von ThB beobachtet werden, auch wenn das Calomel mit einem Überschuß von Cl-Ionen gefällt wurde. Die Ursache liegt hier vermutlich in dem Bau des Calomel-Gitters, das im Gegensatz zu den typischen heteropolaren Ionengittern ein homöopolares Gitter (Molekülgitter) vorstellt. Auf diesen Punkt soll an einer anderen Stelle etwas näher eingegangen werden.

¹⁴⁾ K. Fajans und F. Richter, l. c., S. 171.

¹⁵⁾ H. A. Doerner und M. Hoskins, Am. Soc. **47**, 662 [1925].

Im ersten Teil (S. 2018) dieser Mitteilung wurden Versuche mit verschiedenen Chromaten erwähnt, bei denen das ThB quantitativ gefällt wurde. Da diese Fällungen auch dann quantitativ verliefen, wenn das Chromat durch Fällung mit überschüssigem Kation positiv aufgeladen wurde, so halten wir unseren obigen Schluß auf Mischkristall-Bildung im Falle der Chromate für berechtigt.

Interessant schien die Anwendung unserer Adsorptionsregel für die Ausfällung der Hydroxyde. Die quantitative Adsorption von ThB an Eisenhydroxyd, wenn dieses mit einem Überschuß von Ammoniak gefällt wird, ist zu erwarten und tritt ja auch immer ein. Dagegen sollte das ThB in Lösung bleiben, wenn der Eisenniederschlag positiv geladen ist, wenn die Fällung also nicht mit einem Überschuß von Ammoniak, sondern mit einem solchen von Eisen vorgenommen wird. Hier werden nun die Verhältnisse sehr kompliziert durch die zuerst von Paneth¹⁶⁾ genauer studierte Erscheinung, daß gewisse Radio-elemente, wie ThC, Polonium und ThB, in ammoniakalischer, die ersteren schon in neutraler Lösung in eine Art „kolloiden Zustand“ übergehen, der ihre in saurer Lösung vorhandene Dialysierfähigkeit durch Pergament unterbindet, ihre Diffusionsgeschwindigkeit herabsetzt u. a. m. Von Godlewski¹⁷⁾ und von Lachs¹⁸⁾ wurden ähnliche Beobachtungen bei Filtrationsversuchen mit Radio-elementen in großer Verdünnung gemacht und alle für Kolloide charakteristischen Umladungs-Erscheinungen beobachtet. Paneth stellte fest, daß diejenigen Radio-elemente durch Zusatz von Ammoniak kolloid werden, die in wägbaren Mengen dadurch gefällt würden, und solche schon in neutraler Lösung kolloid sind, die besondere Neigung zur hydrolytischen Spaltung zeigen.

Ob es sich hier tatsächlich um Radio-kolloide handelt — bei der ungeheuren Verdünnung, in der diese radioaktiven Atomarten die genannten Erscheinungen zeigen, bereitet die Annahme radioaktiver Anhäufungen zu kolloiden Komplexen sicher gewisse Schwierigkeiten —, oder ob die Radio-elemente an Staubteilchen der Flüssigkeit¹⁹⁾ oder an grobdispersen Teilchen, die aus dem Gefäßmaterial stammen (Zsigmondy), adsorbiert sind, kann hier vorerst außer acht bleiben. Die Tatsache steht fest, daß ThB-Lösungen, die mit Ammoniak versetzt sind, schon beim Filtrieren durch gewöhnliches Filtrierpapier weitgehend zurückgehalten werden, sich beim Zentrifugieren oder Schütteln teilweise entmischen u. a. m.

Ganz ähnliche Effekte zeigten sich nun bei unseren Bemühungen, bei der unvollständigen Fällung von ThB-haltiger Eisenlösung mit Ammoniak das ThB in Lösung zu halten. Beim Filtrieren durch Membranfilter verschiedener Porenweite oder auch durch gewöhnliche Filter fand sich immer eine beträchtliche Menge von ThB in dem Filtermaterial. Auch Zentrifugieren gab keine eindeutigen Resultate. Das (kolloide?) ThB wird in unkontrollierbarem Betrage niedergeschlagen, auch wenn es ursprünglich von dem Eisenhydroxyd gar nicht adsorbiert worden ist.

Um zu einigermaßen reproduzierbaren Verhältnissen zu kommen, wurde schließlich so verfahren, daß durch Zugabe von Ammoniak in die überschüssige,

¹⁶⁾ F. Paneth, Sitzungsber. Wien. Akad. **121**, 2193 [1912], **122**, 1079 [1913].

¹⁷⁾ T. Godlewski, Le Radium **10**, 250 [1913]; Koll.-Ztschr. **14**, 229 [1914].

¹⁸⁾ H. Lachs, Journ. de Physique et le Radium **1921**, 319.

¹⁹⁾ H. Lachs und M. Wertenstein, Phys. Ztschr. **23**, 318 [1922].

ThB-haltige Eisenlösung ein klares kolloides Eisen-Sol hergestellt wurde. Dieses wurde durch Versetzen mit einer kleinen Menge Na_2SO_4 und kurzes Aufkochen ausgeflockt und dann die klare Flüssigkeit vom Eisenhydroxyd-Niederschlag vorsichtig abpipettiert. Es stellte sich heraus, daß man mit einem beträchtlichen Überschuß von Eisen (über 50%) arbeiten mußte, weil sonst die gesamte Eisenmenge und mit ihr das ThB ausflockte.

Im Folgenden sind einige nach dem hier genannten Verfahren erhaltene Resultate wiedergegeben.

e) Unvollständige Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit Ammoniak bei Anwesenheit von ThB.

Gefällte Eisenmenge:	adsorbierte ThB-Menge:
fast alles	4.8 %
„	6.2 %
93.5 %	10.7 %
98.8 %	10.4 %
95.3 %	11.0 %
fast alles	6.5 %
„	9.9 %

Man sieht aus diesen Zahlen, daß in der Tat durch die positive Aufladung des Eisen-Sols eine Adsorption des positiv geladenen ThB-Ions weitgehend verhindert wird. Doch möchten wir nicht verhehlen, daß uns die Vorgänge bei der Adsorption an den sehr oberflächen-reichen Hydroxyden gegenüber den eindeutigeren Ergebnissen der Adsorption an oberflächen-reichen Salzen noch nicht restlos geklärt erscheinen. Daß z. B. bei der vollständigen Fällung des Eisenhydroxyds mit der berechneten Menge Ammoniak das ThB sich quantitativ im Niederschlag findet, obgleich das auf diese Weise gefällte Hydroxyd eine — durch kolloidchemische Versuche nachgewiesene — positive Ladung hat; daß das stark positiv geladene Nickelhydroxyd, wenn mit der berechneten Menge NaOH gefällt, ebenfalls das ThB vollständig adsorbiert, alles dies spricht dafür, daß bei den Hydroxyden (wohl ähnlich wie bei der Adsorptions-Kohle) noch besondere Oberflächenkräfte wirksam sind, die nicht nur mit Ladungs-Erscheinungen erklärbar sind²⁰⁾. Vielleicht sind derartige Oberflächenkräfte auch der Grund für die Tatsache, daß beim Ausfällen von ThB-haltiger Eisenlösung mittels überschüssiger Natronlauge das ThB immer quantitativ in den Niederschlag geht. Nach der Fajans-Panethschen Fällungsregel sollte man erwarten, daß das ThB in Lösung bleibt, denn Bleihydroxyd löst sich in Natronlauge leicht auf; es fällt aber selbst bei vielhundertfachem Überschuß von Natronlauge und Anwesenheit beträchtlicher Mengen von gewöhnlichem Blei immer mit dem Eisenhydroxyd aus. Umgekehrt sollte man von dem oben dargelegten Standpunkt aus erwarten, daß bei der unvollständigen Fällung von Eisenhydroxyd mit einer ThB-haltigen Natronlauge, also Fällung eines Hydroxyls mit starker positiver Ladung, das in der Natronlauge angenommene negative Plumbit-Ion quantitativ von dem Eisen adsorbiert würde. Die Ergebnisse sind aber die gleichen wie bei der Fällung mit Ammoniak, so daß es den Anschein hat, als ob auch in der Plumbit-Lösung das Blei mit positiver Ladung vorliege.

²⁰⁾ Auch Fajans und Beer (l. c., S. 709) betonen schon die besondere Wirkung, die der Hydroxylgruppe bei den Adsorptions-Erscheinungen zuzukommen scheint.

Die Vorgänge bei der Adsorption an oberflächen-reichen Hydroxyden bedürfen also noch eines weiteren Studiums, vor allem auch unter Bezugnahme auf eine Aufklärung der den rätselhaften Radio-kolloiden zugrunde liegenden Ursachen.

Es wurde weiter oben*) angeführt, daß wir bei unseren Versuchen bisher von einer Verwendung der radioaktiven Wismut-Isotope und des Poloniums abgesehen haben. Der Grund liegt in dem undefinierten elektrischen und chemischen Verhalten dieser Substanzen. Sowohl das Wismut als das Polonium gehen nach den Untersuchungen von Paneth u. a. besonders leicht in den „kolloiden“ Zustand über, sie sind durch große hydrolytische Spaltbarkeit ausgezeichnet. Außerdem aber sind sowohl das Wismut als auch das Polonium sog. Zwitter-Elemente²¹⁾, die, abgesehen von der ebenfalls möglichen Bildung komplexer Ionen, sowohl positive wie negative einfache Ionen zu bilden vermögen. Die Verhältnisse liegen hier also derart kompliziert, daß man Voraussagen über das Verhalten dieser Stoffe bei Anwesenheit oberflächen-reicher Niederschläge nur unter besonders klar liegenden Bedingungen machen kann. Im übrigen müssen rein experimentelle Versuchsreihen entscheiden; beim Polonium sind solche in den letzten Jahren vor allem in dem Curieschen Laboratorium unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt worden²²⁾.

Im Falle grob-krystallisierender Niederschläge liegen die Verhältnisse dagegen sicher so, wie im Teil I dieser Mitteilung dargelegt: auch Polonium und Wismut werden nur dann gefällt, wenn sie in das Gitter des krystallisierenden Niederschlages eingebaut werden.

Es ist klar, daß die im Obigen ausgesprochenen Gesetzmäßigkeiten nicht auf das Gebiet der radioaktiven Stoffe beschränkt sind, sondern allgemeine Gültigkeit haben sollten. In der Tat finden sich in der Literatur viele Beobachtungen, die mit den obigen Anschauungen durchaus übereinstimmen, teilweise auch in derselben Weise erklärt werden.

Die bekannte Erscheinung, daß Bariumsulfat, mit einem Überschuß von Schwefelsäure aus eisen-haltiger Lösung gefällt, immer Eisen „mitreißt“, rührt von der unter den genannten Bedingungen negativen Ladung des BaSO_4 her. Wird umgekehrt BaSO_4 mit einem Überschuß von Ba gefällt, so wird viel weniger oder kein Eisen mitgerissen. Stellt man sich das BaSO_4 in besonders oberflächen-reicher Form durch Ausfällen aus alkohol. Lösung her, dann läßt sich der Einfluß der Ladung auf den Betrag der Adsorption des Eisens in einfachster Weise als Demonstrationsversuch sichtbar machen.

Hierher gehören auch Arbeiten von Michaelis und Dokan²³⁾, die den Einfluß von Kationen und Anionen auf die Ladung von BaSO_4 und anderen Salzen und deren damit zusammenhängende Adsorptionsfähigkeit studiert haben. Mit ähnlichen Fragen beschäftigt sich Mukherjee²⁴⁾ in einer ausführlichen Untersuchung über die Natur hydrolytischer Adsorptionsvorgänge und kommt bezüglich der Aufladung von BaSO_4 zu Resultaten, die den obigen durchaus entsprechen.

*) S. 2016. ²¹⁾ F. Paneth, Z. El. Ch. **31**, 572 [1925].

²²⁾ M. J. Escher-Desrivières, C. r. **179**, 158 [1924]; J. H. Brennan, C. r. **179**, 161 [1924].

²³⁾ L. Michaelis und M. Dokan, Kolloid-Ztschr. **37**, 67 [1925].

²⁴⁾ J. N. Mukherjee, Quaterly Journ. Ind. Chem. Soc. **2**, 191 [1925].

In einer systematischen Prüfung der Reaktionen zwischen Ferrisulfat und Alkali findet A. Krause²⁵⁾ unter anderen Ergebnissen, daß die entstehenden Niederschläge um so weniger SO_4 -Ionen enthalten, je höher bei der Fällung die Hydroxyl-ionen-Konzentration gewählt wird. Der durch Alkali negativ aufgeladene Niederschlag hat kein Interesse an der Aufnahme weiterer negativer Gruppen.

Man sieht aus diesen Beispielen, daß die bei den Radio-elementen besonders einfach zu prüfenden Gesetzmäßigkeiten bei der Fällung kleiner Substanzmengen auch für Fragen der allgemeinen Chemie mit Vorteil herangezogen werden können. Es bedarf aber naturgemäß noch eines größeren Versuchsmaterials, um zu erkennen, ob die beiden, oben formulierten Fällungs- und Adsorptionssätze wirklich Anspruch auf allgemeine Gültigkeit machen können, und ob nicht noch Faktoren wirksam sind, die ihre Anwendbarkeit in der einen oder an deren Richtung einschränken.

Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, August 1926.

315. F. Raschig und W. Prahl: Über das angebliche Oxy-methan-sulfonsaure Kalium von Max Müller.

(Eingegangen am 16. August 1926.)

Vor kurzem¹⁾ haben wir dargetan, daß die vermeintlichen oxy-methan-sulfonsauren Salze von Glimm, sowie von Reinking, Dehnel und Labhardt die isomeren methylschwefelsauren Salze waren, und daß demnach ihr Dasein der Auffassung des Formaldehyd-Bisulfits als oxy-methan-sulfonsaures Salz nicht im Wege steht. Was aber der erste Entdecker der angeblichen Oxy-methan-sulfonsäure, Max Müller, im Jahre 1873 in der Hand gehabt hat, ließ sich nicht feststellen, da sein Originalpräparat uns damals noch nicht zugänglich war.

Nun ist uns vor kurzem durch Hrn. Prof. Wienhaus dieses Originalpräparat zugestellt worden, das sich in der Privatsammlung von Hrn. Geh. Rat Wallach befunden hatte. Es bestand aus mehreren gut ausgebildeten Krystallen im Gesamtgewicht von etwa 2 g, deren einer fast 1 cm im Quadrat maß. Sie befanden sich in einem wohlverschlossenen Präparaten-Gläschen, das zwei Schilder trug. Das eine, mit dem gedruckten Namen M. Müller zeigte nur noch völlig unleserliche Spuren einer Bleistift-Schrift, das zweite, mit dem gedruckten Namen H. Wienhaus lautete: $\text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_2\text{O}$? [Bariumsals (?) der] Oxy-methan-sulfosäure von Max Müller (Bonn) (s. Ber. 6, 1031 [1873]). Im Jahre 1920 von Geheimrat Wallach erhalten.

Der größte dieser Krystalle wurde zur krystallographischen Untersuchung aufgehoben, zur chemischen Untersuchung wurden nur die kleineren herangezogen. Es stellte sich sogleich heraus, daß nicht ein Barium-, sondern ein Kaliumsalz vorlag, ein Irrtum, der augenscheinlich beim Abschreiben der verwischten Aufschrift entstanden ist. Der Kalium-Gehalt lag aber dem für oxy-methan-sulfonsaures $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{K}$ bzw. methylschwefelsaures Kalium $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{K}$ berechneten sehr nahe.

0.0916, 0.0838 g Subst.: 0.0533, 0.0493 g K_2SO_4 .

$\text{CH}_3\text{O}_3\text{SK}$. Ber. K 26.03. Gef. K 26.11, 26.40.

²⁵⁾ A. Krause, Z. a. Ch. 148, 265 [1925].

¹⁾ B. 59, 859 [1926]; A. 448, 280.