

Rechts und links von der Laufbahn der Alkali-Ionen bleiben die Ca^{++} -Ionen im Papier, weil sie nicht verdrängt werden, bei einer solchen Chromatographie an ihrem Platz, was zeigt, dass das Lösungsmittel allein die Ablösung der Ca^{++} -Ionen nicht verursacht.

Zusammenfassung.

Es wurden mit NH_3 -haltigen Cadmiumacetatlösungen im Papierchromatogramm Aufspaltungen bis zu 3 Flecken (Multipots) erhalten.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

260. Zur Mischadsorption von Radon an Aktivkohle mit verschiedenen Trägergasen

von O. Gübeli und M. Störi.

(31. VIII. 54.)

Die Radiumemanation als Spurengas eignet sich dank ihrer günstigen analytischen Erfassungsgrenze besonders gut zu Untersuchungen auf dem Gebiete der Gasadsorption.

Da die Handhabung des reinen Gases aus technischen Gründen nicht möglich ist, wird man bei der Untersuchung der Adsorptionsverhältnisse stets auch ein Begleitgas – in den meisten Fällen Luft – mitberücksichtigen müssen. Es liegt somit stets der Spezialfall einer Mischgasadsorption vor mit einem inaktiven Gas als Trägergas für das α -strahlende Radon, welches in nachstehenden Messungen mit Partialdrücken zwischen 10^{-12} und 10^{-15} Atmosphären auftritt.

In grundlegenden Arbeiten stellten *A. Becker & K. H. Stehberger* 1929¹⁾ fest, dass ein im Druckgebiete des radioaktiven Gasparters auftretendes Gas bei seiner Adsorption dem *Henry'schen* Verteilungsgesetze gehorche. Erst 1937 wies *W. Siebert*²⁾ auf den Einfluss des Begleitgases hin. Messungen an einem Silicagel bei -80° ergaben, dass der Adsorptionskoeffizient von Radon umgekehrt proportional zu den Siedepunkten der Begleitgase Luft, CO_2 , CH_4 , C_2H_6 und Edelgase sei.

Der Adsorptions- oder Verteilungskoeffizient γ charakterisiert den Gleichgewichtszustand der Radonverteilung im geschlossenen System zwischen Gasraum und Adsorbens. γ ist definiert als

$$\gamma_{\text{Rn}} = \frac{\text{Rn}_{\text{Ads}}/\text{G}_{\text{Ads}}}{\text{Rn}_{\text{Gasph}}/\text{V}_{\text{Gasph}}} = \frac{\text{Rn}_{\text{Ads}}}{\text{Rn}_{\text{Gasph}}} \cdot \frac{1}{\text{G}_{\text{Ads}}} \cdot \text{V}_{\text{Gasph}}$$

Rn_{Ads} = Anzahl adsorbierter Radoneinheiten
 Rn_{Gasph} = Anzahl Radoneinheiten im Gasraum
 G_{Ads} = Gewicht des Adsorbens in g
 V_{Gasph} = Volumen der Gasphase in cm^3

¹⁾ Ann. Phys. (5) **1**, 529 (1929).

²⁾ Z. physikal. Ch. A **180**, 169 (1937).

Der Adsorptionskoeffizient γ_{Rn} ist eine von der Temperatur, dem Druck und dem Begleitgas abhängige Grösse. Ihre Werte für Lindenholzkohle und Silicagel als Adsorbentien in Luft als Begleitgas wurden in einer früheren Arbeit von *O. Gübeli & K. Stammbach*¹⁾ festgestellt.

In nachstehender Untersuchung sind Adsorptionskoeffizienten von Radon an eine Ulmenholzkohle mittlerer Aktivität ermittelt worden. Als Trägergase wurden Luft, Stickstoff, Kohlendioxyd und Wasserstoff bei Atmosphärendruck verwendet.

Die Herstellung der Ulmenholzkohle in Form von Stäbchen von 5 mm Länge und 1 mm² im Querschnitt erfolgte nach Erfahrungen im hiesigen Institute von *K. Hitz*²⁾ und *W. Frech*³⁾ in drei Arbeitsgängen: Vorerst erfolgte eine Vortrocknung des Materials bei 300° am Wasserstrahlvakuum, dann eine Verkokung bei 600° im Kohlendioxydstrom und eine Wasserstoffaktivierung bei 700°. Das auf diese Weise hergestellte Adsorbens wies, wie *W. Frech* zeigte, konstante Adsorptionseigenschaften auf. Kapillarkondensation trat oberhalb 0° nicht auf.

Vor jedem Versuche wurde die eingewogene Probe im Adsorptionsgefäss bei 500° ± 10° 60 Min. entgast.

Zur Ermittlung der Adsorptionskoeffizienten und -Isothermen ist das in unserm Institut entwickelte Zirkulationsverfahren am besten geeignet.

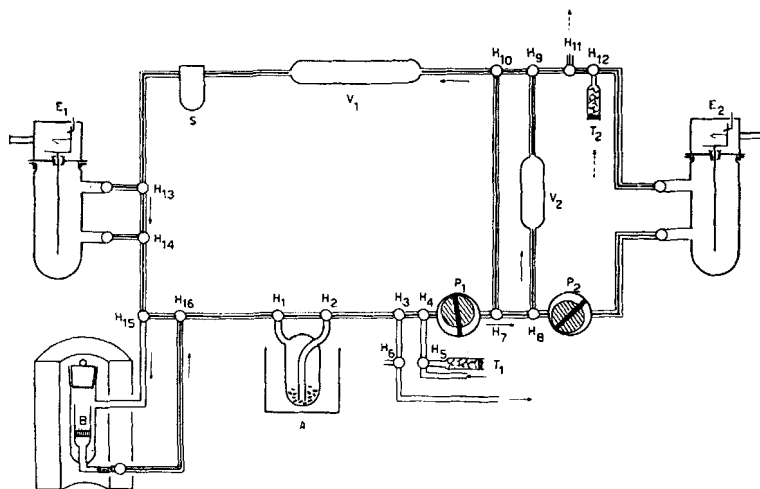


Fig. 1.

Apparatur zur Aufnahme von Radonisothenen.

- | | | | |
|---|------------------------|---|-----------------|
| A | Adsorptionsgefäss | S | Strömungsmesser |
| B | Radonquelle | T | Trockenrohre |
| E | Ionisationsmesskammern | V | Vorratsgefässe |
| P | Umwälzpumpen | | |

Die Apparatur (Fig. 1) wurde im wesentlichen aus zwei selbständig arbeitenden Kreislaufsystemen aufgebaut. Jeder Gasumlauf wird völlig unabhängig vom andern durch

¹⁾ Helv. **34**, 1257 (1951).

²⁾ Dissertation ETH., Zürich 1950.

³⁾ Dissertation ETH., Zürich 1952.

eine Membranumwälzpumpe betätigt. In das eine System, welches zuerst mit dem gewünschten Trägergas beschickt wird, kann aus einem Radiumpräparat nach Belieben Emanation eingeführt werden. Zur Messung der Anfangsaktivität (= Radongehalt der Gasphase vor der Adsorption) wird ein aliquotes Volumen des radonhaltigen Trägergases vom System abgegrenzt und im zweiten Kreislauf durch eine Ionisationskammer umgewälzt und gemessen. Der verbleibende Hauptgasvorrat wird gleichzeitig durch das Adsorptionsgefäss über die feste Phase umgewälzt. Ein Thermostat regelt die Adsorptionstemperatur der Kohle in einem Übertragungsbade. Experimentell wurde eine Umwälzzeit von 2 Std. bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4–5 ml/sec. für die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes als genügend befunden. Nach Abschalten des Adsorbens vom Kreislauf kann die Messung der Endkonzentration der Gasphase nach Zirkulation über ein zweites Messinstrument erfolgen.

Aus den beiden Aktivitätsmessungen der Gasphase vor und nach der Adsorption lässt sich der Verteilungskoeffizient γ_{Rn} folgendermassen berechnen:

Die zur Zirkulation durch das Adsorbens gelangende Anfangsmenge Rn_{tot} in MS (Millistat-Einheiten) ergibt sich zu

$$\text{Rn}_{\text{tot}} = \bar{U}(h)_{\text{E}_2} \cdot \frac{\text{MS}}{\bar{u}(h)_{\text{E}_2}} \cdot f_2;$$

dabei ist:

$\bar{U}(h)_{\text{E}_2}$ die in der Ionisationskammer E_2 gemessene Aktivität in Volt/Stunde,

$\frac{\text{MS}}{\bar{u}(h)_{\text{E}_2}}$ Empfindlichkeit des Messinstrumentes E_2 , ausgedrückt in MS pro Volt/Stunde
Spannungsabfall,

f_2 ein dimensionsloser Volumenfaktor.

Die in der Gasphase verbleibende Restaktivität Rn_{End} gelangt in der Messkammer E_1 zur Bestimmung und beträgt:

$$\text{Rn}_{\text{End}} = \bar{U}(h)_{\text{E}_1} \cdot \frac{\text{MS}}{\bar{u}(h)_{\text{E}_1}} \cdot f_1$$

Die Grössen $\bar{U}(h)_{\text{E}_1}$ und $\text{MS}/\bar{u}(h)_{\text{E}_1}$ haben dieselbe Bedeutung; f_1 ist wiederum ein dimensionsloser Umrechnungsfaktor auf die Radonmenge der Gasphase, welche mit derjenigen des Adsorbens im Gleichgewichte steht.

Die adsorbierte Radonmenge Rn_{Ads} ergibt sich als Differenz aus Rn_{tot} und Rn_{End} unter Anbringung einer Korrektur Rn' für den während der Umwälzdauer zerfallenen Anteil an Emanation.

$$\text{Rn}_{\text{Ads}} = \text{Rn}_{\text{tot}} - (\text{Rn}' + \text{Rn}_{\text{End}}); \quad \text{Rn}_{\text{tot}} - \text{Rn}' = \text{Rn}(\text{tot})_{\text{korr.}}$$

Schliesslich erhält man für den Adsorptionskoeffizienten

$$\gamma_{\text{Rn}} = \left(\frac{\text{Rn}(\text{tot})_{\text{korr}}}{\text{Rn}_{\text{End}}} - 1 \right) \cdot \frac{V_{\text{Gasph}}}{G_{\text{Ads}}}$$

Die Adsorptions-Isothermen.

In ihrer graphischen Darstellung verlaufen die Radonisoothermen im untersuchten Partialdruckgebiete zwischen 10^{-12} und 10^{-15} Atmosphären als Gerade durch den Koordinatenursprung (Fig. 2–5). Die Steigung der Isothermen ist für ein Adsorbens und eine bestimmte Temperatur abhängig vom verwendeten Trägergas.

Die durch das Experiment ermittelten Millistatwerte werden nach Umrechnung auf die üblichen Einheiten in die vereinfachte *Freundlich*'sche Isothermengleichung

$$V_{\text{G}=1} = \gamma \cdot p$$

eingesetzt und man erhält als Isothermengleichung:

$$\frac{Rn_{Ads}}{G} \cdot 2,39 \cdot 10^{-13} = \gamma \cdot \frac{Rn_{Gasph}}{V_{Gasph}} \cdot 1,07 \cdot 10^{-17} \cdot RT;$$

hierbei bedeuten:

$$\frac{Rn_{Ads}}{G} \cdot 2,39 \cdot 10^{-13} = \text{Adsorbierte Menge in cm}^3/\text{g bei Normalbedingungen};$$

$$\gamma = \text{Adsorptionskoeffizient [cm} \cdot \text{g}^{-1}\text{]};$$

$$\frac{Rn_{Gasph}}{V_{Gasph}} \cdot 1,07 \cdot 10^{-17} \cdot R \cdot T = \text{Radon-Partialdruck in Atm (R = 82,07; V in cm}^3\text{)}.$$

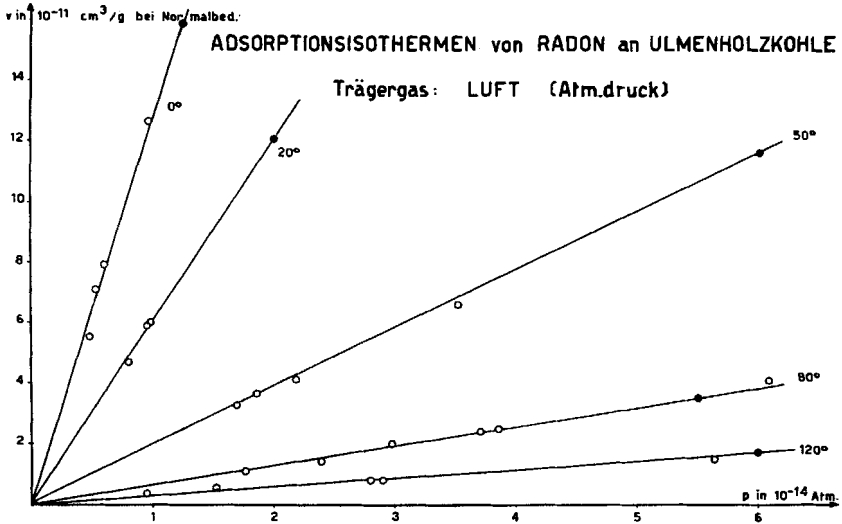


Fig. 2.

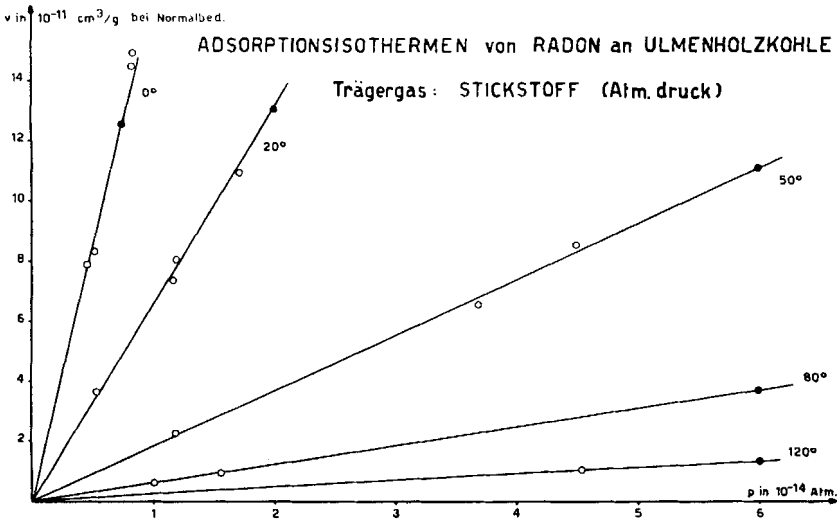


Fig. 3.

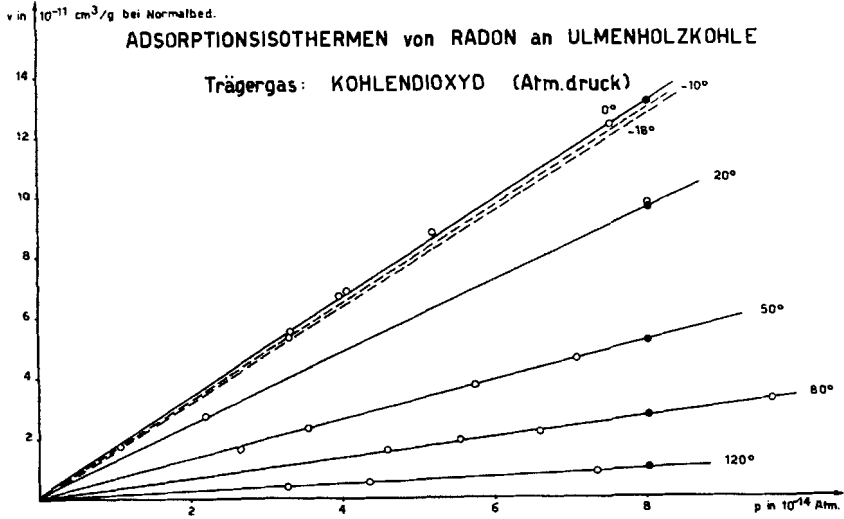


Fig. 4.

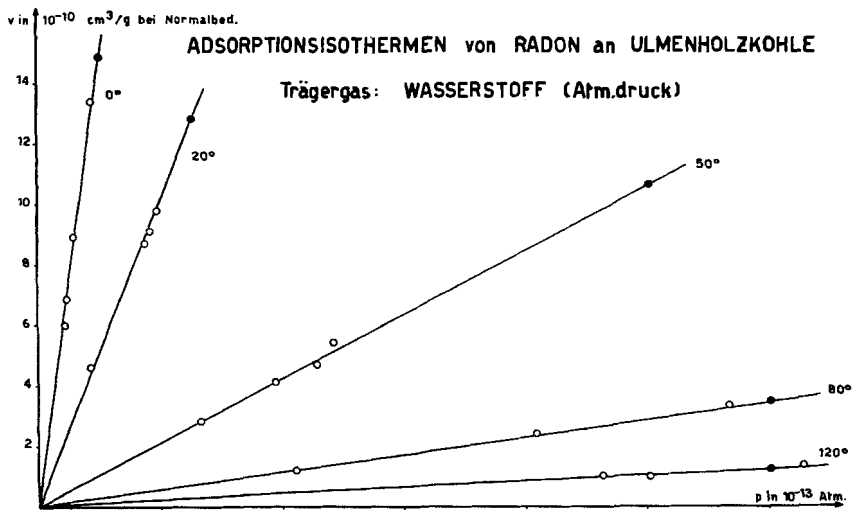


Fig. 5.

Mittlere Adsorptionskoeffizienten $\bar{\gamma}_{Rn}$ in cm³·g⁻¹ für Ulmenholzkohle, Trärgase bei Atmosphärendruck.

Ads.-Temp.	Trärgase			
	Wasserstoff	Stickstoff	Luft	Kohlendioxyd
-18°	—	—	—	1585
-10°	—	—	—	1608
0	29555	16854	12685	1634
20	10976	7084	6422	1282
50	2507	2189	2268	754
80	735	800	811	431
120	290	249	392	165

Adsorptionsisosteren und isostere, molare Adsorptionswärmen.

Die rechnerische Ermittlung der isosteren, molaren Adsorptionswärmen erfolgt nach der bekannten Beziehung

$$\Delta H = -R \frac{1np_1 - 1np_2}{1/T_1 - 1/T_2} = -R \cdot 2,31 \cdot \frac{\log p_1 - \log p_2}{1/T_1 - 1/T_2}$$

R = Gaskonstante in cal/Grad und Mol

H = Adsorptionswärme

T = abs. Temperatur

Der log p in Funktion von 1/T bei konstanter Oberflächenbelegung graphisch aufgetragen, ergibt den Verlauf der Isosteren (Fig. 6). Ihre Neigung in jedem Punkte ist ein Mass für die zugehörige Adsorptionswärme.

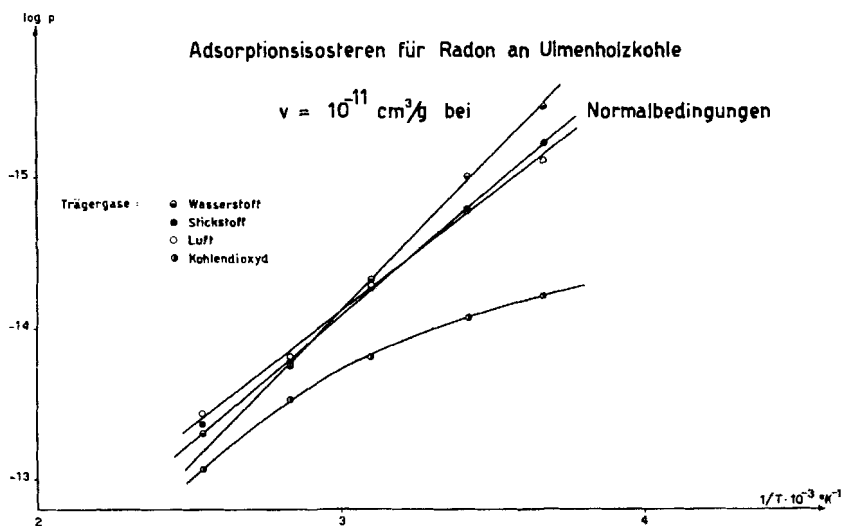


Fig. 6.

Isostere Adsorptionswärmen für Radon an Ulmenholzkohle.
($v_{G=1} = 10^{-11} \text{ cm}^3$ bei Normalbedingungen).

Begleitgas Ads. 1/T Temp. 10^{-3} $^{\circ}\text{C } ^{\circ}\text{K}^{-1}$	H_2		N_2		Luft		CO_2	
	$-\log p$	$\overline{\Delta H}$ cal/Mol	$-\log p$	$\overline{\Delta H}$ cal/Mol	$-\log p$	$\overline{\Delta H}$ cal/Mol	$-\log p$	$\overline{\Delta H}$ cal/Mol
0	3,66	15,47	15,22		15,10		14,21	
20	3,41	15,01	14,79	7817	14,78	7167	14,08	2510
50	3,10	14,33	14,27		14,28		13,80	3940
80	2,83	13,76	13,79	6860	13,80	5820	13,52	4910
120	2,54	13,30	13,36		13,44		13,06	7310

Im Temperaturbereiche 0–80° verlaufen die Radon-Adsorptionsisothermen nahezu geradlinig. Mit höherer Temperatur ist ein stärkeres Absinken der Adsorptionswärmen festzustellen.

In Gegenwart des Trägergases Kohlendioxyd nimmt ΔH mit zunehmender Temperatur gleichmässig zu.

Zusammenfassung.

Es wurde die Radonadsorption an Holzkohle bezüglich ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Trägergasen untersucht.

Für Radon, mit den Begleitgasen Luft, Stickstoff, Kohlendioxyd und Wasserstoff sind aus den experimentell ermittelten Adsorptionsdaten die isothermen Adsorptionswärmen rechnerisch ermittelt worden.

Laboratorium für anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

261. Studien über Konstitution und Wirkung von relativ apolaren, lipöidaffinen Kontaktinsektiziden.

3. Mitteilung.

Cyclopropanderivate

von V. Biro, W. Voegtli und Paul Läger.

(27. IX. 54.)

In der ersten Mitteilung¹⁾²⁾ über lipöidaffine, relativ apolare Kontaktgifte hat der eine von uns (*P. L.*) die Arbeitshypothese aufgestellt, dass für 2,2-Di-(*p*-chlorphenyl)-1,1,1-trichloräthan (DDT) als Modellschubstanz das kondensierte Chlorbenzolssystem (*p*,*p'*-Dichlor-diphenylmethan) als Giftkomponente wirke und die daran angehängte Trichlormethylgruppe, als Restgruppe des Chloroforms, die Löslichkeit in den Nervenlipoiden vermittele, oder anders ausgedrückt, der ganzen Molekel eine erhöhte Lipöidaffinität zu eigen mache. Es wurde nämlich nicht unterlassen zu sagen¹⁾ (*p.* 924), dass auch die ankondensierten Chlorbenzolreste an sich schon eine gewisse Lipöidlöslichkeit besitzen. In der gleichen Arbeit wurden als wirksame Stoffe dieser Gruppe auch das 2,2-Di(*p*-methoxyphenyl)-1,1,1-trichloräthan („Methoxychlor“), das 2,2-Di-(*p*-tolyl)-1,1,1-trichloräthan, sowie das 2,2-

¹⁾ Erste Mitteilung: *P. Läger, H. Martin & P. Müller, Helv.* **27**, 924 (1944).

²⁾ Zweite Mitteilung: *P. Läger, R. Pulver, C. Montigel, R. Wiesmann & H. Wild, Mechanism of intoxication of DDT Insecticides in insects and warm-blooded animals. July 31, 1945. Washington, D.C. Published by Geigy Company, Inc., New York 1946.*