

Einfluß der radioaktiven Strahlung auf das heterogene Gleichgewicht im System Festkörper — Lösung

Von

V. I. Spitzin*, E. A. Tortschenkowa und I. N. Glaskowa

Aus dem Institut für physikalische Chemie
der Akademie der Wissenschaften der UdSSR,
Moskau

(Eingegangen am 8. Mai 1970)

1. Mit Hilfe der Durchflußmethode wurden die Werte der elektrokinetischen Potentiale von radioaktiven und der nicht-radioaktiven Bariumsulfatproben gemessen.

2. Es wurde bewiesen, daß je nach dem Verfahren der Herstellung von BaSO_4 -Proben diese sowohl einen positiven als auch einen negativen Wert des ζ -Potentials aufweisen können. Bei der Fällung im neutralen Medium (Na_2SO_4) läßt sich der BaSO_4 -Niederschlag durch einen negativen Wert des ζ -Potentials, bei der Fällung im sauren Medium (H_2SO_4) durch einen positiven Wert des ζ -Potentials kennzeichnen.

3. Durch die Einführung von radioaktivem Schwefel (^{35}S) in das BaSO_4 -Präparat wird das Vorzeichen der Ladung der Oberfläche nicht beeinflußt, aber der Wert des elektrokinetischen Potentials wird geändert. Die erwähnten Änderungen hängen mit dem Gehalt an radioaktivem Isotop im Niederschlag zusammen. Der extreme Einfluß läßt sich bei einer spezifischen Radioaktivität von 1—2 mC/g nachweisen.

Influence of Radioactive Radiation on the Heterogeneous Equilibrium in the System Solid—Solution

1. The electrokinetic potentials of radioactive and non-radioactive barium sulfate samples have been determined by the streaming potential method.

2. It has been shown that depending on the method of preparation, BaSO_4 samples can have both positive and negative ζ -potentials. In the case of deposition in a neutral medium (Na_2SO_4) the BaSO_4 deposit can have a negative ζ -potential, whereas when it is prepared in an acid medium (H_2SO_4) the value of the ζ -potential is positive.

3. The introduction of radioactive sulfur-35 into BaSO_4 deposit does not affect the sign of the surface charge, but changes the electrokinetic potential value. These changes

* Herrn Prof. Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

depend on the radioactive isotope content in the deposit. The extremal effect is observed with specific radioactivity 1–2 mCu/g.

Durch die im Festkörper vor sich gehenden radioaktiven Umwandlungen können verschiedene Effekte in dessen Innerem und an der Oberfläche hervorggerufen werden. Unter dem Einfluß der Strahlung läßt sich eine teilweise Ionisierung der Atome bzw. deren Übergang in den angeregten Zustand beobachten. Durch die Rückstoßkerne können Defekte im Kristallgitter des Stoffes hervorggerufen und an dessen Oberfläche zusätzliche aktive Zentren gebildet werden. Als Folge der Emission der geladenen Teilchen können elektrische Ladungen sowohl innerhalb als auch an der Oberfläche des radioaktiven Festkörpers entstehen. Durch die erwähnten Vorgänge wird die freie Energie des Kristallgitters erhöht, das System verliert den Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts. Es wäre natürlich zu erwarten, daß die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Substanzen, die radioaktive Isotope enthalten, sich von den Eigenschaften unterscheiden werden, die denselben Verbindungen mit ausschließlich stabilen Isotopen eigen sind. Dies bezieht sich vor allem auf die Erscheinungen, die an der Phasengrenzfläche vor sich gehen (Adsorption, Isotopenaustausch, Verdampfung, Auflösung u. a. m.). In vorangegangenen Untersuchungen^{1–6} wurde festgestellt, daß die radioaktive Strahlung eine Störung des Zustands der Oberflächenschicht zur Folge hat und somit den Charakter der heterogenen Prozesse ändert. Am häufigsten ließ sich die Änderung des Zustandes der Festkörperoberfläche im Laufe der Herstellung des Präparates nachweisen, in Einzelfällen ließ sich auch eine „Ansammlung“ des Radiationseffektes beobachten. Es ist kennzeichnend, daß die Selbstbestrahlung der Substanz sich als wirksamer erwiesen hat im Vergleich zu einer Bestrahlung von außen. Es wurde, darüber hinaus, nachgewiesen, daß nicht ausschließlich die im Festkörper bzw. in dem seine Teilchen umgebenden Medium vor sich gehenden chemischen Radiationerscheinungen für die Änderungen des Charakters der physikalisch-chemischen Vorgänge, die an der Phasengrenzfläche erfolgen, verantwortlich sind; es spielen

¹ V. I. Spitzin, *Isvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* **1958**, 1296.

² V. I. Spitzin und I. E. Michailenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **121**, 319 (1958).

³ V. I. Spitzin und W. W. Gromow, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **123**, 772 (1958).

⁴ V. I. Spitzin, A. W. Kisselew, L. D. Beliakowa und W. W. Gromow, *Isvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* **1960**, 1311.

⁵ V. I. Spitzin, *Z. physik. Chem.* **232**, 325 (1966).

⁶ V. I. Spitzin, I. E. Simakow und N. P. Schurawlew, *Isvest. Akad. Nauk SSSR, Schriftenreihe Chemie* **1968**, 2433.

dabei auch andere Faktoren eine bestimmte Rolle, darunter die Ladung der Probe.

Somit wurde die Frage über die Notwendigkeit einer direkten Untersuchung des Zustandes der Grenzfläche zwischen zwei Phasen, von denen eine, und zwar die feste, radioaktiv ist, aktuell. Am zweckmäßigsten erwies sich die Messung des elektrokinetischen Potentials eines solchen Systems. Die Ergebnisse der durchgeführten Arbeit werden im vorliegenden Bericht dargelegt.

Als Objekt der Untersuchung wurde Bariumsulfat gewählt, und zwar dank seiner spezifischen Eigentümlichkeiten. Es bildet typische Ionenkristalle, weist eine geringe Löslichkeit und keine Neigung zur Bildung von Hydraten auf; seine Niederschläge lassen sich leicht herstellen, und zwar mit einer verschiedenen Charakteristik der Oberfläche (Ausmaß und Form der Teilchen).

Bisher liegen verhältnismäßig wenige Arbeiten vor, die einer Bestimmung des elektrokinetischen Potentials der Niederschläge des Bariumsulfats in seiner gesättigten Lösung gewidmet sind. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind widerspruchsvoll, sowohl in bezug auf den Wert als auch auf das Vorzeichen des ζ -Potentials. Laut Literaturangaben^{7, 8} liegt das elektrokinetische Potential des Bariumsulfats in seiner gesättigten Lösung in Wasser bei -7 bis -8 mV. Ein negativer Wert des ζ -Potentials wurde auch von *Kolthoff*⁹ ermittelt. In anderen Abhandlungen¹⁰⁻¹⁵ wurde dagegen festgestellt, daß die Proben des Bariumsulfats in der wäßrigen Lösung ein positives ζ -Potential annehmen. Für synthetische Präparate wurden $+25$ mV gemessen, für Proben natürlichen Baryts $+5,4$ mV¹⁰. Da aber die Präparate des Bariumsulfats in den erwähnten Untersuchungen nicht unter identischen Bedingungen bereitet wurden, könnte man annehmen, daß dies eine unterschiedliche Struktur der Oberfläche der Niederschläge zur Folge haben könnte, was die Ursache der widerspruchsvollen Angaben über die Werte des ζ -Potentials bildete.

Im Zusammenhang damit wurde von uns in erster Linie eine Untersuchung des elektrokinetischen Potentials der nach verschiedenen

⁷ R. G. Ruyssen, J. Physic. Chem. **44**, 265 (1940).

⁸ R. G. Ruyssen und R. Loos, Nature **162**, 741 (1948).

⁹ L. H. Reyerson, I. M. Kolthoff und K. Coad, J. Physic. Chem. **51**, 321 (1947).

¹⁰ A. S. Buchanan und E. Heymann, Proc. Roy. Soc. [London] **195 A**, 150 (1948).

¹¹ A. S. Buchanan und E. Heymann, Nature **161**, 649 (1948).

¹² A. S. Buchanan und E. Heymann, J. Colloid. Sci. **4**, 137, 151, 159 (1949).

¹³ T. Morimoto, Bull. Chem. Soc. Japan **37**, 386 (1964).

¹⁴ D. A. Friedrichsberg und W. Ja. Barkowsky, Kolloidn. J. [Russ.] **26**, 722 (1964).

¹⁵ B. N. Ghosh und S. Bandyapadhyay, J. Indian Chem. Soc. **39**, 314 (1962).

Methoden bereiteten Bariumsulfatniederschläge vorgenommen, die ermittelten Ergebnisse wurden vom Standpunkt der physikalisch-chemischen Charakteristik der Oberfläche aus beurteilt.

Für die Untersuchungen wurden zwei Präparate von Bariumsulfat gewählt. Das Präparat **A** wurde durch gleichzeitiges Eingießen von je 100 ml 0,05M-BaCl₂- und 0,05M-Na₂SO₄-Lösungen in 1 l heißen (80 bis 90° C) bidestillierten Wassers im Laufe einer Stunde bei ständiger Durchmischung hergestellt. Ebenso wurde das Präparat **B** aus 0,05M-BaCl₂- und H₂SO₄-Lösungen hergestellt. Die Niederschläge wurden in beiden Fällen in der Mutterlauge im Laufe von 20 Stdn. bei Raumtemperatur stengelassen, wonach sie auf einem Glassinterfilter Nr. 4 abgetrennt, mit Wasser bis zum konstanten Wert der elektrischen Leitfähigkeit des Waschwassers gespült und bei 110° C getrocknet wurden.

Bei der Herstellung von radioaktiven Bariumsulfatniederschlägen wurde in den Niederschlag während der Fällung ³⁵S, der eine weiche β-Strahlung ($E_{\max} = 0,167$ MeV) besitzt, in Form von Sulfat-Ion eingeführt.

Das elektrokinetische Potential der Präparate in einer durch BaSO₄ gesättigten Wasserlösung wurde durch Messung des Durchflußpotentials festgestellt und anhand der Formel von *Smoluchowsky—Helmholtz*¹⁶:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\kappa E}{D \cdot P} \text{ m V} \quad (1)$$

ermittelt, wobei:

η = Zähigkeit des Elektrolyts;

D = dielektrische Konstante des Elektrolyts;

P = Druck, unter dem der Elektrolyt die Niederschlagblende passiert;

E = Durchflußpotential;

κ = spezifische elektrische Leitfähigkeit des Systems.

Da gegenwärtig keine genauen Angaben über den Charakter der Änderung der Viskosität und der dielektrischen Konstante der durchfließenden Flüssigkeit in engen Kapillaren vorliegen und es praktisch unmöglich ist, diese Messungen vorzunehmen, wurden für die Berechnungen des elektrokinetischen Potentials Tabellenwerte $D = 80,4$ (20° C) und $\eta = 0,01$ Poise für das Ausgangslösungsmittel, also Wasser, genommen. Die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung in den Poren der Pulverblende im Vergleich zu einer freien Elektrolytlösung

¹⁶ O. N. Grigorow, S. P. Kosjmina, A. W. Markowitsch und D. A. Friedrichsberg, Elektrokinetische Eigensch. der kapillaren Systeme. Monograph. Sammelheft, Verlag d. Akad. der Wissensch. d. UdSSR, 1956.

(κ_v) wurde durch die Einführung der Berichtigung für den Wert der Oberflächenleitfähigkeit (κ_s)

$$\kappa = \kappa_v + \kappa_s \quad (2)$$

berücksichtigt.

Indem wir in die Gl. (1) die Zahlenwerte für D und η einsetzen und berücksichtigen, daß in κ sowohl die Volumen- als auch die Oberflächenleitfähigkeit enthalten sind, erhalten wir für die Ermittlung des Potentials (20° C) folgende Formel

$$\zeta = 1,06 + 10^5 \frac{E}{P} \kappa \text{ mV} \quad (3)$$

E , P und κ wurden experimentell ermittelt.

Die Messung des Durchflußpotentials wurde mittels der Anlage vorgenommen, deren Schema aus der Literatur¹⁷ entnommen wurde. Das Gerät wurde aus Molybdänglas hergestellt und die einzelnen Bauelemente wurden durch Schriffe verbunden. Die aus dem Pulver des zu untersuchenden Präparats zusammengesetzte Blende befand sich im Rohr, in welches von beiden Seiten Platinelektroden eingesetzt wurden. Um das Forttragen der feinen Teilchen des Bariumsulfats mit der durchfließenden Flüssigkeit zu vermeiden, wurden zwischen der Blende und den Elektroden Scheiben aus Preßglas angebracht; diese dienten auch zur Regelung der Blendengröße. Die Blende aus dem Bariumsulfatpulver hatte Zylinderform, Höhe 9 mm, Durchmesser 19 mm. Diese Ausmaße der Blende reichten aus, um die laminare Strömung der Flüssigkeit in Poren des Systems zu gewährleisten. Die Platinelektroden stellten perforierte 1 mm dicke Scheiben mit 14 mm Durchmesser dar. Um die Polarisation zu vermeiden, wurden die Elektroden mit AgCl überzogen¹⁸. Es ist bekannt^{10, 11}, daß durch einen solchen Überzug der Wert des Durchflußpotentials nicht beeinflußt wird. Daß keine Polarisation eintritt, wurde durch das Durchlaufen des Elektrolyts durch die Blende zuerst in einer und danach in entgegengesetzter Richtung überprüft.

Das Durchpressen der Flüssigkeit durch die Blende erfolgte mittels Stickstoff, welcher einer vorhergehenden Reinigung unterworfen wurde (gesättigte Lösung von Pyrogallol in 10proz. KOH, hierauf ein Filter aus granuliertem CaCl₂).

Das Durchflußpotential E wurde mit Hilfe eines Potentiometers LP-58 gemessen. Die Genauigkeit der Bestimmung war $\pm 0,5$ mV. Die Anzeige des Geräts wurde nach dem Einstellen des konstanten Wertes des Potentials abgelesen, was meistens im Laufe einiger Stunden eintrat.

¹⁷ D. W. Fuerstenau, Min. Engng. 8, 834 (1966).

¹⁸ H. T. B. Britton, Hydrogen Ions [London] 1955, p. 39.

Für die mit BaSO_4 gesättigte wäßrige Lösung betrug die Zeit der Gleichgewichtseinstellung 10—12 Std., für BaCl_2 - bzw. Na_2SO_4 -Lösungen (die auf gesättigten Lösungen BaSO_4 vorbereitet wurden) dauerte die Gleichgewichtseinstellung 2—3 Std. Das Durchflußpotential wurde bei 18—23° C gemessen. Da der Temperaturkoeffizient des ζ -Potentials des BaSO_4 — 0,2 mV/Grad beträgt¹², was innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit liegt, wurden keine Korrekturen für die Temperaturabhängigkeit des Durchflußpotentials angebracht.

Das Durchflußpotential wurde mehrmals, unter verschiedenen Druck, gemessen. Das elektrokinetische Potential wurde nur für konstantes Verhältnis E/P bestimmt. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit des durchfließenden Elektrolyts in den Poren der Blende wurde mit dem Leitfähigkeitsmesser CDM-2 gemessen; durch dieses Gerät wurde eine Meßgenauigkeit von $\pm 1\%$ gewährleistet. Die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyts wurde direkt in den Poren der zu untersuchenden Bariumsulfatblende ermittelt. Nachdem das Durchflußpotential gemessen wurde, wurden die Elektrolytzellen auf die Brücke der Leitfähigkeit umgeschaltet und somit der Widerstand der Arbeitslösung (R_d) in den Blendenporen gemessen. Durch die Blende des BaSO_4 wurde danach eine 0,1*n*-KCl-Lösung durchgelassen, deren Leitfähigkeit (κ_c) für die gegebene Temperatur bekannt ist. Mittels des Widerstandswerts dieser Kontrolllösung (R_c) wurde die Konstante der Zelle ermittelt, und zwar:

$$K = \kappa_c \cdot R_c. \quad (4)$$

Nach den ermittelten Werten von K und R_d wurde die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Arbeitselektrolyts für die zu untersuchende Bariumsulfatblende errechnet. In der auf solche Weise ermittelten elektrischen Leitfähigkeit κ wurden sowohl die Volumen- (κ_v) als auch die Oberflächenleitfähigkeit (κ_s) eingeschlossen.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen des elektrokinetischen Potentials einer Probe Bariumsulfat war $\pm (4\text{—}6)\%$, für verschiedene Proben einer Art (A bzw. B) schwankte diese in den Grenzen $\pm (5\text{—}8)\%$.

Das elektrokinetische Potential des Präparates A in mit BaSO_4 gesättigter wäßriger Lösung war negativ, — (15 ± 1) mV. Am Präparat B ließ sich eine positive Ladung der Oberfläche nachweisen, sein ζ -Potential war + (16 ± 2) mV. Die Unterschiede im Vorzeichen des ζ -Potentials zeugten davon, daß die unter verschiedenen Bedingungen bereiteten Präparate des Bariumsulfats eine unterschiedliche Struktur der elektrischen Doppelschicht aufweisen. Man nimmt gewöhnlich an, daß die Ladung der Oberfläche durch die Adsorption des Gitterions bestimmt wird, welches in der Lösung im Überschuß vorhanden ist. Für die vorliegende Arbeit wurden alle Präparate aus äquimolaren Reagens-

lösungen bereitet und dadurch die Tendenz zur Ausbildung einer Ladung auf Kosten der Adsorption solcher Ionen auf der Kristalloberfläche ausgeschlossen. Um die Rolle der Gitterionen in der Bildung der elektrischen Doppelschicht zu klären, wurden die ζ -Potentiale der Präparate in BaCl_2 - und Na_2SO_4 -Lösungen verschiedener Konzentration gemessen.

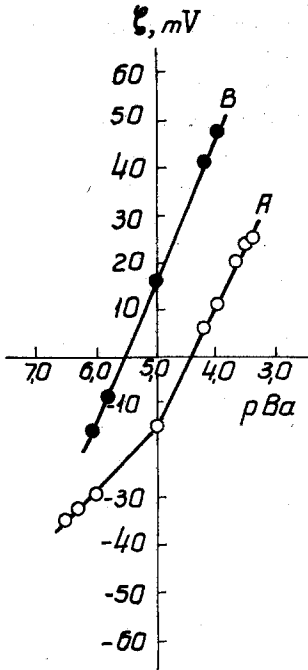


Abb. 1. Abhängigkeit des ζ -Potentials von dem Logarithmus der Konzentration der Ba^{2+} -Ionen, $p\text{Ba}$, für die Präparate verschiedener Art

Die geradlinige Abhängigkeit des ζ -Potentials von dem Logarithmus der Konzentration der Bariumionen (Abb. 1) zeigt, daß für die zwei Typen der Bariumsulfatniederschläge eine typische Adsorption der potentialbildenden Ionen stattfindet, deren Isothermen durch die Gleichung

$$\zeta_1 = a_1 - b_1 \cdot p\text{Ba} \quad (p\text{Ba} < 5) \quad (5)$$

$$\zeta_2 = a_2 - b_2 \cdot p\text{Ba} \quad (p\text{Ba} > 5) \quad (6)$$

ausgedrückt werden können.

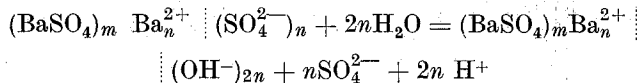
Für eine gesättigte BaSO_4 -Lösung ist $C_{\text{Ba}} = C_{\text{SO}_4} = 10^{-5}M$, woraus $\lg C_{\text{Ba}} = \lg C_{\text{SO}_4} = -5$, d. h. $p\text{Ba} = 5$. Die Konzentration der Ba^{2+} -Ionen in den aus mit BaSO_4 gesättigten Wasserlösungen bereiteten Elektrolyten wird aus dem Löslichkeitsprodukt errechnet. Die Werte $p\text{Ba} < 5$ entsprechen den BaCl_2 -Lösungen, die $p\text{Ba}$ -Werte > 5 den Na_2SO_4 -Lösungen.

Die Gleichung des rechten Zweiges der Kurve (5) entspricht der Adsorption der Ba^{2+} -Ionen, die Gleichung des linken Zweiges (6) der Adsorption der SO_4^{2-} -Ionen. Durch die Werte

$$b_1 = \frac{\Delta \zeta_1}{\Delta p\text{Ba}} \quad \text{und} \quad b_2 = \frac{\Delta \zeta_2}{\Delta p\text{Ba}},$$

die den Tangens des Neigungswinkels der Geraden zur Abszissenachse darstellen, läßt sich entsprechend der Grad der Adsorption dieser Ionen kennzeichnen. Deren Werte, die für die Präparate A und B errechnet wurden, zeigen, daß der Adsorptionsgrad der Bariumionen durch die Bariumsulfatniederschläge praktisch der gleiche war (b_i für Präparat A war 32,6, für Präparat B: 28,0).

Was die SO_4^{2-} -Ionen betrifft, so läßt sich eine derartige Gesetzmäßigkeit nicht nachweisen (b_2 für Präparat **A** war 12,0, für Präparat **B** — 31,0). Durch diese Angaben wurde die Annahme¹⁰⁻¹² bestätigt, daß das Kraftfeld des Bariumsulfatgitters Bariumionen spezifisch zu adsorbieren vermag. Der von uns im Vorzeichen der Ladung der in verschiedenen Medien hergestellten Präparate nachgewiesene Unterschied hängt, allem Anschein nach, mit der Bildung der Solvatschale um ein positiv geladenes Bariumsulfateilchen zusammen. Die Zusammensetzung der Solvatschale hängt mit dem Charakter des Mediums zusammen, in welchem der Niederschlag gebildet wurde. Bei der Fällung des Bariumsulfats aus einem neutralen Medium (Präparat **A**) findet an der Oberfläche des Niederschlags die Adsorption der Hydroxyionen aus dem Wasser statt (der pH-Wert der Mutterlauge war 5,02, während der pH-Wert der Na_2SO_4 -Ausgangslösung — 7,59 und der BaCl_2 -Lösung — 7,06 war), was eine Bildung des hydrolytischen Komplexes an der Oberfläche der Teilchen zur Folge hatte. Durch den Letztgenannten wird auch die negative Ladung der Oberfläche des Präparates **A** bedingt. Der gegebene Vorgang läßt sich in Form des Schemas



darstellen.

Bei der Fällung im sauren Medium (Präparat **B**) wird die Hydratation der Bariumionen unterdrückt und die Teilchen behalten die positive Ladung der Oberfläche bei, die den Kristallen des Bariumsulfats eigen ist.

Tabelle 1. ζ -Potentiale von BaSO_4 -Niederschlägen

Präparat BaSO_4	Spezifische Radioaktivität von BaSO_4 , mC/g	ζ -Potential, mV
A	nichtradioaktiv	— 15 ± 1
	1,2	— 18 ± 1
	2,4	— 19 ± 1
	10,0	— 13 ± 1
	13,0	— 12 ± 1
	15,2	— 11 ± 1
	20,0	— 8 ± 1
B	nichtradioaktiv	+ 16 ± 2
	1,0	+ 12 ± 1

Die Meßergebnisse des ζ -Potentials der radioaktiven Bariumsulfatniederschläge mit einer unterschiedlichen spezifischen Aktivität (^{35}S) zeigen (Tab. 1), daß durch die Einführung von radioaktivem ^{35}S in das

Bariumsulfat das Vorzeichen der Ladung der Oberfläche nicht beeinflusst, der Wert des elektrokinetischen Potentials aber geändert wird. Der Grad der Änderung hängt dabei mit dem Niveau der Salzradioaktivität zusammen und ist für die Präparate A und B unterschiedlich.

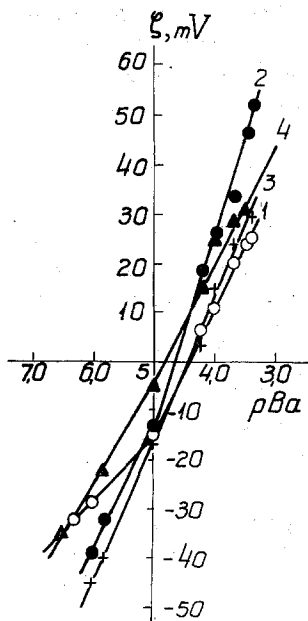


Abb. 2

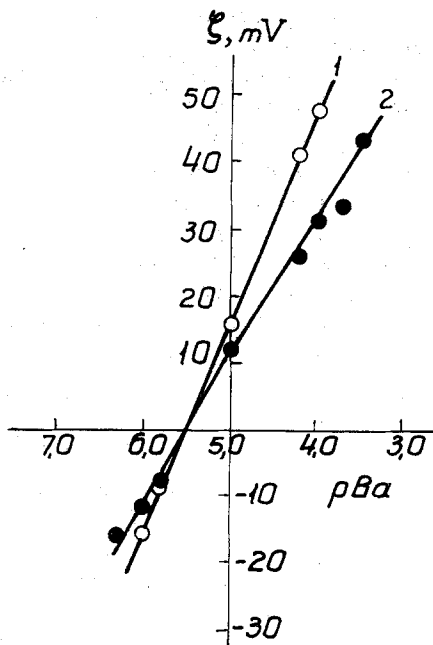


Abb. 3

Abb. 2. Abhängigkeit des ζ -Potentials von dem Logarithmus der Konzentration der Ba^{2+} -Ionen, $p\text{Ba}$ (Präparat A). 1 = Nicht-radioaktives Präparat; 2 = spezifische Aktivität 1,0 mC/g; 3 = spezifische Aktivität 10,0 mC/g; 4 = spezifische Aktivität 20,0 mC/g

Abb. 3. Abhängigkeit des ζ -Potentials von dem Logarithmus der Konzentration der Ba^{2+} -Ionen, $p\text{Ba}$ (Präparat B). 1 = Nicht-radioaktiver Niederschlag; 2 = spezifische Aktivität 1,0 mC/g

Bei den Proben des Präparats A wird durch Steigerung der Radioaktivität auf 1—2 mC/g eine Erhöhung des negativen Wertes des ζ -Potentials, hingegen bei 2—20 mC/g dessen Verringerung hervorgerufen. Im Falle des Präparats B ist die Höhe des positiven Wertes des ζ -Potentials der Probe mit einer spezifischen Aktivität von 1 mC/g geringer als bei einem nicht-radioaktiven Präparat.

Durch die Einführung einer radioaktiven Quelle in den Niederschlag kann, vom Standpunkt der Elektrostatik aus, eine Änderung des Kraftfeldes des Kristallgitters hervorgerufen werden, was sich in der Bindungsfestigkeit der Gitterionen widerspiegeln muß. Um die Änderung dieser Bindungsfestigkeit einzuschätzen, wurde das ζ -Potential der BaSO_4 -Proben verschiedener Art in Bariumchlorid- und Natriumsulfatlösungen gemessen (Abb. 2, 3).

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß die Wechselwirkung der Gitterionen mit der Oberfläche der BaSO_4 -Proben unabhängig von der Stärke der Radioaktivität dem Gesetz der Adsorption der potentialbildenden Ionen untergeordnet ist. Die Natur der Bindung der Ba^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen mit der Oberfläche der das radioaktive ^{35}S enthaltenden Niederschläge bleibt dieselbe wie im Fall der nicht-radioaktiven Niederschläge. Der Adsorptionsgrad der Gitterionen hängt jedoch mit dem Wert der Radioaktivität des BaSO_4 zusammen (Tab. 2). Die Änderung der Adsorbierbarkeit der Ionen mit der Erhöhung der Radioaktivität der Niederschläge geht bei den Präparaten **A** nicht analog wie bei den Präparaten **B** vor sich. Im Falle einer positiven Ladung der Oberfläche (Präparat **B**) wird durch die Einführung der Radioaktivität von 1 mC/g die Adsorption beider Ionen herabgesetzt; anders verhalten sich die Präparate, deren Oberfläche eine negative Ladung hat (Präparat **A**). Eine Erhöhung der Radioaktivität hat zuerst eine Steigerung der Adsorbierbarkeit der Ionen zur Folge, die einen maximalen Wert bei der spezifischen Radioaktivität von 1—2 mC/g erreicht, wonach die Adsorbierbarkeit wieder absinkt.

Tabelle 2. Werte $\Delta\zeta/\Delta\text{pBa}$ für die Niederschläge von BaSO_4

Präparat	BaSO_4	Spezifische Radioaktivität von BaSO_4 , mC/g	$\Delta\zeta/\Delta\text{pBa}$	
			pBa < 5	pBa > 5
A		Nichtradioaktiv	32,6	12,0
		1,2	36,0	30,1
		2,4	41,3	25,0
		10,0	28,6	23,8
		20,0	26,2	20,0
B		Nichtradioaktiv	28,0	31,0
		1,0	20,0	25,0

Die nachgewiesenen Erscheinungen lassen sich, allem Anschein nach, folgenderweise erklären. Durch die ununterbrochene β -Strahlung des ^{35}S werden an der Oberfläche der BaSO_4 -Teilchen positiv geladene Zentren gebildet. Durch deren Auftreten wird eine Störung des energetischen Feldes des Kristallgitters hervorgerufen, was seinerseits die Änderung des Adsorptionsvermögens der Gitterionen zur Folge hat.

Durch die Akkumulation der positiven Ladung wird vor allem die Adsorption der Bariumionen verhindert. Infolgedessen wird die durch adsorbierte Bariumionen (Präparat **B**) bedingte, positive Ladung der Oberfläche geringer, und der Wert des ζ -Potentials des BaSO_4 erweist sich als geringer im Vergleich zum nicht-radioaktiven BaSO_4 . Beim Vorhandensein von Ionen, die keine Gitterionen sind, in der Doppelschicht wird deren Zusammenhang mit der Oberfläche des radioaktiven Kristalls geändert. Einem stärkeren Einfluß in dieser Hinsicht sind Ionen unterworfen, die mit dem Bariumion zusammenhängen. Bei dem Präparat **A** stellt ein solches das OH^- -Ion dar. Mit einer Verringerung der Anzahl der adsorbierten Ba^{2+} -Ionen wird auch die Adsorption der OH^- -Ionen verringert, worauf die Änderung des pH-Mediums während der Bildung des Niederschlags hinweist (Tab. 3).

Tabelle 3. Werte der pH-Lösungen bei der Fällung von BaSO_4 (Präparat **A**), pH-Wert des Ausgangswassers — 7,50

Spezifische Radioaktivität des Niederschlags, mC/g	pH der Ausgangslösungen		pH-Wert der Mutterlauge über dem Niederschlag
	BaCl_2	Na_2SO_4	
Nichtradioaktiv	7,06	7,59	5,02
1,2	7,06	7,59	6,10
10,0	7,06	7,59	6,61
20,0	7,06	7,59	5,05

Man könnte annehmen, daß der Wert des negativen ζ -Potentials mit der Erhöhung der Radioaktivität des Präparats sich verringern muß. Wie bekannt¹⁰, läßt sich der Wert des ζ -Potentials aber nicht einfach durch die Adsorbierbarkeit der Ionen bestimmen, sondern hängt in wesentlichem Maße mit dem Entwicklungsgrad der Teilchenoberfläche zusammen.

Die Einführung des radioaktiven Schwefels ^{35}S in das Bariumsulfat hatte keine Änderung des Intervalls der Dispersität der Niederschläge zur Folge. Der mittlere Radius der Teilchen \bar{r} für das Präparat **A** war 2,5—3,4 μ , und im Falle des Präparats **B** fanden wir $\bar{r} = 2,5$ —3,2 μ . Die relative Verteilung der Teilchen nach Ausmaßen hat sich als abhängig von dem Wert der spezifischen Radioaktivität des Salzes erwiesen. Der Einfluß der Strahlung kam deutlicher an Niederschlägen des Präparats **A** zutage (Abb. 4).

Bei einer Radioaktivität des BaSO_4 von 1 mC/g wurde das Maximum an der Verteilungskurve der Teilchen in Richtung der großen Kristalle verschoben. Gleichzeitig ließ sich ein zweites Maximum, das auf einen Zerfall des Systems in zwei besonders wahrscheinliche Teilchenfraktionen

hinwies, nachweisen. Mit einer Erhöhung der spezifischen Radioaktivität bis ~ 10 mC/g wurden beide Maxima weiter in das Gebiet der großen Ausmaße verschoben. Bei einer Erhöhung der Radioaktivität des Salzes bis 20 mC/g näherte sich die Verteilungskurve zur solchen eines nicht-radioaktiven Musters.

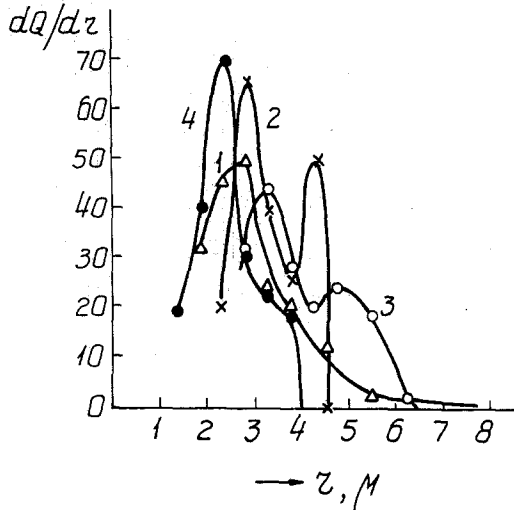


Abb. 4. Verteilungskurven der BaSO_4 -Teilchen (Präparat A) nach Ausmaßen. 1 = Nicht-radioaktive Probe; 2 = spezifische Aktivität 1,6 mC/g; 3 = spezifische Aktivität 11,0 mC/g; 4 = spezifische Aktivität 20,0 mC/g

Eine quantitative Einschätzung der Entwicklung der Bariumsulfatkristalle bei einer Einführung von ^{35}S erfolgte durch die Messung der spezifischen Oberfläche nach der Adsorption von Krypton. Die für das Präparat A ermittelten Angaben zeigten, daß die Proben mit einer spezifischen Radioaktivität von 1 mC/g die größte spezifische Oberfläche, und zwar $1,51 \text{ m}^2/\text{g}$, besitzen. Bei einer Erhöhung der Radioaktivität bis 10 mC/g nahm die spezifische Oberfläche des Niederschlags ab und war $1,34 \text{ m}^2/\text{g}$. Die nicht-radioaktiven Präparate A wiesen eine spezifische Oberfläche des Niederschlags von $1,14 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Bei BaSO_4 -Teilchen mit einer spezifischen Radioaktivität von 1 mC/g läßt sich folglich eine maximal entwickelte Oberfläche nachweisen. Sowohl bei einer Erhöhung als auch bei einer Verringerung der Radioaktivität wurde die Teilchenoberfläche geglättet. Durch den gleichzeitigen Einfluß der beiden Faktoren, und zwar durch eine Änderung der Ladung der Oberfläche und durch einen Unterschied in der morphologischen Struktur der Teilchen, wird somit der extremale Charakter der Abhängigkeit des Wertes des ζ -Potentials von dem Niveau der Radioaktivität des Präparats A bestimmt.

Im Falle des Präparats **B** beeinflußt die Einführung von ^{35}S in den Niederschlag die Morphologie der Teilchen nicht. Eine Verringerung des ζ -Potentials der radioaktiven Probe (1,0 mC) wurde deshalb nur auf eine Verringerung der Ladung der Oberfläche auf Kosten der Ausstrahlung von β -Teilchen zurückgeführt.

Man kann somit schließen, daß die radioaktive Strahlung des ^{35}S eine Störung des normalen energetischen Zustandes der Oberfläche der Bariumsulfatteilchen zur Folge hat. Da diese Erscheinung sich besonders oft im Falle der Teilchen mit einer stark entwickelten Diffusionsschicht nachweisen läßt, kommt der Einfluß der Strahlung bereits bei der Fällung des Bariumsulfats, und zwar im Moment der Keimbildung zutage.

Bei einem fertigen Niederschlag sind die in diesem auf Kosten einer ununterbrochenen Ausstrahlung von β -Teilchen entstehenden elektrischen Ladungen von Bedeutung. Die erwähnten Faktoren haben merkliche Differenzen in den Werten der elektrokinetischen Potentiale der gewöhnlichen und der radioaktiven BaSO_4 -Präparate zur Folge. Dementsprechend lassen sich deren physikalisch-chemische Eigenschaften unterscheiden.