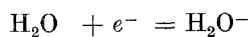
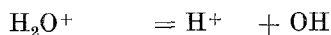


Neutrons ist von der gleichen Größenordnung wie die des einzelnen γ -Strahles. Man nimmt auf Grund eines reichen experimentellen Materials an^{3, 4}, daß die Bildung von aktiviertem Wasser gemäß den Reaktionen



erfolgt. Die Hydroxylradikale sind ein heftiges Oxydationsmittel. Soweit sie nicht durch Oxydationen verbraucht werden, reagieren sie zu H_2O_2 oder O_2 ab. Daß aber im Falle des As^{III} das Radikal OH wirksamer als das H_2O_2

ist, erkennt man eindeutig aus unserem Befund, daß vielstündiges Stehenlassen der mit Neutronen aktivierten Lösung nach Ende der Bestrahlung vor der chemischen Verarbeitung den Reduktionsgrad nicht weiter vermindert: Eine unter bestimmten Bedingungen mit der Neutronenquelle bestrahlte Lösung wurde in zwei Teile geteilt. Der eine Teil wurde sogleich, der andere erst nach 5 Stdn. chemisch aufgearbeitet. Die gefundenen Reduktionsgrade waren 41 bzw. 42%. Wäre H_2O_2 wirksam, so würde es *nach* Bestrahlungsende weiter wirken; tatsächlich erfolgt nennenswerte Oxydation aber nur *während* der Bestrahlung. —

Wir danken Frau Prof. *Berta Karlik* herzlich für die bereitwillige Überlassung der Neutronenquelle des Radiuminstituts der Akademie der Wissenschaften und Herrn Prof. *Karl Przibram* für sein freundliches Interesse.

Austauschadsorption radioaktiver Ionen an Papier.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Broda und **T. Schönfeld.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 1. März 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. März 1950.)

Die Adsorption der Zerfallsprodukte der Radiumemanation (RaA, RaB und RaC) an Papier wurde zuerst von *Godlewski*¹ untersucht und

³ *J. Weiß*, Nature (London) **153**, 748 (1944).

⁴ Siehe *F. S. Dainton*, Ann. Rep. chem. Soc. **45**, I (1948).

¹ *T. Godlewski*, Kolloid-Z. **14**, 229 (1914).

Tabelle I.

As ^{III} -Konzentration	Reduktionsgrad %
0	60
10 ⁻⁷ molar	65
10 ⁻⁶ „	70
10 ⁻⁵ „	81
10 ⁻³ „	85
10 ⁻² „	84

von ihm auf die Bildung von „Radiokolloiden“^{2, 3} zurückgeführt. *Lachs* und *Herszfinkiel*⁴ untersuchten den Einfluß von Salzen, einschließlich solcher des Bleis und Wismuts, auf die Adsorption von Radioblei und -wismut beim Filtrieren durch Papier. Sie kamen zum Ergebnis, daß die Radioelemente nicht in kolloidaler, sondern in ionogener Form adsorbiert werden. Da sich bei der Filtration, wie sie von den genannten Autoren durchgeführt wurde, kein Gleichgewicht einstellen konnte, haben ihre Beobachtungen aber nur qualitative Bedeutung.

Von uns angestellte Versuche zeigen nun eindeutig, daß die Adsorption an Papier auf *Ionenaustausch* zurückzuführen ist. Wir haben gewogene Mengen ligninfreier, ungeleimter Papierfaser bis zur Einstellung des Gleichgewichtes in den Lösungen unter Rühren suspendiert. An Stelle der kurzlebigen Stoffe RaB und RaC verwendeten wir in erster Linie das durch eine Emaniermethode hergestellte Thorium B, ein Bleisotop mit der Halbwertszeit 10,6 Stdn. Aktivitätsmessungen wurden mit dem *Geiger-Müller-Zählrohr* durchgeführt und erfolgten frühestens 4 Stdn. nach der Abtrennung, um die Einstellung des ThB-ThC-Gleichgewichtes zu gewährleisten. Gemessen wurde sowohl die Aktivität der Papieradsorptionsmasse als auch des in Lösung verbleibenden ThB, das zum Zweck der Messung mit Bleiträger als Sulfid ausgefällt wurde.

Messungen der Adsorption von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen der Konzentrationen 10^{-1} M bis 10^{-6} M (pH = 5), denen ThB als Indikator zugesetzt worden war, ergaben eine Absättigung des Adsorbens. Aus den erhaltenen Werten ließ sich die Kapazität des Papiers für Pb^{++} bestimmen. Die Annahme, daß die Austauschadsorption an den Carboxylgruppen der Zellulose stattfindet, wird durch die gefundene Kapazität erhärtet. Aus dieser errechnet sich ein Äquivalentgewicht des Papiers von $2,0 \cdot 10^4$ und daraus eine Glucosezahl (Anzahl der Glucoseeinheiten pro Carboxylgruppe) von 125. Dieses Ergebnis steht mit den von *Husemann* und *Weber*⁵ gefundenen Glucosezahlen für Holzzellulosen (90 bis 130) in guter Übereinstimmung.

Die Abhängigkeit der ThB-Adsorption an Papier vom pH (Tabelle 1) zeigt, daß es sich nicht um die Adsorption von Kolloidteilchen handelt. Bleihydroxyd fällt erst bei pH = 6 aus⁶, während die Adsorption kontinuierlich zunimmt, aber bereits bei niedrigen pH-Werten beträchtlich wird. Offenbar liegt ein Verdrängungsgleichgewicht $\text{Pb}^{++} \leftrightarrow \text{H}^+$ am Papier vor. Die Messungen mußten in Abwesenheit von Fremdkationen, d. h. mit ungepufferten Lösungen durchgeführt werden.

² *F. Paneth*, S.-B. Akad. Wiss. Wien **122**, 1079, 1637 (1913).

³ *M. Haïssinsky*, Les Radiocolloides. Paris. 1934.

⁴ *H. Lachs* und *H. Herszfinkiel*, J. Physique Radium **2**, 319 (1921).

⁵ *E. Husemann* und *O. H. Weber*, J. prakt. Chem. **159**, 335 (1941).

⁶ Siehe *H. T. S. Britton*, Endeavour **2**, 148 (1943).

Tabelle 1. Abhängigkeit der Adsorption von ThB vom pH.

pH	2,2	2,9	3,4	3,7	4,2	4,8	5,3	6,1
% Adsorption	2	4	17	29	58	78	87	89

Adsorbens: 0,06 gm Papier, Flüssigkeitsvolumen: 30 ccm, ThB-Konzentration: 10^{-15} M.

Untersuchungen über die verdrängende Wirkung verschiedener Ionen ergaben große Unterschiede in der Wirksamkeit ($Pb^{++} > Cu^{++} > H^+ \gg Ba^{++} \gg K^+$). Z. B. verdrängt H^+ -Ion das ThB etwa 10^3 mal stärker als K^+ -Ion.

Besonders anschaulich wird die Austauschadsorption am Papier durch Versuche mit radioaktivem Rubidium (^{86}Rb -Halbwertszeit 19,5 Tage) aufgezeigt. Unbehandeltes Papier kann als Ca-Papier aufgefaßt werden — ähnlich wie man von der H-Form, Na-Form usw. der Ionenaustauscher spricht. Wir haben nun durch Behandlung mit Säure und Salzlösungen das Ca^{++} vom Papier verdrängt und durch H^+ , K^+ , Li^+ ersetzt. Mit gravimetrischen Methoden ist ein solcher Austausch nur schwer nachweisbar; es handelt sich um etwa 10^{-5} Mol/gm Papier. Die Adsorption des Rb^+ aus einer 10^{-7} RbCl-Lösung wurde durch den vorangegangenen Ionenaustausch aber erheblich beeinflusst. Unter gleichen Bedingungen adsorbierte H-Papier 3,1% des Rb, Ca-Papier 7,7%, K-Papier 16,1% und Li-Papier 38%. Diese Resultate stehen in Übereinstimmung mit der von *Kunin* und *Barry*⁷ am Kunstharz-Ionenaustauscher Amberlite IRC 50, der als aktive Gruppen nur Carboxylgruppen enthält, gefundenen Verdrängungsreihe.

Die Rb-Adsorption ist ähnlich der ThB-Adsorption stark vom pH abhängig (Tabelle 2). Eine Bildung unlöslicher Körper (Kolloidteilchen) beim Rb ist aber unmöglich, es kann sich daher schon aus diesem Grunde nur um die verdrängende Wirkung der H^+ -Ionen handeln.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Adsorption von Rb vom pH.

pH	1,8	2,5	3,1	3,7	4,4	5,4	5,8
% Adsorption	1	2	4	5	16	43	57

Adsorbens: 0,20 gm Li-Papier, Flüssigkeitsvolumen: 30 ccm, Rb-Konzentration: 10^{-8} M.

Ähnliche Versuche wie mit Papier wurden auch mit Glas als Adsorbens angestellt. Dabei wurde ebenfalls Austauschadsorption, allerdings nicht als alleiniger Adsorptionsmechanismus beobachtet.

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

⁷ *R. Kunin* und *B. E. Barry*, Ind. Engng. Chem. 41, 1269 (1949).