

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

LXXIV.

Über Adsorbierung und Fällung der Radioelemente

von

Fritz Paneth.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1914.)

1. Bei der Erforschung der chemischen Natur der Radioelemente, die zunächst nur durch die Art ihrer Strahlung und Größe ihrer Zerfallskonstanten charakterisiert waren, wurde meist in der Weise vorgegangen, daß in der aktiven Lösung verschiedene bekannte Elemente gefällt wurden; fiel das betreffende Radioelement mit dem Niederschlag aus, so betrachtete man das als einen Beweis dafür, daß das Radioelement und das gefällte Element ähnliche chemische Eigenschaften besäßen. Ein solcher Schluß ist gerechtfertigt, wenn beide Elemente annähernd in gleicher Menge vorhanden sind, begegnet aber den schwerstwiegenden Bedenken, wenn die Konzentration des einen Stoffes — wie es bei den Radioelementen oft der Fall ist — um mehrere Zehnerpotenzen hinter der des anderen zurückbleibt. Es fehlte nicht an Stimmen, welche diese Einwände geltend machten, aber skeptische Äußerungen, wie z. B. die von Godlewski,¹ daß wir über die chemischen Eigenschaften der kurzlebigen Radioelemente nicht das geringste aussagen könnten, fanden,

¹ T. Godlewski, Jahrb. der Radioaktivität und Elektronik, 3, 134 f. (1906).

so begründet sie waren, wenig Berücksichtigung und der Erfolg gab tatsächlich denen, welche sich durch theoretische Bedenken nicht abschrecken ließen, recht. Dies können wir heute, wo uns die chemischen Eigenschaften aller Radioelemente — namentlich durch die Aufdeckung ihrer Beziehungen zum periodischen System — mit Sicherheit bekannt sind, als erwiesen betrachten.

Hierdurch entsteht aber das neue Problem, wie es denn kommt, daß die Radioelemente in so extremen Verdünnungen ein so wohl definiertes chemisches Verhalten zeigen¹ oder, schärfer formuliert, wie es möglich ist, daß ein Element von einem Reagens ausgefällt wird, bevor die Ionenkonzentration das Löslichkeitsprodukt erreicht hat.²

2. Es war von verschiedenen Seiten die Befürchtung ausgesprochen worden,³ daß bei den geringen Konzentrationen die chemischen Beziehungen noch besonders durch Adsorptionserscheinungen verwirrt werden müßten. Doch ließen einzelne Literaturangaben das Bestehen einer Gesetzmäßigkeit gerade in den Adsorptionsvorgängen vermuten⁴ und von diesem Gedanken ausgehend, haben K. Horovitz und der Autor⁵ die Adsorbierung verschiedener Radioelemente durch eine größere Zahl schwer löslicher Salze und Oxyde untersucht. Sie fanden dabei die Regel, daß jene Radioelemente gut adsorbiert werden, deren analoge Verbindung in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist; unter analoger Verbindung ist hierbei die Verbindung des Radioelements mit dem elektronegativen Bestandteil des Adsorbens verstanden. Zur Erläuterung seien ein paar Zahlenangaben aus der Arbeit zitiert.

¹ F. Soddy, *The Chemistry of the Radio-Elements*, London (1911), p. 26.

² K. Fajans und P. Beer, *Ber. der Deutschen chem. Ges.*, *46*, 3494 (1913). — F. Paneth, *Kolloid-Zeitschrift*, *13*, 302 (1913).

³ Zum Beispiel F. Soddy, *l. c.*, p. 25.

⁴ F. Paneth, *l. c.*, p. 304 f.

⁵ Diese Sitzungsber. *123*, 1819 (1914); *Zeitschr. f. physikal. Chemie* (1915).

Adsorbens	Lösungsmittel	Adsorbierte Menge (in Prozenten der ursprünglich vor- handenen)
BaSO ₄	1/10 n. HCl	81% Thorium B, 32% Thorium C
	1/10 n. KOH	20 » 64 »
	1/10 n. NH ₃	100 » 86 »
Cr ₂ O ₃	1/10 n. HCl	2·5 » 69 »
AgBr	1 n. HBr	81 » 34 »
BaSO ₄	1 n. HCl	88% Radium
Cr ₂ O ₃	1 n. HCl	0 »
AgCl	1 n. HCl	0 »

Man erkennt leicht in den angeführten Zahlen die oben-erwähnte Gesetzmäßigkeit: das Sulfat des Thorium *B* (isotop mit Blei) ist weder in Säuren noch in Ammoniak, wohl aber in Kalilauge löslich, das des Thorium *C* (isotop mit Wismut) ist dagegen in Säuren leicht, in Ammoniak und Kalilauge aber nicht löslich; Wismut neigt viel mehr als Blei zu hydrolytischer Spaltung und Bildung schwer löslicher Oxy-salze; Bleibromid ist schwer, Wismutbromid leicht löslich; Radium endlich bildet ein in Säuren unlösliches Sulfat, da-gegen ein leicht lösliches Hydroxyd und Chlorid.

Das Bestehen dieser Regel bot eine Möglichkeit, gerade durch Zurückführung auf Adsorptionswirkung zu erklären, warum man aus dem Mitausfallen mit einem fremden Element Schlüsse auf die chemische Natur des Radioelements ziehen durfte; »wir können uns den Vorgang der Ausfällung von Radioelementen so denken, daß der gebildete Niederschlag nur auf jene Radioelemente als kräftiges Adsorbens wirkt, deren analoge Verbindung unter den gegebenen Verhältnissen schwer löslich wäre; der Effekt ist ganz der gleiche, als ob das zugesetzte Reagens das Radioelement direkt fällen würde«. Worauf aber diese, von der chemischen Natur so abhängige Adsorption beruht, ist unerklärt. Soviel ist sicher, daß eine Begründung durch Änderungen der Oberflächenspannung, die

sich bei vielen Adsorptionsvorgängen als aussichtsreich erwiesen hat,¹ hier keinen Erfolg verspricht; denn es ist unter anderem eine notwendige Folge dieser Theorie, daß die Reihenfolge der Adsorptionswirkung zweier Adsorbentien für zwei verschiedene Stoffe dieselbe sein muß; wir sahen aber oben, daß z. B. BaSO_4 mehr Thorium *B*, Cr_2O_3 mehr Thorium *C* adsorbiert. Wenn die erwähnte Regel, die sich auch bei Polonium und bei einer beträchtlichen Zahl verschiedener Adsorbentien und Lösungsmittel als gültig erwiesen hat, in ihrer Formulierung das Wesen der Sache trifft, müssen wir versuchen, diese Adsorptionen direkt auf die verschiedene Löslichkeit der Stoffe zurückzuführen.

Ein wichtiger Punkt sei zunächst erwähnt: die Versuche sprechen dafür, daß die chemische Natur des Adsorbens in erster Linie für die Stärke der Wirkung maßgebend ist, nicht die Ionen im Lösungsmittel. Die Vermutung, daß ein Salz um so leichter adsorbiert wird, je näher zum Sättigungszustand es sich befindet,² dürfte nicht zutreffen; sonst müßten Oxyde in Schwefelsäure viel mehr Thorium *B* und Actinium *X* (isotop mit Radium) adsorbieren als in Salzsäure, was durch Versuche widerlegt wurde, und Thorium *C* hätte keinen Grund, besonders stark von Oxyden festgehalten zu werden. Es bleibt demnach nur die Vermutung, daß das Adsorbens die spezifische Wirkung hervorruft. Es soll im folgenden gezeigt werden, daß es möglich ist, eine Erklärung dafür zu geben, wenn man berücksichtigt, welche Rolle bei diesen Konzentrationen der kinetische Austausch der Atome an der Oberfläche des Adsorbens spielen muß.

3. Zur Deutung der Adsorbierung von Radioelementen an isotopen Adsorbentien brauchen wir keine speziellere Hypothese. Wir wissen, daß z. B. beim Schütteln von PbSO_4 in einer Lösung von Thorium *B* beständig Pb-Atome in Lösung gehen (teilweise an SO_4 gebunden, teilweise dissoziiert) und andere aus der Lösung sich an der festen Phase

¹ Siehe darüber besonders H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig (1909), p. 143 ff.

² K. Fajans und P. Beer, l. c., p. 3496.

niederschlagen. Bei der vollkommenen Vertretbarkeit der Isotopen in allen chemischen Beziehungen werden unter den zurückwandernden Pb-Atomen sich auch Th *B*-Atome befinden und bei genügend langem Schütteln muß das Verhältnis Th *B*:Pb in der Lösung und in der Schicht, die an dem Austausch teilnimmt — und die wir uns zunächst scharf begrenzt als die oberste Molekülschicht des Adsorbens vorstellen wollen — dasselbe sein. Wenn wir mit radioaktiven Messungsmethoden die Veränderung der Lösung untersuchen, werden wir finden, daß die Lösung an Thorium *B* verarmt ist, mit anderen Worten, daß Thorium *B* adsorbiert wurde, und wenn wir nichts von der Isotopie von Th *B* und Blei wüßten, wäre der Mechanismus dieser Adsorption für uns nicht klarer, als der irgend einer anderen. Die Adsorption wird um so stärker sein, je größer die Zahl der Pb-Atome in der Oberflächenschicht gegenüber den Pb-Atomen in der Lösung ist, also *ceteris paribus* je schwerer löslich das Adsorbens ist. Obwohl also PbSO₄ in Lösung geht und wir demnach, wenn wir die Bleiisotopen gemeinsam betrachten, keine Adsorption, sondern eine Bereicherung der Lösung an Bleiisotopen konstatieren müssen, wird Th *B* beträchtlich adsorbiert. In $\frac{1}{10}$ normaler Salpetersäure verschwanden 46% Th *B* aus der Lösung.¹ Die Adsorbierung ist noch stärker, wenn das Adsorbens noch weniger löslich ist; Bleichromat adsorbierte in $\frac{1}{1000}$ normaler Salpetersäure 70%.²

Es sollen, weil gerade der Fall der Adsorbierung von Isotopen theoretisch so durchsichtig ist, hierüber noch Versuche in verschiedener Richtung angestellt werden; es muß z. B. möglich sein, die Zahl der Atome der festen Phase, die

¹ Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie die in der zitierten Arbeit von Horovitz und Paneth gewählt.

² Bleisuperoxyd adsorbiert trotz seiner Unlöslichkeit nur etwa 26% Th *B*; zwischen den zweiwertigen Th *B*-Atomen und den vierwertigen Bleiatomen findet kein unmittelbarer Austausch statt und die Aufladung der Th *B*-Ionen erfolgt, wenn sie überhaupt stattfindet, mit zu geringer Geschwindigkeit. Gerade zur Feststellung dieser Tatsachen sind solche Versuche von Wert.

an dem Austausch teilnehmen, mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen; also auch, unter der Voraussetzung, daß sie alle an der Oberfläche liegen, die Ausdehnung dieser Oberfläche, was für andere Adsorptionsversuche, bei denen diese Berechnung nicht ausführbar ist, Wert hätte. Ob der Austausch sich nur auf die Oberfläche erstreckt, wird vielleicht durch Versuche über die Geschwindigkeit der Adsorption zu entscheiden sein. Über die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Konzentration läßt sich voraussagen, daß bei den kurzlebigen Radioelementen, deren Menge gegenüber der Menge des in Lösung gegangenen Adsorbens verschwindet, Proportionalität zu finden sein muß. Z. B. lautet bei der Adsorbierung von Th *B* oder einem anderen Bleisotopen an einem Bleisalz die Formel für den Gleichgewichtszustand (immer unter der Voraussetzung, daß die Mischungsschicht scharf begrenzt ist und unter Vernachlässigung der geringen Löslichkeitsverminderung des Adsorbens durch Zusatz des Isotopen)

$$\frac{\text{Isotop}_{\text{ads}}}{\text{Isotop}_{\text{gel}}} = \frac{\text{Pb}_{\text{Grenzfläche}}}{\text{Pb}_{\text{gel}} + \text{Isotop}_{\text{gel}} + \text{Isotop}_{\text{ads}}}$$

Unter $\text{Pb}_{\text{Grenzfläche}}$ ist die Zahl der Pb-Atome der festen Phase, die an dem Austausch teilnehmen, unter Pb_{gel} die Zahl der in gesättigter Lösung des Adsorbens vorhandenen Pb-Atome verstanden. Man sieht, daß das Verhältnis des adsorbierten Teiles des Radioelements zu dem in Lösung verbleibenden konstant ist, wenn seine Menge gegenüber der Löslichkeit des Adsorbens zu vernachlässigen ist; die adsorbierte Menge ist also proportional der Konzentration; bei größeren Mengen der Isotopen (mit Th *B* nicht ausführbar, wohl aber prinzipiell mit Radium *G*)¹ steigt die adsorbierte Menge langsamer als die Konzentration, folgt also qualitativ dem Verlaufe der bekannten Adsorptionsisotherme, und wird endlich in dem extremen Fall, daß die

¹ Reines Radium *G* (Atomgewicht 206·0) wurde kürzlich von O. Höning-schmid und St. Horowitz in krystallisierten Uranerzen aufgefunden (Sitzungsberichte d. Kais. Akad. d. Wissenschaften in Wien, 15. Oktober 1914). Zur praktischen Ausführung des Versuches wird es jedoch am besten sein, statt eines Isotopen mit Th *B* indiziertes Blei zu verwenden.

Löslichkeit des Adsorbens klein ist gegenüber dem zugesetzten Isotopen, unabhängig von der Konzentration; die ganze Grenzschicht besteht dann praktisch nur aus dem Isotopen.¹

4. Wenn wir auf die Adsorbierung nicht isotoper Elemente übergehen, müssen wir uns bestimmte Vorstellungen über die Kräfte machen, welche die kleinsten Teilchen des Krystals zusammenhalten. Daß sie mit den chemischen Kräften nahe verwandt seien, ist schon öfters von verschiedenen Seiten ausgesprochen worden;² in jüngster Zeit ist es namentlich durch die Untersuchung der Röntgenspektren möglich gewesen, sich eine zuverlässige Vorstellung von der Anordnung der Atome im Gitter der Krystalle zu verschaffen und die erhaltenen Resultate sind eine starke Stütze für die Auffassung, daß diese Anordnung durch die Natur der chemischen Valenzen bedingt ist. Es sei nur an das schlagendste Beispiel, das Krystallgitter des Diamants, erinnert.³

In unserem Fall interessieren uns mehr die Kräfte, die den Zusammenhalt krystallisierter chemischer Verbindungen, nicht der einfachen Elemente bewirken. Bekanntlich ließ sich bei NaCl zeigen,⁴ daß die Na- und Cl-Atome im Krystall getrennt liegen, daß sie also auch im festen Zustande wie in Lösung »dissoziiert« sind in dem Sinne, daß nicht zu einem bestimmten Na ein bestimmtes Cl gehört. Was das Lösungsgleichgewicht betrifft, erscheint es darum nicht recht begründet anzunehmen — wie es bei Elektrolyten jetzt allgemein geschieht⁵ —, daß die feste Phase nur im Gleich-

¹ Auf den Vergleich der hier geltenden Adsorptionsisotherme mit den Adsorptionstheorien, welche ebenfalls zur Annahme eines Maximums der Adsorption führen, soll an anderer Stelle eingegangen werden.

² Siehe zum Beispiel die Zitate aus älteren Autoren bei O. Lehmann, Molekularphysik (Leipzig 1889), und besonders W. Nernst, Kinetische Theorie fester Körper. (In den »Mathem. Vorlesungen an der Universität Göttingen« VI, Leipzig [1914], p. 64 ff.)

³ W. H. Bragg and W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc., 89, 277 (1913).

⁴ W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc., 89, 248 (1913) und 89, 468 (1914).

⁵ In den ersten Arbeiten über dieses Gebiet wurde die Frage entweder nicht näher diskutiert [W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 372 (1889)], oder ausgesprochen, daß es unbekannt ist, »was in der Lösung das Gleichgewicht mit dem ungelösten Körper hält« (A. Noyes, ebenda, 6, 242 [1890]).

gewichte steht mit den undissoziierten Molekülen in der Lösung, die ihrerseits mit den dissoziierten nach der Beziehung des Massenwirkungsgesetzes im Gleichgewichte sind. Man müßte sich den Lösungsvorgang so vorstellen, daß sich erst die Na- und Cl-Atome zu undissoziierten Molekülen vereinigen, und der dem Dissoziationsgrad entsprechende Bruchteil hierauf unter dem Einflusse des Lösungsmittels wieder dissoziiert. Man kann aber natürlich, statt zu sagen, Sättigung ist erreicht, wenn die Konzentration des undissoziierten Anteils den Wert c_0 erreicht hat, ebensogut das Produkt $c_1 \cdot c_2$ als maßgebende Größe einführen, wobei c_1 und c_2 die Konzentration der Na- und Cl-Ionen bedeutet und $c_1 \cdot c_2 = k \cdot c_0$; wenn nachgewiesen ist, daß die Moleküle schon im festen Zustande dissoziiert sind, dürfte die letztere Annahme die einfachere Vorstellung vom Mechanismus des Vorganges ermöglichen. Wir wollen sie bei unseren folgenden Überlegungen zugrunde legen, doch sei betont, daß nichts Wesentliches an den Resultaten geändert wird, wenn kein direkter Austausch von Ionen zwischen Lösung und fester Phase angenommen wird, da ja ein beständiger Austausch zwischen den Atomen dissoziierter und undissoziierter Moleküle stattfindet und daher auch unter der alten Annahme nach entsprechend langer Zeit vollständige Vermischung eintreten muß.

Wesentlich für unsere weiteren Überlegungen und, wie es scheint, notwendig zur Erklärung der gefundenen Regel ist nur, daß wir — neben der selbstverständlichen Annahme des kinetischen Austausches zwischen Lösung und Oberfläche der festen Phase — dem elektropositiven und elektro-negativen Bestandteil der Salze auch im festen Zustande gesonderte Valenzen zuschreiben und die Schwerlöslichkeit eines Niederschlages auf das feste Zusammenhalten dieser Valenzen zurückführen.¹ Das heißt also, daß wir z. B. im Falle des BaSO_4 annehmen, daß

¹ Dieselbe Annahme dürfte übrigens notwendig sein, wenn man für die Erscheinung, daß das schwerer lösliche von zwei isomorphen Salzen sich bei noch so geringer Konzentration in den Krystallen anreichert, wie zum Beispiel RaCl_2 im BaCl_2 , eine molekulartheoretische Vorstellung entwickeln will.

die Valenzen der SO_4 -Gruppe eines Moleküls nicht ganz durch die Valenzen eines benachbarten Ba abgesättigt sind, sondern die Fähigkeit haben, noch andere Ba-Atome — die selbst wieder mit SO_4 -Gruppen verbunden sein können — festzuhalten; und daß eben in dieser »Streuung« der Valenzen, ihrer Aufteilung auf verschiedene Ba-Atome, der Grund des Zusammenhaltens des festen BaSO_4 beruht. Ob die Ba-Atome und die SO_4 -Gruppen im Krystallgitter gesonderte Plätze einnehmen oder ob die undissoziierten Moleküle (in ähnlicher Weise wie die Werner'schen Nebervalenzen) die konträren Bestandteile der benachbarten Moleküle zu binden vermögen,¹ ist für unsere Frage belanglos; in Anbetracht der schon erwähnten Ergebnisse der Röntgenspektrographie des NaCl und verwandter Salze aber und besonders mit Rücksicht auf die Sicherheit, mit der A. Johnsen² bei der Diskussion des Massengitters des Kalkspats zum Resultat kam, daß je ein C- und drei O-Atome räumlich und physikalisch enger zusammengehören als die übrigen Atome, wird man wohl geneigt sein, auch bei allen ähnlich zusammengesetzten Elektrolyten die erste Möglichkeit anzunehmen. Wenn die erwähnten Valenzen sich fest aneinander ketten, wenn sie eine größere Neigung zu gegenseitiger Absättigung haben als zum Eingehen einer Verbindung mit den Wassermolekülen, dann haben wir ein schwer lösliches Salz vor uns; oder umgekehrt, aus der Tatsache, daß BaSO_4 schwer löslich ist, schließen wir, daß Ba-Atome Neigung besitzen, sich an SO_4 -Gruppen anzulagern.

Wenn wir nun — um auf die obenerwähnten Adsorptionsversuche zurückzukommen — ebenso auch den Grund der Schwerlöslichkeit des PbSO_4 in dem Zusammenhalten der Pb-Atome und SO_4 -Gruppen sehen, ist es ganz verständlich, warum Thorium B von BaSO_4 so stark adsorbiert wird. Beim Schütteln tritt ein reger Austausch der Ba-Atome ein;

¹ A. Werner (Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig [1913], p. 65) hebt ausdrücklich die Tatsache hervor, daß »die Absättigung von Nebervalenzen im besonderen durch solche Elemente erfolgt, deren Hauptvalenzbindungen mit dem betreffenden Element bevorzugt oder durch Beständigkeit ausgezeichnet sind«.

² A. Johnsen, Physikal. Ztschr., 15, 712 (1914).

solche, die aus der Lösung auf die Oberfläche des Adsorbens auftreffen, werden von den SO_4 -Gruppen festgehalten, während andere gleichzeitig in Lösung gehen. Wenn nun ein Th B- oder Pb-Atom auftritt, wird es in derselben Weise fixiert, denn entsprechend der Schwerlöslichkeit des PbSO_4 werden Pb-Atome geradeso wie Ba-Atome von den Valenzen der SO_4 -Gruppen festgehalten; auftreffende Thorium C-Atome dagegen werden leicht wieder in die Lösung zurückwandern, entsprechend der Löslichkeit des Wismutsulfates in $\frac{1}{10}$ normaler Salpetersäure. Maßgebend für den Grad der Adsorption ist also tatsächlich die Löslichkeit der analogen Verbindung. Sollte diese geringer sein als die des Adsorbens, so ist zu erwarten, daß das betreffende Radioelement noch stärker adsorbiert wird, als ein mit dem Adsorbens isotopes Element, im umgekehrten Falle schwächer. Eine nähere Diskussion dieser Verhältnisse soll ebenso wie die der Adsorbierung von Isotopen an anderer Stelle gegeben werden.

5. Dieselben Kräfte, die wir hier als maßgebend für die Adsorbierung erkannt haben,¹ werden natürlich auch bei der

¹ Es ist anzunehmen, daß die Valenzen zum Teil frei über die Krystallfläche hinausragen und F. Haber warf gelegentlich einer Diskussion (Ztschr. für Elektrochemie, 20, 521 [1914]) die Frage auf, ob wir »als die Grunderscheinung der Adsorption bei den festen krystallisierten Stoffen nicht die Absättigung der Affinitäten betrachten sollen, welche von den in der Oberfläche gelegenen Atomen in den Nachbarräum hinausgehen«. Für unser Problem dürfte diese Hypothese keinen Vorteil bieten; denn wenn das Löslichkeitsprodukt des zu adsorbierenden Stoffes noch nicht erreicht ist, könnte sich jedenfalls keine zusammenhängende Schicht auf der Oberfläche des Krystalls ablagern, und wenn wir bedenken, daß qualitativ die Adsorption an isotopen und nicht isotopen Adsorbentien ganz gleich verläuft und bei ersteren nur der kinetische Austausch, nicht aber das Ansetzen neuer Atome die Adsorption erklären kann, werden wir wohl am besten auch für die Entstehung nicht zusammenhängender Oberflächenschichten bloß den kinetischen Austausch zur Erklärung heranziehen. Ihn zu vernachlässigen ist jedenfalls nicht gestattet und sowie wir ihn berücksichtigen, können wir die Krystallfläche ja nicht mehr als starre Ebene mit herausragenden Valenzen ansehen. Anders liegt der Fall bei Kolloiden, die in mancher Beziehung den übersättigten Lösungen vergleichbar sind, und hier wird die Beachtung der herausragenden Valenzen vielleicht notwendig sein.

Bildung eines Niederschlages ins Spiel kommen; Thorium *B* fällt ebenso aus, wenn Barium, wie wenn das isotope Blei als Sulfat gefällt wird. In diesem speziellen Falle handelt es sich um isomorphe Verbindungen, und daß solche einander vertreten, ist ja lange bekannt; als neues Faktum, das aus den Versuchen mit Radioelementen¹ folgt, kommt aber hinzu, daß bei diesen Verdünnungen Isomorphie nicht notwendig, sondern Schwerlöslichkeit der analogen Verbindung die Bedingung ist, um ein Element auch unterhalb seines Löslichkeitsproduktes zum Mitausfallen mit einem anderen Elemente zu veranlassen.² Dies erscheint — unter der Annahme der erwähnten Kräfte — vollkommen verständlich, da der Begriff der Isomorphie durchaus kein scharfer ist; nicht absolute Gleichheit der Krystallform gilt für die Bildung von Mischkrystallen als erforderlich, nur große Ähnlichkeit (nach anderen noch mehr ein gleich großes Volumen der Krystallelemente); es darf keine starke Störung der Krystallstruktur bewirkt werden. So geringe Mengen, wie sie bei den Radioelementen vorliegen, können aber offenbar von jedem Krystall aufgenommen werden; die Vertretbarkeit ist hier nicht mehr an Isomorphie gebunden,³ wenn sie auch wahrscheinlich noch dadurch begünstigt wird.

Es gibt Vertretbarkeit verschiedener Grade: Die vollkommene Vertretbarkeit der Atome einer Art, die für alle physikalischen und chemischen Vorgänge besteht; die Vertretbarkeit isotoper Atome, die bei allen »Elektronenreaktionen«, also in der ganzen Chemie und Elektrochemie und manchen Gebieten der Physik Geltung hat; und gelegentliche Vertretbarkeit bei einzelnen chemischen oder physikalischen Vorgängen, die z. B. im Fall der Krystallbildung dann auftritt,

¹ Siehe K. Fajans und P. Beer, l. c.

² Dazu kommt noch, daß wir es bei Fällungen ja nicht mit wohl ausgebildeten Krystallen zu tun haben und sich hier die Fähigkeit, die analoge schwerlösliche Verbindung eines nicht isomorphen Elementes mitzureißen, wahrscheinlich bis in die Konzentrationen der gewöhnlichen analytischen Chemie erstreckt.

³ Vgl. W. Nernst, Theor. Chem., 6. Aufl. (Stuttgart 1909), S. 182.

wenn die reinen Verbindungen in Mengenverhältnis, Löslichkeit und Krystallform gewisse Bedingungen erfüllen.

In je engeren Gebieten die Vertretbarkeit Geltung beansprucht, desto weniger ist sie auf eine bestimmte Gruppe chemischer Atome beschränkt. Nun ist durch das Löslichkeitsprodukt in seiner einfachen Formulierung die Grenze für die Fällbarkeit eines Elementes nur dann eindeutig festgelegt, wenn bloß Atome einer Art vorhanden sind; sowie eine Vertretbarkeit der Atome dieses Elements mit denen eines anderen, isotopen oder nicht isotopen, vorliegt, ist die Behauptung, daß vor Erreichung der Konzentration des Löslichkeitsproduktes das betreffende Element nicht gefällt werden könne, nicht mehr richtig. Bei Isotopen ist als Ionenkonzentration im Löslichkeitsprodukt einfach die Summe der isotopen Ionen einzusetzen;¹ die anderen Fälle von Vertretbarkeit sind komplizierter und bisher ist wohl nur der Fall isomorpher Moleküle näher betrachtet worden. Das Verhalten der Radioelemente bei Adsorptionen und Fällungen läßt aber erkennen, daß bei extrem geringer Konzentration des mitzureißenden Stoffes die oben zuletzt erwähnte Art von Vertretbarkeit viel häufiger gilt, als wenn beide Stoffe in Konzentrationen derselben Größenordnung vorliegen und daß für so geringe Mengen von Kationen keine Ähnlichkeit mit dem elektropositiven Bestandteil eines Niederschlages, sondern nur Affinität zum elektro-negativen erforderlich ist, um sie weit unterhalb der Konzentration des Löslichkeitsproduktes an die feste Phase zu binden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß man von Adsorptionsversuchen ausgehend zu einem Verständnis der Fällungsreaktionen der Radioelemente gelangen kann.

Bei Adsorptionen ist die Gesetzmäßigkeit gefunden worden, daß Salze jene Radioelemente gut adsorbieren, deren analoge Verbindung — die Verbindung mit dem elektronegativen Be-

¹ G. v. Hevesy u. F. Paneth. diese Sitzungsber., 123, 1909 (1914); Phys. Zeitschr., 15, 797 (1914).

standteil des Adsorbens — in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist; dies spricht für die Anschauung, daß dem Anion und Kation auch im festen Zustand gesonderte Valenzen zukommen und die Schwerlöslichkeit eines Niederschlages auf das feste Zusammenhalten dieser Valenzen zurückzuführen ist.

Unter Berücksichtigung des kinetischen Austausches von Atomen, der an der Oberfläche des Adsorbens stattfinden muß, genügt diese Annahme zur Erklärung der Adsorptionsregel; und auf dieselbe Ursache läßt sich auch die bekannte auffallende Erscheinung zurückführen, daß Radioelemente weit unterhalb der Konzentrationen ihrer Löslichkeitsprodukte gefällt werden können.
