

Über die Aufnahme von Blei und Wismut durch Glasoberflächen*.

Von

T. Schönfeld und S. Neumann.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 1. Juli 1954.)

Versuche über die Adsorption von Radioblei an Glas zeigen, daß aus wäßrigen Lösungen aufgenommene Bleitionen in zwei verschiedenen Zuständen am Glas vorliegen — einem lockeren Adsorptions-Zustand, der auf Ionenaustauschadsorption beruht, und einer festen, vorwiegend homöopolaren Bindung an das Glasnetzwerk. Weitere Versuche gaben Aufschluss über den Mechanismus der Aufnahme in die beiden Zustände. Die Messung der Adsorption und Desorption von Radioblei ist zur Untersuchung von Glasoberflächen geeignet: So ist es — wie durch Versuche an Natronglas und Quarzglas gezeigt wird — möglich, charakteristische Unterschiede zwischen den Oberflächen verschiedener Gläser festzustellen. Weiters erhält man für Glasproben gleicher Zusammensetzung Einblick in die chemische und thermische Vorgeschichte der Oberflächen. Schließlich liefert die Ablösung von Radioblei von Gläsern unter gewissen Bedingungen Aussagen über den Angriff von Lösungen auf das Glas. Auch Wismut kann an Glasoberflächen sehr fest gebunden werden.

1. Einleitung.

Die Eignung radioaktiv markierter Stoffe für die Untersuchung von Grenzflächenvorgängen mit geringen Stoffumsätzen beruht vor allem auf der niedrigen Erfassungsgrenze, die durch Messung radioaktiver Strahlen erzielt werden kann. Zahlreiche Untersuchungen haben sich daher dieser Methode bedient¹. Um den Mechanismus von Adsorptionsvor-

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert in Verehrung zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ Siehe E. Broda und T. Schönfeld, Radiochemische Methoden (Kapitel IV, Abschnitt 6) in Bd. II/1 des Handbuches der mikrochemischen Methoden. Wien. 1954.

gängen aufzuklären, ist es oft notwendig, die Adsorptionskinetik zu untersuchen. Hierbei kann man sich zusätzlich eine andere Eigenschaft der radioaktiven Stoffe zunutze machen, nämlich die Unterscheidbarkeit markierter von nichtmarkierten Atomen. Dadurch kann z. B. die Austauschgeschwindigkeit von Stoffen zwischen zwei miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen gemessen werden.

Nachdem schon frühere Versuche² darauf hingewiesen hatten, daß die Adsorption von Bleiionen aus wäßrigen Lösungen an Glas besonders fest ist, haben wir nun die Aufnahme von Blei und Wismut näher untersucht. Dadurch haben wir Aufschluß über den Mechanismus der Aufnahme, darüber hinaus aber auch Einblick in verschiedene Vorgänge an Glasoberflächen erhalten.

2. Arbeitsmethoden.

A. Glaswolle: Die meisten Versuche wurden mit weichem Natronglas (Merck p. A. Glaswolle) durchgeführt. Aus Messungen mit Okularmikrometer ergab sich unter Annahme einer Dichte von 2,4 eine Oberfläche von etwa 740 cm²/g.

Da sich Glasoberflächen bei der Lagerung oft beträchtlich verändern, wurden für die Versuche durch chemische Behandlung reproduzierbare Glasoberflächen hergestellt. Hierzu wurde die Glaswolle mehrere Stunden mit siedender Salpetersäure behandelt und dann mit destilliertem Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Man darf annehmen, daß durch eine solche Behandlung alle leicht desorbierbaren Ionen, also vor allem Natriumionen, durch Wasserstoffionen ersetzt werden und an der Glasoberfläche eine verhältnismäßig dicke Gelschicht gebildet wird³⁻⁶. Diese Behandlung hat auch den Vorteil, daß sie eine Glaswolle liefert, bei deren Suspension in den meisten neutralen oder sauren wäßrigen Lösungen keine merkliche Abgabe von Stoffen an die Lösung erfolgt. Die auf diesem Weg erhaltene Glaswolle wird im folgenden als „Säure-Glaswolle“ bezeichnet. Durch Erhitzen der Säure-Glaswolle im trockenen Zustand erhält man „Säure-Hitze-Glaswolle“.

Für die Versuche an Quarzglas wurde eine Quarzwolle der Fa. Heraeus benützt. Unter Annahme einer Dichte von 2,2 wurde für diese Wolle eine Oberfläche von etwa 2000 cm²/g gefunden.

B. Die verwendeten Radioelemente und ihre Messung: Sowohl die der Thorium-Zerfallsreihe angehörenden Radioelemente Thorium B (Blei 212) und Thorium C (Wismut 212), als auch die der Uran-Radiumreihe angehörenden Radioelemente Radium D (Blei 210) und Radium E (Wismut 210) wurden herangezogen. Thorium B und Thorium C wurden nach einer Emaniermethode aus konzentrierten Thoriumnitratlösungen praktisch trägerfrei gewonnen⁷. Radium D und Radium E wurden aus dem aktiven Rückstand

² T. Schönfeld und E. Broda, Mikrochem. **36/37**, 537 (1951).

³ E. Berger, Glastechn. Ber. **12**, 189 (1934).

⁴ A. Vasicek, Glastechn. Ber. **16**, 83 (1938).

⁵ A. Vasicek, Kolloid-Z. **11**, 86 (1939).

⁶ W. Geffcken, Glastechn. Ber. **24**, 143 (1951).

⁷ E. Broda, H. Fabitschowitz und T. Schönfeld, Mh. Chem. **83**, 462 (1952).

von Emanationsbirnen durch chemische Aufarbeitung mit einer kleinen Menge Bleiträger erhalten, so daß also Radium D in geringer spezifischer Aktivität vorlag.

Die Aktivitätsmessungen wurden mit einem *Geiger*-Glockenzähler ausgeführt, der ein relativ dickes Glimmerfenster besitzt. Beim Arbeiten mit den angeführten Radioelementen registriert dieses Zählrohr praktisch nur die von den Wismutisotopen Thorium C und Radium E und vom Folgeprodukt des Thorium C, Thorium C', emittierten β -Strahlen, jedoch nicht die sehr weichen β -Strahlen der Bleisotope Thorium B und Radium D. Aus dem zeitlichen Verlauf der mit dem Zählrohr gemessenen Aktivitäten kann man daher berechnen, wie weit die Probe vom radioaktiven Gleichgewicht entfernt ist, und daher auch, was das Verhältnis von Radioblei zu Radiowismut in einer Phase zum Zeitpunkt der Phasentrennung war. Nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes, die für Thorium B — Thorium C praktisch nach etwa 5 Stdn., für Radium D — Radium E nach etwa 4 Wochen erfolgt, ist die gemessene Aktivität nur mehr ein Maß für die Menge der Radioisotope des Bleis.

C. Bestimmung der Adsorption und Desorption der Radioelemente: Um einen Adsorptions- oder Desorptionswert zu erhalten, müssen grundsätzlich mindestens zwei der folgenden drei Größen bestimmt werden: Gesamtmenge an Radioelement im System, Menge des Radioelements adsorbiert, Menge des Radioelements in Lösung. Zur Bestimmung der Adsorption wurde zumeist der einfachste Weg beschritten — nämlich die Bestimmung der Menge des Radioelements in Lösung vor und nach dem zu untersuchenden Vorgang. Die Messung der Aktivität erfolgt hierbei an stets gleich großen Bleichromatniederschlägen, die durch Fällung aus bekannten Volumina der Lösungen nach Pufferung mit Ammonacetat gewonnen wurden. Wie sich zeigte, wird bei derartigen Fällungen das vorhandene Wismut quantitativ mitgerissen. Die zum Zeitpunkt der Phasentrennung an der Glaswolle befindliche Menge Radioelement ergibt sich dann aus der Differenz der Aktivitäten der Lösung vor und nach Adsorption. Wo diese Methode jedoch zu großen Fehlern Anlaß gegeben hätte⁸, wurde die am Adsorbens befindliche Menge der Radioelemente bestimmt, indem diese durch konzentrierte heiße Lauge quantitativ von der Glaswolle abgelöst wurden und nach Neutralisierung und Trägerzusatz als Chromat gefällt wurden. Zur Bestimmung der Desorption wurde die an die Lösung abgegebene Menge des Radioelements direkt bestimmt; als zweite Größe diente entweder die aus den Adsorptionswerten berechnete Gesamtmenge im System oder der durch Ablösen von der Glaswolle bestimmte nichtdesorbierte Anteil. Direkte Messungen der Aktivität an Glaswolle sind schlecht reproduzierbar und wurden nur in einzelnen Fällen zur qualitativen Orientierung herangezogen.

Um das Auftreten von Konzentrationsunterschieden in einer Lösung bei Adsorption oder Desorption zu verhindern, wurde bei allen Versuchen geschüttelt.

Alle hier berichteten Ergebnisse beruhen auf mindestens zwei Parallelversuchen. Um die Genauigkeit der Versuchsergebnisse festzustellen, wurde eine eingehende Untersuchung der Meßfehler vorgenommen⁸.

⁸ *S. Neumann*, Dissertation Universität Wien (1954).

3. „Feste Bindung“ oder „Eindiffusion“ von Bleiionen an Glasoberflächen.

Das bereits früher² beobachtete Adsorptionsverhalten von Radioblei an Glas kann grundsätzlich durch eine von zwei Annahmen gedeutet werden: 1. Die Bleiionen können an der Oberfläche sehr fest gebunden werden und tauschen daher mit Bleiionen der Lösung nur sehr langsam aus; 2. die Bleiionen diffundieren nach Aufnahme ins Glasinnere ein, wodurch die Wahrscheinlichkeit ihrer unmittelbaren Desorption bedeutend verringert wird.

Schon allgemeine Überlegungen zeigen, daß die erste Annahme richtig sein dürfte. Eine rasche Eindiffusion von Blei ins Glas ist auf Grund der Beobachtungen der Ionenleitung in Gläsern unwahrscheinlich. Während nämlich Natriumionen aus einem Amalgam oder einer Salzschnmelze durch Natronglasschichten zur Kathode (bestehend z. B. aus Quecksilber) wandern, konnte für mehrwertige Ionen noch nie merkliche Einwanderung in Gläser festgestellt werden^{9, 10}. Andererseits läßt die Existenz stabiler Bleigläser mit größeren Bleigehalten als dem Bleiorthosilikat entspricht¹¹, also von Gläsern, in denen Blei eindeutig als Netzwerkbildner auftritt, feste Bindung von Blei an Glas immerhin möglich erscheinen.

Eine eindeutige Unterscheidung zwischen „fester Bindung“ und „Eindiffusion“ ist durch einen Desorptionsversuch möglich: Glaswolle, an der Radioblei adsorbiert wurde, wird sofort nach Ende der Adsorption in inaktiver Bleinitratlösung suspendiert. Läßt man die Glaswolle für ein Vielfaches der Dauer der Adsorption in der Desorptionslösung suspendiert, so müßte bei Vorliegen eines Diffusionsmechanismus praktisch das gesamte Radioblei wieder desorbiert werden. Ein mit Radium D durchgeführter Versuch, bei dem die Desorption in 10^{-3} m Bleinitratlösung auf mehr als 4 Monate (das 200fache der Adsorptionszeit) ausgedehnt wurde, ergab jedoch, daß nach Ende der Desorption noch mehr als ein Zehntel des ursprünglich adsorbierten Radiobleis von der Glaswolle festgehalten wurde. Auch einige weiter unten zu besprechende Versuchsergebnisse bestätigen, daß Diffusion keine Rolle spielt und daher feste Bindung von Blei an Glas auftritt.

Daß zwei Bindungszustände vorliegen, erkennt man auch aus dem Verlauf der Desorption bei kürzeren Desorptionszeiten (Tabelle 1). Ein Teil des aufgenommenen Radiobleis wird sehr rasch desorbiert, der andere Teil nur sehr langsam.

⁹ C. A. Kraus und E. H. Derby, J. Amer. Chem. Soc. 44, 2783 (1922).

¹⁰ G. W. Morey, Properties of Glass. New York. 1938.

¹¹ K. Fajans und N. Kreidl, J. Amer. Ceram. Soc. 31, 105 (1948).

Der große Unterschied zwischen den beiden Zuständen des aufgenommenen Bleis wird noch deutlicher, wenn man die Geschwindigkeit der Desorption berechnet. Da für jeden einheitlichen Bindungszustand eine exponentielle Abnahme der in ihm befindlichen Menge mit der Zeit zu erwarten ist, kann man die Desorptionsgeschwindigkeiten durch „Halbwertszeiten“ ausdrücken. Für den lockeren Zustand wurde die Halbwertszeit aus den ersten drei Werten von Tabelle 1 berechnet, deren relative Lage mit einer exponentiellen Abnahme der adsorbierten Menge gut übereinstimmt; sie beträgt etwa 10 Min. Die Halbwertszeit der Desorption aus dem festen Bindungszustand kann man in folgender Weise abschätzen: Nach Adsorption von langlebigem Radioblei an Glaswolle wurde zuerst durch 6 Wochen gegen inaktives Bleinitrat desorbiert. Dann wurde die in den folgenden 12 Wochen an inaktive Bleinitratlösung abgegebene Menge Radioblei bestimmt. Diese betrug 12,5% der zu Beginn dieser Zeitspanne am Adsorbens vorliegenden Menge. Nimmt man an, daß die Desorption aus dem festen Bindungszustand einem einfachen Exponentialgesetz gehorcht, so errechnet sich daraus eine Halbwertszeit von zwei Jahren. Das Verhältnis der beiden Halbwertszeiten beträgt also mehrere Größenordnungen.

Tabelle 1. Verlauf der Desorption von Radioblei von Glaswolle.
(Versuchsbedingungen: Säure-Hitze-Glaswolle, Desorption in 0,001 m Bleinitratlösung.)

Dauer der Desorption (Stunden)	Desorption in % des adsorbierten Radiobleis
0,1	20
0,25	34
1,0	53
4,0	60
27,0	63

4. Bindungszustände von Blei an Glasoberflächen und Mechanismus der Aufnahme.

Um das Verständnis der folgenden Abschnitte zu erleichtern, soll schon an dieser Stelle — zunächst ohne Beweisführung — jenes Bild vom Wesen der beiden Bindungszustände und vom Mechanismus der Aufnahme gegeben werden, das sich aus dem gesamten Versuchsmaterial ergibt. Die Besprechung der einzelnen Versuchsergebnisse wird dann zeigen, wie diese zu dem Bild führen.

Die Glasoberfläche, das heißt die durch $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ -Austausch entstandene Quellschicht, kann als Kationenaustauscher betrachtet werden, an dessen SiO^- -Endgruppen Adsorption der Bleiionen in den lockeren Bindungszustand durch elektrostatische Anziehung erfolgt. Dieser Charakter der lockeren Adsorption geht aus Desorptionsversuchen (Tabelle 2) anschaulich hervor. Man erkennt, daß verschiedene saure oder neutrale Lösungen mit einer gewissen Ionenkonzentration den gleichen Anteil des Radiobleis — offensichtlich also alle locker adsorbierten

Ionen — verdrängen, während die Desorption mit destilliertem Wasser wesentlich geringer ist. Hier gelten also offenbar die gleichen Gesetzmäßigkeiten, die schon bei der Adsorption durch die Beobachtung der Wirkung von Salzzusätzen festgestellt wurden².

Tabelle 2. Desorption von Radio-
blei gegen verschiedene
Lösungen.
Versuchsbedingungen: Säure-Glas-
wolle, Desorptionsdauer 4 Stdn.

Desorptionslösung	Desorption in % des adsorbierten Radiobleis
10 ⁻³ m Pb(NO ₃) ₂	56
4 n HNO ₃	52
0,04 n HNO ₃	57
Destilliertes Wasser	12

In der Quellschicht sind die meisten Endgruppen auch noch nach der Adsorption von Radio-blei aus hochverdünnten Lösungen mit kovalent gebundenen Wasserstoffionen besetzt. Dadurch ist die Konzentration freier Anionenendgruppen in der Quellschicht sehr gering und die Anwendung der *Donnan-Membran-Vorstellungen*¹² führt zu dem Ergebnis, daß die Konzentration aus der Lösung aufgenommener beweglicher Anionen

in der Gelschicht nur wenig geringer als die Konzentration dieser Anionen in der Lösung ist. Aus diesem Grund dürften die locker adsorbierten Radiobleiionen jeweils nur einer SiO⁻-Endgruppe zugeordnet sein, die eine ihrer beiden Ladungen absättigt, während die zweite Ladung durch ein leicht bewegliches Anion neutralisiert sein dürfte. Befindet sich nun in entsprechender räumlicher Lage zu der das Bleiion festhaltenden SiO⁻-Endgruppe eine SiOH-Endgruppe, so kann das Bleiion mit beiden Endgruppen in Wechselwirkung treten und dadurch vom lockeren in den festen Bindungszustand übergehen. Hierbei wird das Wasserstoffion der SiOH-Endgruppe freigesetzt. Der große Unterschied in der Desorptionsgeschwindigkeit aus den beiden Bindungszuständen weist darauf hin, daß die feste Bindung nicht einfach durch die Summierung der elektrostatischen Wechselwirkungen mit zwei Anionenendgruppen zustande kommt, sondern daß sie qualitativ verschieden, das heißt weitgehend homöopolar ist.

Das Zustandekommen der festen Bindung kann auf Grund der Vorstellungen von *Weyl*^{12a} mit der großen Polarisierbarkeit des Bleiions in Beziehung gebracht werden. Nähert sich das zweiwertige Bleiion negativ geladenen Sauerstoffionen, wie sie in den SiO⁻-Endgruppen der Glasoberfläche vorhanden sind, so werden seine zwei Hüllenelektronen abgestoßen und es entsteht eine Elektronenverteilung, die auf der den

¹² Siehe z. B. *W. C. Baumann* und *J. Eichhorn*, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2830 (1947).

^{12a} *W. A. Weyl*, *Trans. Soc. Glass Technol.* **32**, 247 (1948).

Sauerstoffionen zugewandten Seite dem vierwertigen Bleiion, auf der abgewandten Seite einem ungeladenen Bleiatom entspricht. Beim vierwertigen Blei kommen die charakteristischen Eigenschaften der vierten Gruppe des periodischen Systems, zu denen auch die Neigung zur Ausbildung homöopolarer Bindungen gehört, deutlich zum Ausdruck. Offensichtlich besteht diese Neigung nicht nur für das vierwertige Bleiion, sondern auch für die „vierwertige Seite eines disproportionierten zweiwertigen Bleiions“.

Während man annehmen darf, daß die Bindungsstärke der lockeren Adsorption an allen Adsorptionsstellen annähernd die gleiche ist, ist die Stärke des festen Bindungszustandes wohl nicht scharf definiert, sondern dürfte eine breite Verteilung aufweisen. Verantwortlich hierfür ist in erster Linie die Tatsache, daß die gegenseitige Lage der beiden beteiligten SiO^- -Endgruppen von Bindungsstelle zu Bindungsstelle variiert. Aber auch die übrige Umgebung beeinflusst die Bindungsfestigkeit des homöopolar gebundenen Bleiions. So dürften verschiedene Koordinationszahlen für Blei möglich sein, wodurch es zu unterschiedlichen Feldwirkungen auf das Bleiion, damit zu einer Änderung der Polarisierbarkeit des Bleis durch die SiO^- -Endgruppen und durch diese zu einer Änderung der Bindungsfestigkeit kommt.

5. Die Geschwindigkeit der Aufnahme von Radioblei in die beiden Bindungszustände.

Die Geschwindigkeit von Ionenaustauschadsorption aus gerührten Lösungen kann grundsätzlich durch die Geschwindigkeit eines oder mehrerer von drei Vorgängen bestimmt werden, nämlich durch die Geschwindigkeit der Diffusion durch die am Austauscher anhaftende Grenzschicht, die Geschwindigkeit der Diffusion im Austauscher selbst und die Geschwindigkeit der eigentlichen chemischen Reaktion des Austauschvorganges¹³. Während für Austauscher mit stark sauren Endgruppen gefunden wurde, daß die Diffusionsvorgänge geschwindigkeitsbestimmend sind, kann bei Austauschern, die gewisse Ionen nicht nur elektrostatisch, sondern auch homöopolar oder komplex binden, die chemische Reaktion des Austausches geschwindigkeitsbestimmend sein. Bei solchen Austauschern wird die Aufnahmegeschwindigkeit merklich davon abhängen, ob an den Anionenendgruppen bei Beginn der Adsorption ionogen oder homöopolar gebundene „Ionen“ vorhanden sind. Für die Adsorption von Radioblei an Glasoberflächen wird man daher unterschiedliche Geschwindigkeiten der Aufnahme in den lockeren Adsorptionszustand zu erwarten haben, je nachdem, ob es sich um ein säurebehandeltes

¹³ G. E. Boyd, A. W. Adamson und L. S. Myers, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2836 (1947).

Glas handelt oder um ein Glas, bei dem die Wasserstoffionen der Oberfläche durch nicht homöopolar gebundene Ionen ersetzt wurden.

Man erkennt aber auch, daß der Übergang vom lockeren in den festen Bindungszustand dann rasch verlaufen wird, wenn an den der Stelle primärer Adsorption benachbarten Endgruppen locker adsorbierte Ionen sitzen. Die Übergangsgeschwindigkeit vom lockeren in den festen Bindungszustand wird natürlich auch von den sterischen Verhältnissen an den einzelnen Adsorptionsstellen wesentlich beeinflußt.

Tabelle 3. Verlauf der Adsorption von Radioblei an Glas.

A. Adsorption an Säure-Glaswolle. B. Adsorption an Säure-Hitze-Glaswolle (20 Stdn. auf 200° C erhitzt).

Versuchsbedingungen: Volumen der Radiobleilösung 120 ml, Gewicht der Glaswolleproben 1,15 g.

Dauer der Adsorption (Stdn.)	Adsorption in % der gesamten Radiobleimenge	
	A	B
1	33	54
2	45	60
20	89	79
45	93	82

Der zeitliche Verlauf der Aufnahme an Säure- und Säure-Hitze-Glaswolle bestätigt diese Annahmen (siehe Tabelle 3). Man erkennt, daß die Adsorption an Säure-Hitze-Glaswolle zunächst rascher verläuft. Nach etwa 15 Stdn. erreicht aber die Adsorption an Säure-Glaswolle gleich große Werte und überschreitet die Adsorption an Säure-Hitze-Glaswolle bei noch längeren Adsorptionszeiten.

Folgende Erklärung liegt für diesen Verlauf nahe: Beim Erhitzen der Säure-Glaswolle dürften die an den Endgruppen der Quellschicht sitzenden H⁺-Ionen zu einem gewissen Teil durch Na⁺-Ionen ersetzt werden, die aus dem Glasinneren herausdiffundieren. Ursache dieser Wanderung ist in erster

Linie das starke Konzentrationsgefälle der Natriumionen zwischen Glasinnerem und Glasoberfläche. Hierzu kommt aber noch die bei höheren Temperaturen auftretende zusätzliche Anreicherung von Natriumionen an der Oberfläche, die auf der oberflächenspannungserniedrigenden Wirkung dieser Ionen beruht^{14, 15}. Auf Grund der Umwandlung von SiOH in SiONa-Endgruppen ist aber eine merkliche Beschleunigung der Adsorption und des Überganges in den festen Bindungszustand zu erwarten.

Die höheren Adsorptionswerte für Säure-Glaswolle nach längeren Adsorptionszeiten lassen sich durch die Annahme deuten, daß die Erhitzung zu einer Verringerung der Anzahl der für die Adsorption verfügbaren Endgruppen an der Glasoberfläche führt. Als Ursache hierfür kommen einerseits Wasserabspaltung unter Ausbildung neuer Si—O—Si-Brücken, andererseits sterische Effekte in Frage, die gewisse Gruppen für Bleiionen unzugänglich machen.

¹⁴ W. Rosenhain, J. Soc. Glass Technol. 11, 77 (1927).

¹⁵ W. A. Weyl und H. S. Williams, Glass Ind. 26, 275 (1945).

Über die Aufnahme in den festen Bindungszustand, die schon bei den eben diskutierten Adsorptionsversuchen eine Rolle spielte, geben auch Versuchsreihen Auskunft, bei denen Adsorptions- und Desorptionsbedingungen innerhalb einer Versuchsreihe konstant gehalten, die Glaswolleproben jedoch zwischen Adsorptionsende und Desorptionsbeginn verschieden lang und unter verschiedenen Bedingungen gelagert wurden (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4. Lagerungsversuche.

Versuchsreihe	Vorbehandlung der eingesetzten Säure-Glaswolle	Dauer der Adsorption (Stdn.)	Lagerung zwischen Adsorptionsende und Desorptionsbeginn			% Radioblei desorbiert ¹⁶
			Dauer (Stdn.)	Temperatur (° C)	Zustand bei Beginn der Lagerung an Luft	
1	Keine	3	2	23	trocken	60
			3	23	,,	58
			10	23	,,	52
			22,5	23	,,	38
2	Keine	0,05	—	—	—	61
			10	23	trocken	44
			10	23	feucht	21
3	20 Stdn. auf 200° C erhitzt	2	—	—	—	44
			1	23	trocken	44
			15	23	,,	39
			36	23	,,	43
4	20 Stdn. auf 200° C erhitzt	2	—	—	—	42
			1	200	trocken	32
			6	200	,,	27
			26	200	,,	29
5	2,5 Stdn. auf 200° C erhitzt	0,03	—	—	—	38
			18,5	23	trocken	34
			18,5	200	,,	23
			18,5	200	feucht	9

Bevor auf die Folgerungen bezüglich des Überganges in den festen Bindungszustand eingegangen wird, die diese Versuche gestatten, soll darauf hingewiesen werden, daß sie die Annahme einer festen Bindung von Radioblei an Glasoberflächen eindeutig bestätigen. Tritt schon bei Lagerung von Säure-Hitze-Glaswolle bei Zimmertemperatur kein Absinken der Desorptionswerte mit der Dauer der Lagerung auf (Versuchsreihe 3), so zeigt Versuchsreihe 4, daß selbst Lagerung bei erhöhter Temperatur nur ein anfängliches, aber mit der Lagerungsdauer nicht weiter fortschreitendes Absinken der Desorptionswerte bewirkt, so daß Eindiffusion von Bleionen ins Glas nicht einmal als Nebeneffekt vorliegen kann. (Bei Vorliegen eines Diffusionseffektes würde die Temperaturerhöhung diesen bedeutend ver-

¹⁶ Desorption gegen 10^{-3} m Bleinitratlösung; Dauer 3 Stdn.

größern; nimmt man an, daß die Aktivierungsenergie der Diffusion den für Festkörperdiffusionsvorgänge typischen Wert von 20 kcal/Mol besitzt, so würde die Temperaturerhöhung von 25° auf 200° C eine Vergrößerung der Diffusionsgeschwindigkeit etwa um den Faktor 10^5 bewirken.)

Von den in Tabelle 3 wiedergegebenen Versuchsergebnissen soll zuerst das unterschiedliche Verhalten von Säure-Glaswolle (Versuchsreihe 1) und Säure-Hitze-Glaswolle (Versuchsreihe 3) besprochen werden. Während die Desorption von Säure-Glaswolle nach trockener Lagerung bei Zimmertemperatur mit der Lagerungsdauer deutlich abnimmt, sind die Desorptionswerte bei Ausführung des gleichen Versuches an Säure-Hitze-Glaswolle nach kurzer Lagerung bedeutend geringer als für Säure-Glaswolle, nehmen aber mit zunehmender Lagerungszeit nicht weiter ab. Dieser Unterschied dürfte — ebenso wie die Unterschiede in der zeitlichen Abhängigkeit der Gesamtadsorption — darauf zurückzuführen sein, daß beim Erhitzen der Säure-Glaswolle SiOH- in SiONa-Endgruppen umgewandelt, also Endgruppen mit locker adsorbierten Ionen zur Verfügung gestellt werden.

Die Versuchsreihen 4 und 5 zeigen, daß der Übergang in den festen Bindungszustand durch Erhöhung der Lagerungstemperatur stark beschleunigt wird. Da die Lagerungsversuche bei Zimmertemperatur nicht zu sehr langen Lagerungszeiten ausgedehnt wurden, kann noch nicht festgestellt werden, ob es sich bei der Abnahme der Desorption in den Versuchsreihen 4 und 5 nur um einen kinetischen Effekt handelt oder ob auch die Gleichgewichtswerte bei sehr langer „heißer“ und „kalter“ Lagerung verschieden sind. Da die Erhitzung der Glaswolle durch Dehydratisierung eine starke Schrumpfung der Gelschicht bewirkt, wäre es denkbar, daß beim Erhitzen auch Umlagerungen an der Glasoberfläche auftreten, die den bereits adsorbierten Bleiionen Übergang in den festen Bindungszustand auch an solchen Stellen ermöglichen, an denen er ohne Erhitzung überhaupt nicht auftreten kann. Beim Erhitzen feuchter Glaswolle treten noch zusätzliche Oberflächenvorgänge auf — z. B. Angriff durch wäßrige und feste Lauge —, die sehr komplex sind. Aussagen über die relative Rolle der einzelnen Teilvorgänge sind daher nicht möglich.

Versuchsreihe 2 zeigt, daß die Desorption bedeutend verringert wird, wenn man die Glaswolle nicht trocken, sondern in Berührung mit im Gleichgewicht befindlicher hochverdünnter Lösung lagert. Dadurch wird bestätigt, daß die Wahrscheinlichkeit des Überganges in den festen Bindungszustand nicht an allen Stellen primärer Adsorption gleich groß ist. Durch die Anwesenheit der Flüssigkeitsschicht wird nämlich eine wiederholte Adsorption und Desorption individueller Bleiionen ermöglicht. Wenn die Übergangswahrscheinlichkeit an allen Stellen primärer Adsorption eines Adsorbens gleich groß ist, dann bleibt ein solcher Vorgang

ohne Einfluß auf den zu irgendeiner Zeit festgebundenen Anteil der Ionen; wenn jedoch die Übergangswahrscheinlichkeiten variieren, dann führt er bei längeren Lagerungszeiten zu einer Vergrößerung des festgebundenen Anteils.

6. Aufnahme von Wismut durch Glas.

Wismut wird — zumindest unter gewissen Bedingungen — an Glas stärker adsorbiert als Blei. Bringt man Glas- oder Quarzwolle für einige Minuten in eine hochverdünnte Thorium B-Thorium C-Lösung, erzeugt nach Trennung von Adsorbens und Lösung in dieser einen Bleichromatniederschlag und beginnt sofort mit der Aktivitätsmessung an Glaswolle und Niederschlag, so zeigt die Gegenüberstellung des Aktivitätsverlaufes an den beiden Proben (Abb. 1), daß die Glaswolle ein größeres Verhältnis Thorium C-Thorium B als die Lösung aufweist, daß also Wismut bevorzugt adsorbiert wurde.

Radiowismut wird sogar aus 10^{-3} m Bleinitratlösung adsorbiert. Wird nämlich bei dem oben besprochenen Versuch über die Desorption von Radium D der zeitliche Verlauf der Aktivität des aus der Lösung gewonnenen Bleichromatniederschlages verfolgt, so findet man, daß die Aktivität mit der Halbwertszeit des Radium E (5 Tage) von Null ansteigt. Da Wismut bei den Fällungen quantitativ mitgerissen wird, kann man schließen, daß die Desolutionslösung zum Zeitpunkt der Fällung Radioblei (Radium D), aber kein Radiowismut (Radium E) enthielt. Das aus dem desorbierten Radium D durch Zerfall gebildete Radium E ist offenbar zur Gänze von der Glasoberfläche aufgenommen worden. Unter einigen vereinfachenden Annahmen kann man zeigen, daß dieser Adsorptionsvorgang mit einer Halbwertszeit von weniger als einer halben Stunde abgelaufen sein muß⁸.

Eine eingehendere Untersuchung des Bindungszustandes von Wismut an Glas wurde nicht durchgeführt. Doch dürfte auch beim Wismut ein

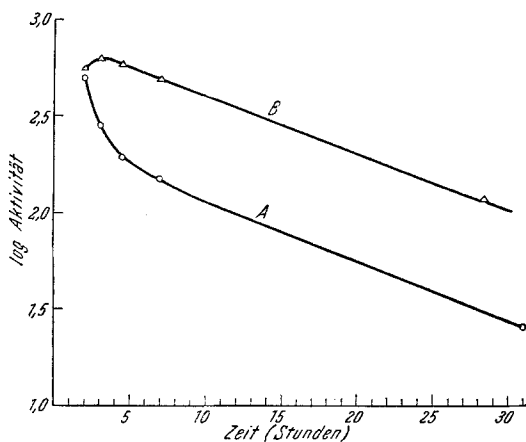


Abb. 1. Abklingkurven der Radioelemente (ThB—ThC) nach Adsorption an Quarzglaswolle.
 A: Aktivität der Quarzglaswolle.
 B: Aktivität des aus der Lösung gewonnenen Bleichromatniederschlages.

homöopolarer Bindungszustand auftreten. Für eine solche feste Bindung des Wismuts an die SiO^- -Endgruppen des Glasnetzwerkes sprechen die hohe Polarisierbarkeit des Wismutions, seine dreifache Ladung und seine im Verhältnis zum Bleiion geringe Größe. Auch die Existenz von Gläsern mit hohen Wismutgehalten¹¹ zeigt, daß Wismut zumindest teilweise als Netzwerkbildner auftritt. Bei den Versuchen mit Radioblei und -wismut werden vor allem wohl jene Wismutionen auf diese Weise fest gebunden, die in der Glasoberfläche durch radioaktiven Zerfall von Radiobleiatomen gebildet werden.

Allerdings scheint die Ausbildung eines festen Bindungszustandes des Wismuts auch über einen anderen Weg als den möglich zu sein, der für die Bleiaufnahme angenommen wurde. Bei der Adsorption von Radium E aus der 10^{-3} m Bleinitratlösung ist nämlich die Bleikonzentration um viele Größenordnungen höher als die Wismutkonzentration, so daß eine Aufnahme des Wismuts durch Ionenaustausch kaum möglich erscheint. Überdies ist es fraglich, ob das Wismut, das sehr stark zur Kolloidbildung neigt und bei dessen Radioisotopen auch die Bildung von Radiokolloiden wiederholt beobachtet wurde¹⁷, in diesen Lösungen überhaupt als Ion vorliegt. Vielleicht erfolgt also die Aufnahme von Radiowismut durch Glasoberflächen über die Aufnahme von Radiokolloidteilchen.

7. Anwendungsmöglichkeiten der Adsorption und Desorption von Radioblei und -wismut an Glas.

A. Vergleich von verschieden vorbehandelten Glasproben.

Das Adsorptionsverhalten der Glaswolle wird durch thermische Behandlung beträchtlich verändert. So wird durch Erhitzen sowohl die Geschwindigkeit der Adsorption wie auch der bei längeren Adsorptionszeiten auftretende Wert verändert (siehe Tabelle 3). Weitere Versuche⁸ zeigten, daß diese Änderungen des Adsorptionsverhaltens von der Temperatur und Dauer der Hitzevorbehandlung abhängen. Bei den Lagerungsversuchen wurde eine Beeinflussung der Desorptionswerte durch vorheriges Erhitzen der Glaswolle festgestellt. Auch chemische Vorbehandlung ist wirksam. Eine Erhöhung der Adsorption wurde durch mehrstündige Vorbehandlung von Säure-Glaswolle mit 1 n Natronlauge und auch durch wiederholte scharfe Trocknung feuchter Glaswolle hervorgerufen, während Säurebehandlung von Säure-Hitze-Glaswolle die Adsorption verringerte⁸.

Es folgt, daß die Messung der Radiobleiadsorption und -desorption zur Feststellung von Veränderungen an Glasoberflächen dienen kann.

¹⁷ M. Haissinsky, Les radiocolloides. Paris. 1934.

Beispielsweise könnte man auf diesem Wege in empfindlicher Weise feststellen, ob zwei aus dem gleichen Glas stammende Proben den gleichen thermischen und chemischen Verhältnissen ausgesetzt worden sind.

B. Vergleich von Oberflächen verschieden zusammengesetzter Gläser.

Um erste Anhaltspunkte für einen Vergleich zwischen verschiedenen zusammengesetzten Gläsern zu erhalten, wird man die Einflüsse der thermischen und chemischen Vorgeschichte auszuschalten trachten. So kann man z. B. die zu vergleichenden Gläser durch Kochen mit Säure in „Säure-Gläser“ überführen; auch Ablösung der Quellschicht durch Lauge oder Lauge-Säure-Behandlung kann von Nutzen sein.

Als Beispiel sei hier über vergleichende Versuche an säurebehandeltem Natronglas und Quarzglas berichtet. Die Adsorptionswerte (Tabelle 5) zeigen, daß am Quarzglas bedeutend weniger Radioblei pro Quadrat-zentimeter Oberfläche adsorbiert wurde als an Natronglas. Da man wohl annehmen muß, daß beide Gläser SiOH-Endgruppen aufweisen, für die primäre Adsorption also zumindest sehr ähnliche Verhältnisse bestehen, kann dieser Befund grundsätzlich durch eine der folgenden Annahmen gedeutet werden: 1. Die Oberflächenschicht des Quarzglases ist bedeutend dünner als die des Natronglases, doch ist in beiden Schichten die Konzentration der Adsorptionszentren gleich groß; 2. beide Oberflächenschichten sind gleich dick, doch ist die Konzentration der Adsorptionszentren in der Quarzoberfläche geringer; 3. sowohl die Dicke der Oberflächenschicht als auch die Konzentration der Adsorptionszentren sind verschieden.

Nun zeigten Desorptionsversuche (Tabelle 5), daß an Quarz- und Natronglasoberflächen der gleiche Anteil des aufgenommenen Radiobleis fest gebunden wird. Daraus folgt, daß Übergang in den festen Bindungszustand in beiden Fällen beinahe gleich wahrscheinlich ist. Da aber eine Veränderung der Konzentration die Lage der Endgruppen zueinander und damit die Übergangswahrscheinlichkeit verändern würde, muß die Konzentration der Endgruppen in beiden Oberflächen ungefähr gleich groß sein. Die Quellschicht am Quarzglas ist also dünner als die am Natronglas, beide haben aber einen ähnlichen Aufbau.

Man kann nun die Verteilung eines in Mikromengen vorliegenden Ions zwischen einem gewissen Adsorbens und einer Lösung, die mit Ausnahme des betrachteten Ions konstante Zusammensetzung aufweist, einfach durch einen Verteilungskoeffizienten beschreiben. Gibt man die Konzentrationen an Glas durch die Konzentrationen in der Quellschicht an, so wird natürlich wegen der Ähnlichkeit der Quellschichten der gleiche Verteilungskoeffizient für Quarz- und für Natronglas gelten.

Durch einen Vergleich der experimentell erhaltenen Adsorptionswerte kann man unter Berücksichtigung der spezifischen (geometrischen) Oberflächen (cm^2/g) der beiden Gläser das Verhältnis der Dicken der beiden Quellschichten berechnen. Aus den angeführten Versuchen ergab sich, daß die Quellschicht an Quarzglas etwa ein Zehntel so dick wie die an Natronglas ist.

Tabelle 5. Vergleich der Adsorption an Natronglas und Quarzglas.

Versuchsbedingungen: Alle Proben mit Säure vorbehandelt, Adsorption aus 50 ml Lösung, Adsorptionsdauer 3 Stdn., Desorption gegen 10^{-3} m Bleinitratlösung, Desorptionsdauer 4 Stdn.

Probe	Gewicht der Probe (g)	Adsorption in % der gesamten Radiobleimenge	Desorption in % der adsorbierten Radiobleimenge
Quarzglaswolle...	0,323	27,8	59,5
Natronglaswolle..	0,298	56,9	64,0

C. Untersuchung des Glasangriffes.

Eine praktisch verwendbare Methode zur Untersuchung des Glasangriffes mittels radioaktiver Indikatoren wäre von großem Nutzen, da man mit ihrer Hilfe den Angriff bei Zimmertemperatur und in verhältnismäßig kurzen Versuchszeiten bestimmen könnte. Vom chemischen Standpunkt wäre natürlich ein Radioisotop des Siliziums für solche Untersuchungen am geeignetsten. Das einzige leicht herstellbare Radioisotop, Silizium 31, besitzt jedoch nur eine Halbwertszeit von 2,8 Stdn., so daß Versuche mit diesem Radioelement nur in Laboratorien ausgeführt werden können, die sich in der Nähe einer starken Neutronenquelle (Uranreaktor) befinden. Für zahlreiche Untersuchungen dürfte aber Markierung des Glases mit den leicht zugänglichen und hinlänglich langlebigen Radioelementen Radium D und Radium E einen nützlichen Ersatz darstellen. Allerdings darf bei Anwendung nicht übersehen werden, daß der Unterschied im Verhalten von Pb—O—Si-Bindungen und Bi—O—Si-Bindungen einerseits und Si—O—Si-Bindungen andererseits unter gewissen Bedingungen zu einer stark bevorzugten Ablösung der Radioelemente führen könnte.

Erste Versuche über die Desorption von an Glaswolle adsorbiertem Radioblei durch Lauge zeigten die zu erwartende Parallelität zwischen Ablösung des Radioelements und den der Literatur entnommenen Angaben über den Laugenangriff: Nach Adsorption von Radioblei an Glaswolle wurde diese zuerst 5 Stdn. in 10^{-3} m Bleinitratlösung suspendiert,

wodurch der Großteil der locker gebundenen Radiobleiionen entfernt wurde. Dann wurden Proben der so behandelten Glaswolle mit verschiedenen Lösungen behandelt. Die Desorptionswerte (Tabelle 6) zeigen, daß Ablösung aus dem festen Bindungszustand auftritt und mit der Laugenkonzentration wächst. Bei 0,1 n NaOH ist der Angriff auf das Glasgerüst offenbar noch sehr gering. Da überdies die verdrängende Wirkung der Natriumionen gering ist, liegen die Desorptionswerte in diesem Falle sogar unterhalb jenes Wertes, der durch Verdrängung mit inaktivem Bleinitrat erhalten wurde.

Daß beim Laugenangriff gerade jene Mengen Blei und Wismut desorbiert werden, die sich in den abgelösten Schichten befinden, ergibt sich auch aus der Beobachtung, daß bei Einwirken von Lauge auf Glaswolle, an der adsorbiertes Radium D und Radium E in radioaktivem Gleichgewichte stehen, auch die abgelösten Radioelemente das gleiche Mengenverhältnis aufweisen.

Versuche mit Glasproben, an denen die Radioelemente adsorbiert wurden, liefern höchstens qualitative Aussagen über den Glasangriff. Quantitative Übereinstimmung zwischen den abgelösten Mengen der Radioelemente und den abgelösten Glasmengen ist vor allem deshalb nicht möglich, weil — wie zusätzliche Versuche zeigten⁸ — die Konzentration der Bleiionen schon innerhalb solcher Schichten mit zunehmender Tiefe stark abnimmt, die vom Laugenangriff bereits nach kurzer Zeit erfaßt werden.

Quantitative Ergebnisse wären wohl nach homogener Markierung durch Zugabe von Radioblei zur Glasschmelze zu erwarten.

Wir danken Prof. Dr. *L. Ebert* und Doz. Dr. *E. Broda* für die Förderung dieser Arbeit und den Kollegen *H. Volk* und *Frl. E. Rasny* für die Durchführung der Versuche an Quarzwolle. Die Messungen radioaktiver Strahlen wurden mit einem aus den Mitteln der *Treitl*-Stiftung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften erbauten Zählgerät ausgeführt.

Tabelle 6. Desorption von Radio-blei durch Lauge.

Versuchsbedingungen: 1. Desorption 5 Stdn. gegen 10^{-3} m Bleinitratlösung, Dauer der 2. Desorption 14 Stdn.

Lösung bei 2. Desorption	Relative Desorptionswerte
10^{-3} m $Pb(NO_3)_2$	1,0
4 n NaOH	2,0
1 n NaOH	1,6
0,1 n NaOH	0,9