

235. Über die Mitfällung von Radium mit Bariumsulfat

von H. Jucker und W. D. Treadwell.

(20. IX. 54.)

Auch aus hochverdünnten Lösungen wird Radium bei geeigneten Bedingungen durch Bariumsulfat quantitativ mitgefällt, und zwar noch bei Konzentrationen der Lösung, bei denen reines Radiumsulfat vollkommen löslich wäre. Dieser Effekt lässt sich auch zur Spurenbestimmung von Radium ausnützen. (Löslichkeit von Bariumsulfat: 10^{-6} Mole/Liter, von Radiumsulfat $0,6 \cdot 10^{-7}$ Mole/Liter.)¹⁾

Im folgenden soll über einige Versuche zur Abklärung der Kinetik der Mitfällung berichtet werden. *O. Hahn*²⁾ und *E. Jacobi*³⁾ unterscheiden oberflächenreiche und oberflächenarme Fällung sowie Adsorption an präformierten Niederschlägen. *Kolthoff & Rosenblum*⁴⁾ haben den homogenen Austausch an Bleisulfat unter Verwendung von ThB als Markiersubstanz sehr eingehend beschrieben. Die Alterung der Niederschläge zeigte hierbei einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorption.

Bei langsamer Kristallisation (Züchtung von Kristallen), dem extremsten Fall der oberflächenarmen Fällung, bildet das Radium mit dem Bariumsulfat homogene Mischkristalle. Für ein Gemisch von Radiumsulfat mit Bariumsulfat 1:1 beträgt die Gitterdeformation nur 0,25%. Somit fällt sie für die auftretenden Mischungen von 1:1000 bis 1:10⁶, in deren Bereich die folgenden Versuche ausgeführt worden sind, nicht in Betracht.

Bei der oberflächenreichen Fällung, der eigentlichen Ausfällung eines Niederschlages, tritt sowohl Mischkristallbildung wie Adsorption auf. Die beiden Vorgänge überlagern sich, oft werden die betreffenden Ionen primär adsorbiert und dann ins Gitter eingebaut. Die so entstandenen Mischkristalle unterscheiden sich nicht von den langsam gezüchteten Kristallen.

An präformierten Niederschlägen von BaSO₄ tritt Adsorption auf. Im weiteren Verlauf zeigt sich aber, dass die adsorbierten Ionen mit den untern Schichten nachträglich austauschen. Dieser Austausch bewirkt auch einen Einbau von Radiumionen in glatte Kristalloberflächen. Die folgenden Versuche sollen diese Einteilung überprüfen und ergänzen.

¹⁾ Die radiometrische Radiumbestimmung auf Grund der Mitfällung ist Gegenstand einer weiteren Mitteilung.

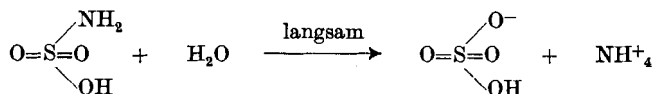
²⁾ *O. Hahn & L. Imre*, Z. physik. Ch. **144**, 161 (1929); *O. Hahn*, Z. El. Ch. **38**, 552 (1932).

³⁾ *E. Jacobi*, Helv. **31**, 2124 (1948).

⁴⁾ *I. M. Kolthoff & Ch. Rosenblum*, Am. Soc. **56**, 1264, 1658 (1934); **57**, 597, 2573 (1935); **58**, 116 (1936).

1. Oberflächenarme Fällung.

Durch langsames Eintropfen von Bariumchloridlösung in die schwefelsaure, Radiumchlorid enthaltende Lösung können grosse, bis 2 mm lange Sulfatkristalle erhalten werden. Besonders schöne Kristalle bilden sich, wenn die Konzentration der Schwefelsäure langsam und kontinuierlich erhöht wird. Dies gelingt am besten durch die Hydrolyse der Sulfaminsäure in Wasser:



Zur Prüfung der Verteilung des aufgenommenen Radiums wurden die trockenen, gewaschenen Kristalle mit einem scharfen Messer gespalten und mit den Spaltflächen auf die Emulsionseite einer Photoplatte gelegt. Die Belichtungszeit beträgt für Ilford-UV-Platten 2 Std. Entwickelt wurde nach der normalen Vorschrift für Ilford-Spektralplatten. Die regelmässige Schwärzung zeigte, dass das Radium gleichmässig im ganzen Kristall verteilt war.

Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Mitfällung von der ausgefällten Menge Bariumsulfat untersucht.

Es wurde eine konstante Radiummenge in die Schwefelsäure gegeben, die Lösung auf pH = 3 gepuffert und in der Siedehitze die dosierte Menge Bariumchlorid zugetropft. Fig. 1 zeigt die Stosszahl der erhaltenen Niederschläge in Funktion der ausgefällten Menge Bariumsulfat bei konstantem Radiumgehalt der Lösung. Die Stosszahl erweist sich im gewählten Bereich der Radiumkonzentration proportional¹⁾.

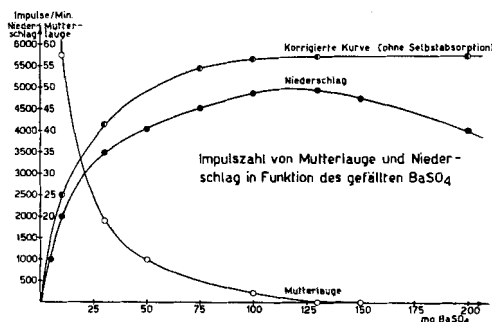


Fig. 1.

Die obere Kurve zeigt den Verlauf des mitgefällten Radiums bei berücksichtigter Selbstabsorption. Zur Kontrolle sind noch die Aktivitäten der Mutterlaugen aufgetragen. (Die Mutterlaugen wurden nach der Filtration eingedampft und im Gefäss unter das Zählrohr gebracht.)

Das Maximum der Funktion liegt bei derjenigen Bariumkonzentration, bei welcher alles Radium mitgefällt wird, nachher sinkt der Selbstabsorption wegen die Aktivität. Dieselbe Menge Radium ist in mehr Bariumsulfat verteilt.

In Fig. 2 ist dieselbe Funktion für verschiedene Radiumgehalte dargestellt. Die Maxima der Aktivität liegen genau untereinander;

¹⁾ Siehe eine folgende Mitteilung über Radiumbestimmung.

eine bestimmte Konzentration an Bariumionen genügt also, um alles Radium mitzufällen. Diese Tatsache stützt die Annahme der Mischkristallbildung.

Die durch die Mischkristallbildung verursachte Abnahme der freien Energie des Systems ist, wie durch eine Überschlagsrechnung leicht gezeigt werden kann, so beträchtlich, dass das Radiumion vom entstehenden Bariumsulfat noch aus Lösungen praktisch vollständig extrahiert werden kann, in welchen das Löslichkeitsprodukt des Radiumsulfats bei weitem nicht mehr erreicht wird.

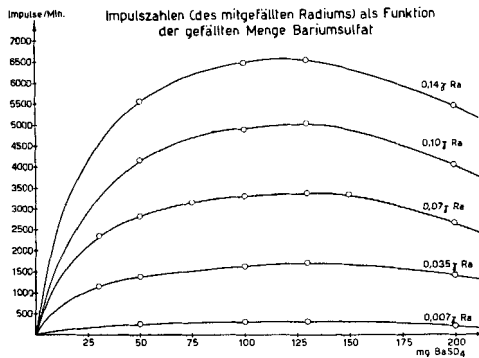


Fig. 2.

Variation des pH, Kristallgrösse. Die Kristallgrösse ändert sich mit dem pH. Der gefundene Einfluss der Acidität ist in Fig. 3 dargestellt. Bei langsamer Fällung verläuft der Grad der Mitfällung des Radiums ungefähr parallel mit der Grösse der entstehenden Bariumsulfatkristalle. Je mehr Wachstumsfläche zur Verfügung steht, um so besser bauen sich die Radiumionen ins Gitter ein.

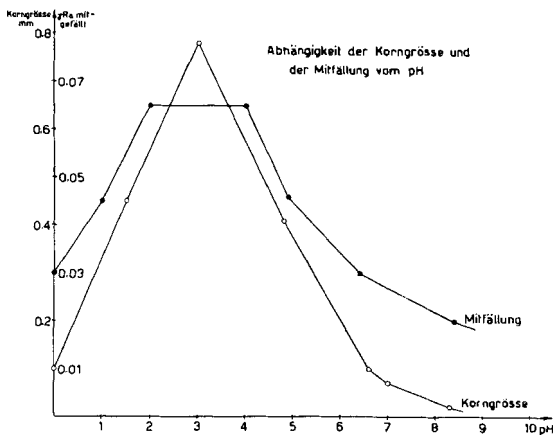


Fig. 3.

*F. Paneth*¹⁾ hat schon vor längerer Zeit einen analogen Zusammenhang beschrieben.

Durch die Variation des pH kann, neben der Änderung der SO_4^{--} -Konzentration, die Oberflächenladung des Niederschlages geändert werden. Optimale Fällungsbedingungen herrschen, wenn die Fällung und das einzubauende Ion entgegengesetzt geladen sind.

2. Oberflächenreiche Fällung.

Eine oberflächenreiche Fällung lässt sich am besten durch Simultanfällung realisieren²⁾. Schwefelsäure und Bariumchlorid werden in äquimolaren Mengen genau synchron in die heisse, Radium- und allfällige Puffersubstanzen enthaltende Lösung getropft. Auch hier fällt das Radium quantitativ mit, höchstens 1% weniger als beim langsamen Einbau.

Um die Raschheit des Einbaus zu kontrollieren, wurde nach vollständiger Fällung verschieden lange digeriert, dann filtriert und die Aktivität der Niederschläge gemessen. Die erhaltene Funktion ist in Fig. 4 dargestellt. Wie man sieht, ist schon nach wenigen Sekunden alles Radium eingebaut.

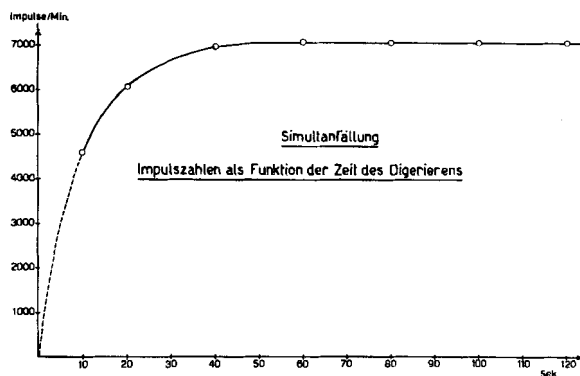


Fig. 4.

3. Adsorptive Fällung und Austausch an präformierten Niederschlägen.

Radium wird von frischgefälltem und von gealtertem Bariumsulfat adsorbiert. In dem ersten Stadium ist das Radium noch durch Auswaschen entfernbar, nachher tauscht es mit den untern Schichten aus und wird fest ins Gitter eingebaut.

Fig. 5 zeigt den Verlauf der Adsorption von Radium an frischgefälltem BaSO_4 -Niederschlag in Funktion der Zeit (konstante Temperatur 20°). Nach 2 Min. war praktisch alles in der Lösung enthaltene Radium adsorbiert.

¹⁾ *F. Paneth*, J. d. Radioaktivität und Elektronik 11, 451 (1914).

²⁾ Siehe z. B. *Verena Keller*, Diss. ETH., Zürich 1952.

Variation der Temperatur: Um den zeitlichen Verlauf des Verteilungsgleichgewichtes zu verfolgen, wurden in einem Thermostaten bei genau gleichen Bedingungen wie oben dieselben Isothermen noch bei 40° und 60° aufgenommen. Die in Fig. 6 dargestellten Isothermen dürfen jedoch nicht ohne weiteres verglichen werden, da die Temperatur das Adsorbens entscheidend beeinflusst (durch Veränderung von Oberflächenbeschaffenheit und Korngrösse). Um diese störenden Faktoren möglichst zu verkleinern,

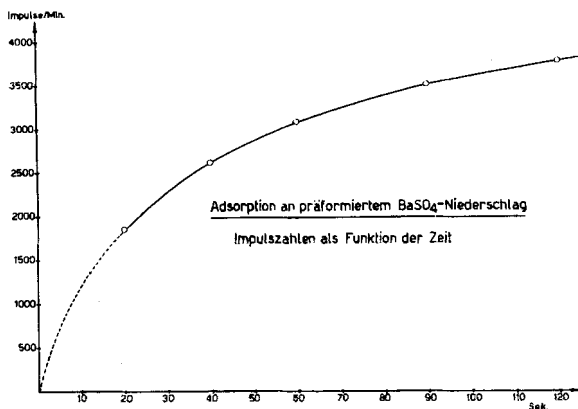


Fig. 5.

erfolgte die Fällung des Bariumsulfats immer in der Siedehitze, und erst nachher wurde die Lösung auf die gewünschte Temperatur abgekühlt und in den Thermostaten gebracht. Die Verschiebung der Kurven zeigt auf jeden Fall, dass es sich in dieser ersten Phase um reine Oberflächenadsorption handelt.

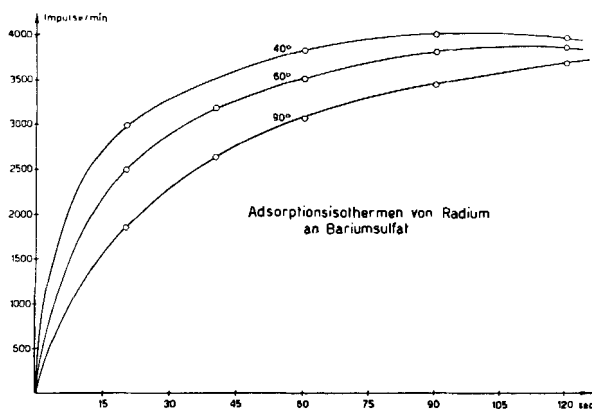


Fig. 6.

Desorption und Auswaschen: Um den Übergang von der Adsorption zur stärkeren Bindung (Austausch) zu finden, wurden wie oben präparierte Sulfatniederschläge in Minutenintervallen mit je 20 cm³ heissem Wasser gewaschen und der Radiumgehalt des Waschwassers bestimmt. Fig. 7 zeigt den Radiumgehalt der Auswaschfraktionen in Funktion der Zeit. Nach ca. 6 Min. war das Radium so stark gebunden, dass es mit heissem Wasser nicht mehr wegwaschen werden konnte.

Untersuchungen an grossen Kristallen: Grosse Bariumsulfatkristalle (nach der Sulfaminsäure-Methode gezüchtet) wurden in radiumhaltige Lösungen gegeben. Trotz der ungünstigen Oberflächenverhältnisse adsorbierten sie sehr rasch alles Radium. Eine

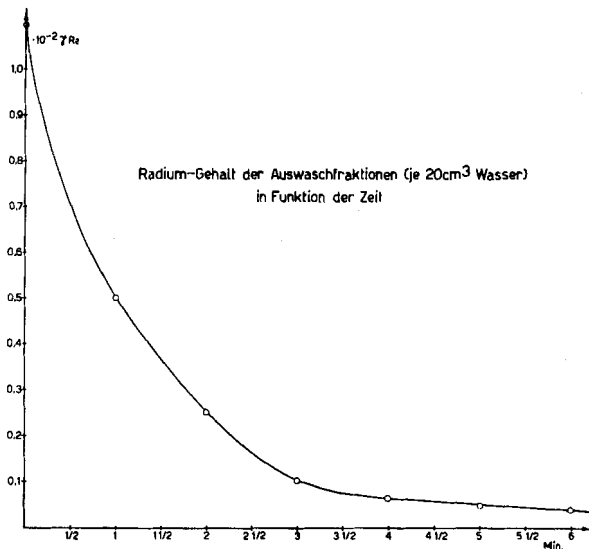


Fig. 7.

Lösung von 100 cm³, die 200 γ Radium enthielt, wurde mit 2 g Bariumsulfatkriställchen geschüttelt und der Radiumgehalt der Lösung verfolgt. Die folgende Tabelle zeigt den beobachteten Rückgang des Radiumgehaltes mit der Zeit.

Minuten	0	10	20	30	60	90	120
Gehalt Ra i.d.Lsg. γ	200	150	109	71	28	20	17

Bei diesen Adsorptionsversuchen handelte es sich lediglich um eine Auslösung der Ausfällung von Radiumsulfat, da auch noch bei der kleinsten Konzentration (17 γ Ra/100 cm³ = 0,75 · 10⁻⁷-m) und SO₄^{''}, von der gesättigten Lösung des Bariumsulfats ((SO₄)^{''} = 1 · 10⁻⁷-m), das Löslichkeitsprodukt des Radiumsulfats (Lp = 0,36 · 10⁻¹⁴) noch nicht unterschritten war.

Ein grösseres Kriställchen wurde zerspalten und mit den Schnittflächen auf eine Photoplatte gebracht (Ilford-UV-Platte, Belichtungszeit 3 Std.). Die Schwärzung am Rande und der Schattenwurf an den Ecken zeigen, dass die *Oberfläche*, im Gegensatz zu den Mischkristallen, mit Radium überzogen ist.

4. Auflösung der Kristalle in starker Schwefelsäure.

Bariumsulfat löst sich in starker Schwefelsäure unter Bildung von Hydrogensulfat. Grosse Mischkristalle wurden nun in 90-proz. Schwefelsäure etwa zur Hälfte aufgelöst und gewaschen. Die Kristalle wurden in der oben beschriebenen Weise gespalten und auf Photoplatten gelegt. Es zeigte sich, dass in der *Oberfläche* eine An-

reicherung von Radium stattgefunden hatte. Das Radium tauscht also bei der Auflösung fortwährend in tiefere Schichten aus. Die Aktivitäten der Schwefelsäure und des Waschwassers entsprachen auch nicht dem zu erwartenden Radiumgehalt der aufgelösten Kristalle, wie folgendes Beispiel zeigt:

Anfangsgewicht der Mischkristalle: 1,0 g Ra-Gehalt: 200 γ
 Endgewicht der Mischkristalle: 0,640 g
 Somit aufgelöst 0,36 g BaSO₄, die ca. 60 γ Ra enthalten sollten.
 In Säure und Waschwasser sind aber nur 19 γ Ra gefunden worden.

Der beobachtete Gehalt von Niederschlägen an Radium und an Barium nach dem Auswaschen mit Schwefelsäure ist in Fig. 8 als Funktion der Schwefelsäurekonzentration dargestellt. Durch Auflösen von Mischkristallen in Schwefelsäure lässt sich somit eine Anreicherung erzielen.

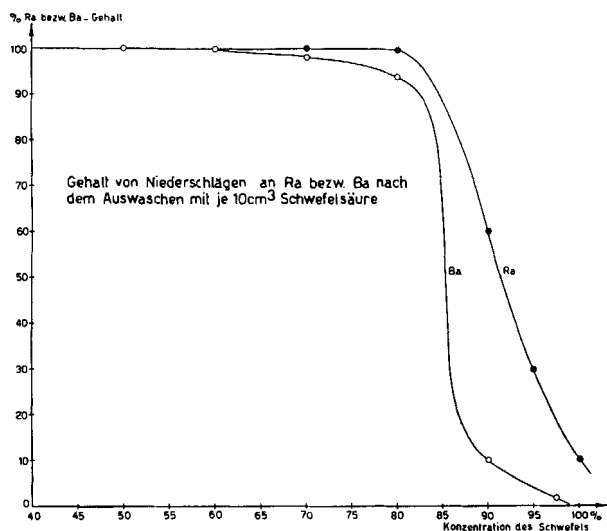


Fig. 8.

Der obige Versuch wurde auch mit Kristallen ausgeführt, die nur eine adsorbierte Schicht von Radium enthielten. Der Verlauf in der Wanderung des Radiums erfolgte in einer analogen Funktion wie in Fig. 8.

5. Mitfällung von Radium mit Strontium und Calcium.

Es schien auch noch von Interesse, das Verhalten von Radium in einer Lösung zu verfolgen, aus welcher Strontium bzw. Calciumsulfat durch Zusammengabe ihrer Ionen gefällt werden. Die Versuchsbedingungen wurden analog zu den vorangegangenen Versuchen mit Barium gewählt.

Die vergleichenden Kurven der Aktivität für Barium-, Strontium- und Calciumsulfat, die erhalten wurden, zeigt Fig. 9. Strontiumsulfat fällt Radium mit, in ganz ähnlicher Weise wie Bariumsulfat, jedoch etwas weniger vollständig. Bei Calciumsulfat bleibt die Mitfällung aus. Die Ausfällung des Gipses erfolgt, während der grösste Teil des Radiums als übersättigte Sulfatlösung $[(Ra^{2+})(SO_4^{2-})] = 4,66 \cdot 10^{-12}$, während das Lp von $RaSO_4$ $0,36 \cdot 10^{-14}$ beträgt] gelöst bleibt.

Auch für Strontiumion wurde die Eigenschaft zur Adsorption an entstehendem Bariumsulfat gering befunden, so dass Barium aus einer wässrigen Lösung, die zugleich kleine Mengen von Strontium enthielt, ohne merkliche Mitführung von Strontium gefällt werden konnte, wie orientierende Versuche gezeigt haben, bei welchen der Strontiumgehalt der Niederschläge flammphotometrisch geprüft worden ist.

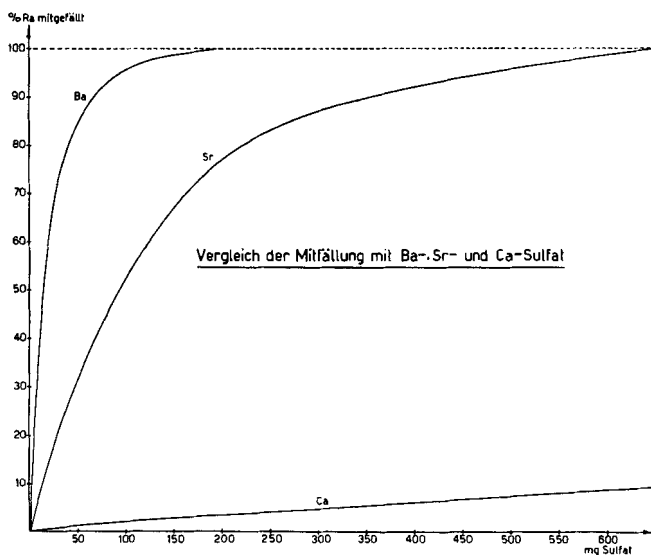


Fig. 9.

Zusammenfassung.

1. Radium wird sowohl bei oberflächenreicher wie oberflächenarmer Fällung von Bariumsulfat quantitativ mitgefällt. Es bilden sich homogene Mischkristalle.

2. An präformierten Niederschlägen von Bariumsulfat wird Radium stark, jedoch in teilweise abwaschbarer Form, adsorbiert. Nach kurzer Zeit wird das Radium jedoch fester ins Gitter eingebaut und ist dann nicht mehr auswaschbar. Die Wanderung des Radiums ins Gitter des Bariumsulfats schreitet langsam fort bis zur Bildung eines homogenen Mischkristalls.

3. An ausfallendem Strontiumsulfat wird Radium in ähnlicher Weise, wenn auch nicht so intensiv wie an BaSO_4 , adsorbiert. An ausfallendem Gips bleibt die Mitfällung aus.

4. Bei der teilweisen Auflösung von Bariumsulfat, welches Spuren von Radiumsulfat gelöst enthält, geht nur das Bariumsulfat in der Form von Hydrogensulfat in Lösung, während das freigelegte Radium praktisch vollständig vom darunter befindlichen Bariumsulfatkristall aufgenommen wird. Auf diese Weise kann eine einfache Anreicherung des aufgenommenen Radiums erreicht werden.

Laboratorium für anorganische Chemie,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

236. Metallionen und Resistenzbildung bei Tbc-Kulturen II¹⁾.

Metallionen und biologische Wirkung, 27. Mitteilung²⁾

von W. Roth, B. Prijs und H. Erlenmeyer.

(25. IX. 54.)

Bei der Einwirkung von Isonicotinsäurehydrazid (INH) auf Tbc-Kulturen zeigte es sich, dass die bei einer Ablesung nach 10 Tagen noch vorhandene starke Aktivität des INH – eine Konzentration von weniger als $m/500\,000$ bewirkt totale Wachstumshemmung – bei der Ablesung nach 21 Tagen stark abgesunken ist. Die total hemmende INH-Grenzkonzentration liegt dann bei über $m/5000$. Für die Deutung dieses Phänomens sind zwei Faktoren zu berücksichtigen, einerseits die Unbeständigkeit des INH in den verwendeten Nährlösungen³⁾ bei der Versuchstemperatur von 37° , und andererseits die Fähigkeit der Tbc-Kulturen, gegen die INH-Wirkung eine Resistenz auszubilden.

Um abzuklären, in welchem Umfang eine echte Resistenzbildung für den bei der 21-Tage-Ablesung gegenüber der 10-Tage-Ablesung festzustellenden Wirkungsverlust verantwortlich ist, haben wir folgende Versuche unternommen.

Zur Ermittlung des durch chemische Zersetzung des INH bei unseren Versuchsbedingungen verursachten Wirkungsverlustes wurden 4 Reihen von je 6 Röhren *Kirchner-Nährlösung* mit INH versetzt, so dass die INH-Konzentration in jeder Reihe von $m/5000$ bis $m/1\,000\,000$ variierte. Nun wurde eine Reihe mit Tbc, Stamm *Vallée*, beimpft und nach 10 Tagen die total hemmende INH-Grenzkonzentration ermittelt; die drei weiteren Reihen wurden dagegen erst nach 4-, 8- bzw. 16tägiger Aufbewahrung bei 37° beimpft⁴⁾. Auf Grund der jeweils nach 10 Tagen Bebrütung erfolgten Ablesung

¹⁾ I: H. Erlenmeyer, S. Fallab, B. Prijs & W. Roth, *Helv.* **37**, 636 (1954).

²⁾ 26. Mitt.: M. Häring, B. Prijs & H. Erlenmeyer, *Helv.* **37**, 1339 (1954).

³⁾ Siehe z. B. R. Bönicke & W. Reif, *Naturwiss.* **40**, 606 (1953).

⁴⁾ Vgl. R. Knox, M. B. King & R. C. Woodroffe, *Lancet* **263**, 854 (1952).