

Adsorption an Papier als Radiokolloidnachweis.

(Kurze Mitteilung.)

Von

T. Schönfeld und E. Broda.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 24. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

An Ionenaustauschern kann neben Austauschadsorption auch Kolloidadsorption stattfinden, die nicht eine Eigenschaft der austauschenden Gruppen, sondern der Oberfläche schlechthin ist. Gelingt es, zwischen den beiden Adsorptionsvorgängen zu unterscheiden, so kann man Kolloidteilchen und — in hochverdünnten Lösungen radioaktiver Stoffe — das Auftreten von „Radiokolloiden“¹ nachweisen.

Papier, das auf Grund der in der Cellulose vorhandenen Carboxylgruppen ein Ionenaustauscher — allerdings mit kleiner Austauschkapazität — ist²⁻⁵, eignet sich, wie hier gezeigt werden soll, wegen seiner großen Oberfläche und der raschen Gleichgewichtseinstellung der Austauschadsorption (ungefähr 5 Min.) zum Nachweis von Radiokolloiden.

Zur Untersuchung gelangten hochverdünnte Bleilösungen (Thorium B), die durch Emanieren aus Thoriumnitratlösungen hergestellt wurden und eine Bleikonzentration von ungefähr 10^{-15} Mol/Liter aufwiesen. Die Adsorption aus derartigen Lösungen an Papier und Glas konnte bereits eindeutig Ionenaustauschvorgängen zugeschrieben werden^{4, 5}; es handelt sich hier also nicht um die Adsorption von Radiokolloiden. Dagegen können unsere Beobachtungen über das Adsorptionsverhalten von Thorium B-Lösungen, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurden, nur durch die Annahme von Radiokolloidbildung erklärt werden. Allerdings kann noch nicht entschieden werden, ob es sich bei der hier beobachteten Kolloidbildung um eine direkte Unterschreitung des Löslichkeitsproduktes von Bleisulfid handelt, oder aber um Adsorption an unvermeidlich vorhandenen Verunreinigungen, wie an Staub oder an unlöslichen Sulfiden von spurenweise vorhandenen Metallen.

Nach Schubert^{6, 7} wirken Elektrolytzusätze bei Ionenaustausch ver-

¹ Siehe M. Haissinsky, Les Radiocolloides. Paris. 1934.

² E. Schmidt und Mitarbeiter, Cellulosechem. **13**, 129 (1932).

³ O. H. Weber, J. prakt. Chem. **158**, 33 (1941).

⁴ E. Broda und T. Schönfeld, Mh. Chem. **81**, 459 (1950).

⁵ T. Schönfeld und E. Broda, Mikrochem. (im Druck).

⁶ J. Schubert, J. Phys. Coll. Chem. **52**, 340 (1948).

⁷ J. Schubert und E. E. Conn, Nucleonics **4**, Nr. 6, 3 (1949).

drängend, also adsorptionsverringemd, bei Radiokolloidadsorption hingegen gar nicht oder adsorptionserhöhend. Tatsächlich wurde ohne Elektrolytzusatz aus neutraler, mit H_2S gesättigter Lösung unter gewissen Bedingungen eine Thorium B-Adsorption von 12% gemessen, während ein Gehalt von 0,01 Mol/Liter der Lösung an Kaliumchlorid, Bariumchlorid und Lanthanammmonitrat die Adsorption auf 70,77 und 87% steigerte.

Der radiokolloidale Charakter des Thorium B in diesen Lösungen kommt besonders in der pH-Abhängigkeit der Adsorption zum Ausdruck (Abb. 1). Durch Zusatz von Salzsäure wurden die Thorium B-Lösungen auf pH-Werte zwischen — 1,0 und 5,5 gebracht. In diese Lösungen wurde

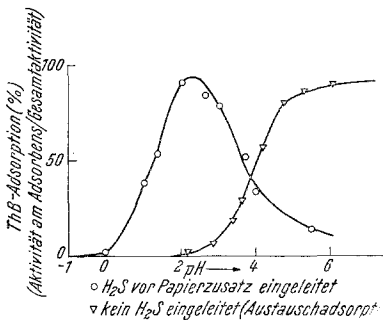


Abb. 1. Adsorption von Thorium B an Papier. Versuchsbedingungen: 30 cm³ Lösung, ThB-Konzentration $\sim 10^{-15}$ Mol/l, 0,06 g Papieradsorbens.

nun H_2S eingeleitet; nach 5 Min. wurde die Papieradsorptionsmasse zugesetzt und durch Röhren verteilt. Nach weiteren 10 Min. Einleiten wurden Adsorbens und Lösung durch Abnutschen getrennt und die Aktivitäten unter dem Geiger-Müller-Zählrohr bestimmt.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß es sich nicht um Ionenaustauschadsorption handeln kann; es muß ein anderer Adsorptionsmechanismus, offensichtlich Radiokolloidadsorption vorliegen. Im stark sauren Gebiet sinkt die Adsorption

erst ungefähr bei solchen Säurekonzentrationen ab, die Fällung von Bleisulfid in wägbaren Mengen verhindern. Das Maximum bei pH = 2 ist vielleicht auf unspezifische Ionenwirkung der Säure zurückzuführen.

Wie Versuche ergaben, kann zwischen Ionenaustausch- und Radiokolloidadsorption auch auf Grund der Austauschgeschwindigkeit zwischen adsorbierten radioaktiven Stoffen und inaktiven isotopen Ionen der Lösung unterschieden werden. Voraussetzung hierfür ist rasche Einstellung des Ionenaustauschgleichgewichtes, die beim Papier in wenigen Min., bei Kunstharzaustauschern jedoch gewöhnlich erst nach mehreren Stdn. erfolgt. Für „Thorium B-Sulfid“, das an Papier adsorbiert war, wurde stark verlangsamter Austausch beobachtet (Tabelle I). Wird verlangsamter Austausch nicht beobachtet, so kann dies jedoch noch nicht als schlüssiger Beweis gegen das Auftreten von Radiokolloiden gewertet werden, da bei extrem kleinen Kolloidteilchen schon kurze Zeiträume zum völligen Austausch der adsorbierten Kolloidteilchen mit den Ionen der Lösung ausreichen können.

Adsorption: aus Lösungen mit Thorium B-Konzentration $\sim 10^{-15}$ Mol/Liter an 0,06 g Papier.

Desorptionsbedingungen: jede Desorption gegen 30 cm³ 0,01 M Bleinitratlösung, pH ~ 5,5 (ungepuffert), Dauer jeder Desorption 15 Min.

Tabelle 1. Austausch von adsorbiertem Thorium B gegen Bleionen.

Adsorptionsbedingungen	Thorium B (% der Gesamtaktivität)			
	Desorption Nr.			am Papier verblieben
	1	2	3	
Lösung mit H ₂ S gesättigt, pH = 2	53	10	6	31
Kein H ₂ S eingeleitet, pH = 6	96	3	—	1

Der radiokolloidale Charakter des „Thorium B-Sulfids“ konnte auch durch Zentrifugenversuche nach der *Chamiéschen* Methode⁸ bestätigt werden. Während beim Schütteln in einem Vergleichsröhrchen nur 12% der Thorium B-Aktivität an den Wänden abgeschieden wurden — offensichtlich durch Adsorption — betrug die Abscheidung bei Zentrifugieren — also durch Adsorption plus Sedimentation — 57%.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* für sein förderndes Interesse.

Ein neues Verfahren zur Darstellung von wasserfreiem Vanadintrichlorid.

(Kurze Mitteilung.)

Von
V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.
(Eingelangt am 2. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Nov. 1950.)

Obwohl verschiedene Methoden zur Darstellung von wasserfreiem Vanadintrichlorid ausgearbeitet wurden¹⁻⁶, gehört diese Substanz immer noch zu den schwer zugänglichen Verbindungen. Während die Chlorierung

⁸ *C. Chamié* und *M. Guillot*, C. R. Acad. Sci. Paris **180**, 1187 (1930).

¹ *O. Ruff* und *H. Lickfett*, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 506 (1911).

² *J. Meyer* und *R. Backa*, Z. anorg. allg. Chem. **135**, 177 (1924).

³ *J. Meyer* und *W. Aulich*, Z. angew. Chem. **44**, 21 (1931).

⁴ *F. Ephraim* und *E. Ammann*, Helv. chim. Acta **16**, 1273 (1933).

⁵ *S. Bodfors*, *K. J. Karlsson* und *H. Sjödin*, Z. anorg. allg. Chem. **221**, 382 (1935).

⁶ *H. Funk* und *C. Müller*, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 94 (1940). Vgl. auch die Arbeiten von *G. Jantsch*, *K. Bergmann*, *H. Rupp*, Z. anorg. allg. Chem. **262**, 223 (1950), und *H. J. Emeléus*, *V. Gutmann*, J. chem. Soc. London **1949**, 2981.