

# Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

LXXV.

## Über den Austausch der Atome zwischen festen und flüssigen Phasen

von

G. v. Hevesy.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Jänner 1915.)

1. Ist eine Flüssigkeit mit ihrem gesättigten Dampfe in Berührung, so wird nach unseren kinetischen Anschauungen ein ständiger Austausch zwischen den Molekülen der beiden Phasen stattfinden. Entsprechend ist zu erwarten, daß, wenn ein Bodenkörper mit seiner gesättigten Lösung in Berührung steht, gleichfalls ein kinetischer Austausch der Moleküle der beiden Phasen stattfinden wird.

Die radiochemischen Methoden ermöglichen eine experimentelle Untersuchung dieses Austausches. Will man z. B. den Wechsel zwischen den Molekülen einer festen Bleichloridschicht und einer gesättigten Bleichloridlösung ermitteln, so verfährt man folgendermaßen: Einer Lösung von bekanntem  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Gehalt setzt man eine in relativen (elektroskopischen) Einheiten bekannte Menge  $\text{ThB}$  zu und fällt mit Salzsäure. Aus dem so erhaltenen  $(\text{PbCl}_2 + \text{ThBCl}_2)$ -Gemisch läßt sich nach allen bisherigen Erfahrungen das  $\text{ThB}$  mit chemischen Mitteln nicht mehr entfernen; ist in diesem Gemisch z. B. durchschnittlich je ein  $\text{ThB}$ -Atom mit je  $10^{10}$  Bleiatomen vermengt,<sup>1</sup> so wird dieses Verhältnis nach jeder chemischen Operation dasselbe bleiben und wenn wir ein  $\text{ThB}$ -Atom in

<sup>1</sup> Elektroskopisch können nicht weniger als etwa  $10^6$   $\text{ThB}$ -Atome nachgewiesen werden, so daß bei den obigen Erörterungen die von der statistischen Mechanik geforderten Konzentrationsschwankungen nicht in Betracht kommen.

der vorher Th*B*-freien Chlorbleiphase elektroskopisch nachweisen können, so läßt sich daraus schließen, daß auch  $10^{10}$  dieser Bleiatome, die ursprünglich mit dem Th*B* vermenget waren, in diese Phase eingetreten sind. So dient das Th*B* oder ein anderes mit dem Blei isotopes Element als »Indikator« des Bleis.

Schüttelt man solches, mit Th*B* indiziertes, festes Bleichlorid mit einer gesättigten (nicht indizierten) Chlorbleilösung 36 Stunden lang bei  $20^\circ$ , so findet man, daß weniger als  $\frac{1}{2}\%$  aus einer Phase in die andere übergetreten ist.<sup>1</sup>

Die Ermittlung der Lösungsgeschwindigkeit von Bleichlorid derselben Korngröße ergab, daß bereits in einer Stunde  $44\%$  der der Sättigung entsprechenden  $\text{PbCl}_2$ -Menge in Lösung gingen; da die Anzahl der ausgetauschten Moleküle (in Prozent aller vorhandenen ausgedrückt) äußerst gering ist, ergibt sich, daß die Austauschgeschwindigkeit der Bleichloridmoleküle zwischen dem festen Chlorblei und der gesättigten  $\text{PbCl}_2$ -Lösung neben der Lösungsgeschwindigkeit des festen Chlorbleis verschwindet.

Ein anderes Ergebnis erhält man jedoch, wenn man nicht den Austausch zwischen einer endlichen Bleichloridschicht und ihrer gesättigten Lösung untersucht, sondern den zwischen einer molekularen Chlorbleischicht, die sich auf radiochemischem Wege leicht darstellen läßt, und der gesättigten  $\text{PbCl}_2$ -Lösung beobachtet. Es zeigt sich dann, daß die Anzahl der ausgetauschten Moleküle prozentuell sehr erheblich und die Austauschgeschwindigkeit mit der Lösungsgeschwindigkeit der molekularen Schicht durchaus kommensurabel wird.

Dieses Ergebnis läßt sich nach den kinetischen Anschauungen erwarten; ein schneller Austausch kann, wenn überhaupt, nur in den oberflächlichen Schichten stattfinden; der innerhalb der festen Phase erfolgt nur langsam.

Näheres über diese von Frl. E. Róna und dem Verfasser ausgeführten Versuche wird demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinen. Im folgenden werden Ver-

<sup>1</sup> Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, daß beide Phasen dieselbe Menge  $\text{PbCl}_2$  enthielten. Da alle Fehlerquellen einen zu großen Austausch vorzutauschen geneigt sind, so muß der Wert von  $\frac{1}{2}\%$  als eine obere Grenze betrachtet werden.

suche mitgeteilt, welche die Ermittlung des Austausches zwischen den Atomen einer Metalloberfläche und den Ionen der umgebenden Salzlösung zum Zwecke hatten.

2. Ein 4 cm langer Bleistab von 5 mm Dicke wurde unter möglichster Vermeidung von Bewegung der Flüssigkeit für eine Minute in 10 cm<sup>3</sup> einer Bleinitratlösung getaucht, welche mit einer bekannten ThB-Menge indiziert war und nunmehr festgestellt, wieviel ThB sich an der Bleifläche abgeschieden hat. Das gibt uns die Anzahl der Bleiionen, die ursprünglich in der Lösung, sich nunmehr an der Bleioberfläche befinden. Die erste Kolonne der Tabelle I enthält die Normalität der Lösung Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, die zweite die in Promille ausgedrückte Menge der Bleiionen, die ursprünglich in der Lösung waren und sich nunmehr an der Bleioberfläche befinden, die dritte die Bleimengen in Grammen, die vierte in Bruchteilen der Menge ausgedrückt, welche nach Müller und Koenigsberger<sup>1</sup> erforderlich ist, um das Potential des Bleisuperoxyds zu zeigen. Unter Zugrundelegung der Loschmidt'schen Zahl berechnet sich<sup>2</sup> die Masse einer Schicht von Moleküldicke der Formel PbO<sub>2</sub> zu  $3.2 \times 10^{-7}$  g. Nach den Messungen von Koenigsberger und Müller ist das Doppelte dieser Masse erforderlich, um sich optisch bemerkbar zu machen und das Achtfache, um einer Oberfläche von 1 cm<sup>2</sup> Ausdehnung das PbO<sub>2</sub>-Potential zu verleihen.

Tabelle I.

Normalität der Lösung an Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Promille der in die feste Phase übergetretenen Bleiatome	Ausgetauschte Bleimenge in Grammen	Anzahl der molekularen Schichten von 1 cm <sup>2</sup> Ausdehnung, welche die ausgetauschte Bleimenge zu decken vermag
10 <sup>-5</sup>	4.3	$4.4 \times 10^{-8}$	0.069
10 <sup>-4</sup>	4.5	$4.6 \times 10^{-7}$	0.72
10 <sup>-3</sup>	3.9	$4 \times 10^{-6}$	6.2
10 <sup>-2</sup>	3.7	$3.8 \times 10^{-5}$	59
10 <sup>-1</sup>	1.7	$1.7 \times 10^{-4}$	266
1	0.4	$0.4 \times 10^{-4}$	625

<sup>1</sup> Vgl. W. J. Müller und J. Koenigsberger, Phys. Zeitschr., 6, 849 (1905).

<sup>2</sup> Koenigsberger und Müller, diese Zeitschr., 12, 606 (1911)

3. Nach unseren Anschauungen über den Vorgang der galvanischen Stromerzeugung wird beim Eintauchen eines Bleistabes in eine Bleinitratlösung Blei in Lösung gehen oder umgekehrt sich aus der Lösung auf dem Stabe niederschlagen, je nachdem die Bleinitratkonzentration der Lösung sich diesseits oder jenseits der Grenze befindet, bei welcher zwischen der  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und dem Blei die Potentialdifferenz Null herrscht (absoluter Nullpunkt des elektrolytischen Potentials). So könnte man daran denken, daß die bei den obigen Versuchen ausgeschiedene Bleimenge nicht etwa den Austausch zwischen den zwei Phasen darstellt, sondern die Folge eines solchen einseitigen elektrolytischen Vorganges ist. Die Berechnung der an einer Einzelelektrode abgeschiedenen Menge zeigt jedoch, daß diese von einer viel kleineren Größenordnung ist als die beobachtete.

Die Kapazität der Doppelschicht an der Grenzfläche Metall/Elektrolyt beträgt nach den Messungen von Krüger und Krumreich<sup>1</sup> 27 Mikrofarad, die Potentialdifferenz dieses Kondensators ist im Falle  $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  stets geringer als  $\pm 0.2$  Volt, so berechnet sich für die Ladung des Kondensators  $5.4 \cdot 10^{-6}$  Coulomb. Dieser Elektrizitätsmenge entspricht  $5.6 \cdot 10^{-9}$  g Blei, also wesentlich weniger als die gefundene Bleiabscheidung.

4. Um sich auch experimentell zu vergewissern, daß es sich um einen Austausch der Atome zwischen den zwei Phasen handelt und nicht eine einseitige Abscheidung, wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

Ein Bleistab, wie er zu den bereits erwähnten Versuchen angewandt war, wurde mit einer dünnen, mit ThB indizierten metallischen Bleischicht elektrolytisch überzogen, dann in  $10 \text{ cm}^3$  einer Bleinitratlösung für eine Minute eingetaucht und nunmehr durch Bestimmung des ThB-Gehaltes des letzteren festgestellt, wie viele der früher in der metallischen Phase vorhandenen Bleiatome sich jetzt in der Bleinitratlösung befinden.

---

<sup>1</sup> Zeitschrift für Elektrochemie, 19, 620 (1913).

So konnte festgestellt werden, daß, während aus  $10 \text{ cm}^3$  einer  $^{210}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung sich auf einer Fläche von  $2 \text{ cm}^2$  in einer Minute  $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ g}$  abgeschieden hatten, bei den zuletzt erwähnten Versuchen entsprechend  $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ g}$  Pb unter denselben Bedingungen in Lösung gingen.

Es handelt sich demnach bei unseren Versuchen tatsächlich um einen Austausch der Atome zwischen der metallischen Phase und der Bleinitratlösung. Wegen der Größen der ausgetauschten Mengen, die unter Umständen das Hundertfache der Molekularschicht betragen, kann es sich um keinen reinen »kinetischen« Austausch (Austausch bei völligem thermodynamischen Gleichgewicht) handeln, sondern um einen, der davon herrührt, daß die Bleioberfläche ungleichmäßig ist, daß an einzelnen Punkten sich Bleiatome aus der Lösung ausscheiden. Der beobachtete Austausch ist im wesentlichen ein Ergebnis von »Lokalströmen«.

5. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Austausch der Bleiatome im Inneren der festen, metallischen Phase stattfindet, läßt sich rechnerisch annähernd verfolgen, denn sie ist gleich der Diffusionsgeschwindigkeit von Blei in festem Blei.

Die Diffusionsgeschwindigkeit von Blei in Quecksilber beträgt nach M. v. Wogau<sup>1</sup> bei  $18^\circ$   $0.06 \text{ cm}^2 \text{ Stunde}^{-1}$ , die in festem Blei so vielmal weniger als die Zähigkeit des festen Bleies größer ist als die des Quecksilbers.<sup>2</sup> Die Zähigkeit des Quecksilbers beträgt bei  $18^\circ$   $0.016$ , die des festen Bleies nach Kurnakow und Zemaczný,<sup>3</sup>  $3 \times 10^{12}$ , daraus berechnet sich für die Geschwindigkeit der Bleidiffusion in festem Blei  $2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ Stunde}^{-1}$ . Die Kleinheit dieser Diffusionsgeschwindigkeit geht am besten durch die folgende Betrachtung hervor: Es soll ein Diffusionszylinder aus vier gleichen Teilen bestehen, jeder Teil vier Molekularschichten umfassen, als deren Dicke  $0.8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$  angenommen wird, und die Bleiatome der untersten vier Molekularschichten gekennzeichnet sein. Dann werden nach einer Stunde im obersten Teil des

<sup>1</sup> Ann. der Phys., 23, 345, 1907.

<sup>2</sup> Wie weit eine solche Extrapolation auch für festen Aggregatzustand gestattet ist, wird demnächst auf einer experimentellen Grundlage besprochen.

<sup>3</sup> Jahrb. der Radioakt., XI, 25 (1914).

Diffusionszylinders weniger als  $1\frac{0}{00}$  der gekennzeichneten Bleiatome sich vorfinden, im dritten Teil nur  $1\cdot6\frac{0}{0}$ . Der kinetische Austausch während einer Minute kann sich nur auf die oberste Molekularschicht und in geringem Maße auf die zweite und dritte Schicht erstrecken.

6. Trotz dem obigen sind die Versuche recht gut reproduzierbar. Tabelle II enthält diese Bleimengen, die sich zwischen einer  $\frac{1}{1000}$  normalen  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und einem Bleistab in verschiedenen Zeiten ausgetauscht haben.

Tabelle II.

Zeit	Ausgetauschte Pb-Menge	Anzahl der Molekularschichten von $1\text{ cm}^2$ Ausdehnung, welche die ausgetauschte Bleimenge zu decken vermag
15 Sekunden	$2\cdot0 \times 10^{-6}\text{ g}$	3·1
15 »	$2\cdot3 \times 10^{-6}\text{ g}$	3·3
30 »	$2\cdot8 \times 10^{-6}\text{ g}$	4·4
30 »	$2\cdot8 \times 10^{-6}\text{ g}$	4·4
60 »	$3\cdot5 \times 10^{-6}\text{ g}$	5·5
60 »	$3\cdot6 \times 10^{-6}\text{ g}$	5·6

Tabelle III enthält das Ergebnis solcher Versuche, wo ein Bleistab in  $10\text{ cm}^3$  einer  $\frac{1}{10}$  normalen  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung tauchte.

Tabelle III.

Zeit	Ausgetauschte Bleimenge	Anzahl der Molekularschichten von $1\text{ cm}^2$ Ausdehnung, welche die ausgetauschte Bleimenge zu decken vermag
1 Minuten	$1 \times 10^{-4}\text{ g}$	156
10 »	$2\cdot1 \times 10^{-4}\text{ g}$	328
30 »	$3\cdot2 \times 10^{-4}\text{ g}$	564

7. Andere Verhältnisse finden wir bei der Untersuchung des Verhaltens von Bleisuperoxyflächen die in eine mit  $\text{ThB}$

indizierte Bleilösung tauchen. Der Austausch ist hier viel geringer, zwischen einer  $\text{PbO}_2$ -Fläche von  $2 \text{ cm}^2$  Ausdehnung und  $10 \text{ cm}^2$  einer  $1/1000$  normalen  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, welche an  $\text{HNO}_3$   $1/1000$  normal und mit gleichfalls indiziertem  $\text{PbO}_2$  gesättigt, findet der folgende Austausch statt:

Tabelle IV.

Zeit	Ausgetauschte Pb-Menge	In molekularen Schichten von $1 \text{ cm}^2$ Ausdehnung ausgedrückt	In Bruchteilen der Menge ausgedrückt, welche erforderlich ist, um der Oberfläche von $1 \text{ cm}^2$ das $\text{PbO}_2$ -Potential zu verleihen
10 Sekunden	$1.6 \times 10^{-7}$	$1/4$	$1/32$
1 Minute	$2.4 \times 10^{-7}$	$1/3$	$1/24$
10 Minuten	$1.0 \times 10^{-6}$	1.5	$1/5$
60 Minuten	$2.0 \times 10^{-6}$	3.1	$3/8$

Tabelle V.

Die Versuchszeit beträgt hier stets eine Minute, die Konzentration der Bleinitratlösung variiert zwischen  $10^{-1}$  und  $10^{-6}$  normal.

Normalität der Lösung an Bleinitrat	Ausgetauschte Bleimenge	In molekularen Schichten von $1 \text{ cm}^2$ Ausdehnung ausgedrückt	In Bruchteilen der Menge ausgedrückt, welche erforderlich ist, um der Oberfläche von $1 \text{ cm}^2$ das $\text{PbO}_2$ -Potential zu verleihen
$10^{-6}$	$0.64 \times 10^{-8} \text{ g}$	$1/10$	$1/80$
$10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-8}$	$1/6$	$1/48$
$10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-7}$	$1/2$	$1/16$
$10^{-1}$	$2.2 \times 10^{-6}$	3.5	$1/2$

Auch hier handelt es sich um einen Austausch und keine einseitige Auflösung, wie die folgenden Versuche beweisen: Wir tauchen eine diesmal indizierte  $\text{PbO}_2$ -Fläche von  $2 \text{ cm}^2$  Ausdehnung in  $10 \text{ cm}^3$  einer mit  $\text{PbO}_2$  gesättigten,

Tabelle VI.

Zeit	Ausgetauschte Bleimenge	In molekularen Schichten von $1 \text{ cm}^2$ Ausdehnung ausgedrückt	In Bruchteilen der Menge ausgedrückt, welche erforderlich ist, um der Oberfläche von $1 \text{ cm}^2$ das $\text{Pb O}_2$ -Potential zu verleihen
10 Sekunden	$1.5 \times 10^{-7} \text{ g}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{32}$
1 Minute	$2.8 \times 10^{-7}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{24}$
20 Minuten	$0.8 \times 10^{-6}$	1.2	$\frac{1}{6}$

$\frac{1}{1000}$  normalen  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, die an  $\text{HNO}_3$   $\frac{1}{1000}$  normal ist und finden, daß die folgenden Bleimengen aus der festen in die flüssige Phase übergetreten sind:

Die Ausführung der zuletzt erwähnten Versuche wird dadurch erschwert, daß bereits das Abbröckeln von unsichtbaren Superoxydmengen, welche in die Lösung hineinfallen und beim Eindampfen der letzteren mitbestimmt werden, einen zu großen Austausch vortäuscht.

8. Bei den hier besprochenen Versuchen wurde allein vorausgesetzt, daß Blei und ThB mit der Hilfe von chemischen und elektrochemischen Reaktionen untrennbar sind, wie es zuerst von Fleck nachgewiesen und seither von vielen Seiten bestätigt wurde. Enthält, wie in der Einleitung bereits erwähnt, die eine Phase durchschnittlich pro Atom ThB z. B.  $10^{10}$  Atome und können wir in der vorher ThB-freien anderen Phase ein ThB-Atom nachweisen, so können wir daraus den Schluß ziehen, daß auch  $10^{10}$  Bleiatome von der ersten in die zweite Phase übergetreten sind. Wie viele Atome zwischen den zwei Phasen öfters Platz gewechselt haben, geht aus unseren Versuchen nicht hervor.

Es sei noch erwähnt, daß man, wenn es sich um Diffusionsvorgänge handelt, aus dem Vorhandensein eines ThB-Atoms streng genommen nicht folgern darf, daß wie oben  $10^{10}$  Bleiatome mit vorhanden sind, denn die Diffusionsgeschwindigkeiten von ThB und Pb sind nicht gleich. So weit es sich jedoch um feste und flüssige Phasen handelt, in welchen die

Diffusionsgeschwindigkeit von der Masse sehr wenig abhängig ist, wird man praktisch auch hier den obigen Schluß ziehen dürfen und z. B. aus der Diffusionsgeschwindigkeit von Bleiisotopen in Blei auf die von Blei in Blei schließen können.

### Zusammenfassung.

Der Austausch der Atome zwischen zwei Phasen, z. B. zwischen metallischem Blei und einer Bleinitratlösung, läßt sich verfolgen, wenn man das Blei in der einen Phase mit einem seiner Isotopen, z. B. mit  $ThB$  mengt (indiziert) und feststellt, wieviel vom letzteren in einer gegebenen Zeit in die andere Phase übergetreten ist.

Im Falle  $Pb/Pb(NO_3)_2$  ist der Austausch ein sehr reger und beruht der Hauptsache nach auf Lokalströmen. An einzelnen Stellen des Metalles geht etwas Blei in Lösung, an anderen Stellen scheidet sich Blei aus der Lösung aus.

Der Austausch zwischen einer Bleisuperoxydfläche und einer Bleinitratlösung ist viel geringer; er beträgt unter den in der Arbeit beschriebenen Versuchsbedingungen im Fall einer  $1/1000$  normalen Lösung im Lauf einer Minute nur den dritten Teil einer molekularen Bleisuperoxydschicht. Erst nach einer Stunde wird die ganze molekulare Oberflächenschicht ersetzt.

Man kommt bei der Anwendung des stabilen Bleisuperoxyds viel näher zum idealen Falle des »kinetischen Austausches« — Austausch bei völligem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen den zwei Phasen — als bei dem leicht angreifbaren metallischen Blei.

---