

Über die Metallionenadsorption an Metalloberflächen

Von OTTO ERBACHER, WILFRID HERR und MALENE WIEDEMANN

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tübingen, und dem Institut für kern-physikalische Meßmethoden, Haigerloch

(Z. Naturforschg. 3a, 637—645 [1948]; eingegangen am 15. März 1947)

Mit Hilfe radioaktiver Indikatoren wurde das Adsorptionsverhalten verschiedener Metallionen an festen Metallen und am flüssigen Quecksilber untersucht. Der Adsorptionsvorgang läßt sich nicht durch die Langmuirsche Gleichung beschreiben, sondern gehorcht der Ostwaldschen (Freundlichschen) Adsorptionsisotherme. Abweichend von den Isothermen der festen Metalle zeigen die am Quecksilber aufgenommenen Kurven eine geringere Adsorption. Der Einfluß des Lösungsmittels, der Salzlöslichkeit, des dem Ion entsprechenden Normalpotentials, der Ionenladung sowie der Hydratation der Ionen und schließlich des adsorbierenden Metalls auf den Adsorptionsvorgang wird im Hinblick auf die Konstanten der Ostwaldschen (Freundlichschen) Adsorptionsisotherme diskutiert.

Die mit Hilfe radioaktiver Indikatoren durchgeführte Untersuchung¹ der Adsorption von Metallionen an Metalloberflächen hat gezeigt, daß bei den bisher untersuchten Systemen die Kationen primär an der Metalloberfläche adsorbiert werden und daß der Adsorptionsverlauf der Ostwaldschen (Freundlichschen) Adsorptionsisotherme $a = \alpha c^{1/n}$ entspricht (a ist die adsorbierte Menge des Metalls in 10^{-8} Millimol pro cm^2 abs. Oberfläche und c die nach erfolgter Adsorption in Lösung gebliebene Menge des Metalls in 10^{-8} Mol pro Liter. α und n sind Konstanten). Die absoluten Metalloberflächen waren bekannt, da es mittels des einfachen elektrochemischen Austausches zwischen Metallatomen und edleren Ionen gelungen war, eine Bestimmung der absoluten Metalloberflächen nach verschiedener Vorbehandlung vorzunehmen².

In der vorliegenden Untersuchung wurde eine Erweiterung und Vertiefung der bisher gewonnenen Kenntnisse über den Adsorptionsvorgang angestrebt. Dies geschah durch Änderung der zu adsorbierenden Ionen, des Lösungsmittels und der adsorbierenden Metalle, unter Einbeziehung des flüssigen Metalls Quecksilber.

I. Experimentelle Untersuchung der Metallionenadsorption an Metalloberflächen

A. Methodik

Untersucht wurde das Adsorptionsverhalten von Pb^{2+} --, Bi^{3+} - und Th^{4+} -Ionen an verschiedenen Metallen. Das gelöste Metall war bei den betrach-

teten Adsorptionssystemen stets unedler als das feste bzw. flüssige Metall. Eine elektrochemische Abscheidung konnte somit in keinem Fall eintreten.

Die Verteilung der Ionen zwischen der Lösung und der Metalloberfläche wurde, da nur äußerst geringe Adsorptionsbeträge zu erwarten waren, immer radiometrisch gemessen. Zu diesem Zweck wurde vor der Adsorption in dem betreffenden Elektrolyten stets für eine homogene Vermischung des Bleis, des Wismuts und des Thoriums mit den betreffenden, vorher in gewichtsloser Menge isolierten Indikatoren Thorium B³, Thorium C⁴ und Uran X₁⁵ gesorgt. Nach erfolgter Adsorption konnte dann aus der Verteilung der Aktivität auf den Anteil der adsorbierten Ionen geschlossen werden.

Bei den Adsorptionsversuchen an *festen Metallen* wurden ausgestanzte Bleche von 8×8 mm Größe und 0,05 mm Dicke verwendet, die mit einem 2 mm breiten Stiel in $1,5 \text{ cm}^3$ Elektrolytlösung eintauchten und darin gedreht wurden. Jedes Metallblech wurde vor dem Versuch durch etwa 15-maliges Abreiben mit stets erneuertem Schmirgelpapier Nr. 5/0 blank gemacht. Die gesamte, in die Lösung eintauchende Oberfläche des Bleches betrug ausgemessen immer $1,377 \text{ cm}^2$.

¹ O. Erbacher, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 594 [1938] u. **50**, 9 [1944]; Z. physik. Chem., Abt. A, **182**, 243, 256 [1938].

² O. Erbacher, Z. physik. Chem., Abt. A, **163**, 227 [1933].

³ O. Erbacher, Angew. Chem. **54**, 489 [1941].

⁴ O. Erbacher, Z. physik. Chem., Abt. A, **156**, 148 [1931].

⁵ O. Erbacher, W. Herr u. M. Wiedemann, Z. anorg. allg. Chem. **252**, 282 [1944].



Die Bleche wurden 90 Min. in der Lösung gedreht, welche Zeit erfahrungsgemäß vollkommen ausreicht, um das Adsorptionsgleichgewicht zu erreichen. Darauf wurde das Blech langsam aus der Lösung gezogen. Dabei war der obere Teil des Bleches immer kurz nach dem Herausziehen bereits trocken, während am unteren Ende des Bleches etwas von der Lösung haften blieb. Das Blech blieb bis zum völligen Trocknen hängen; danach wurde die untere Hälfte abgeschnitten und nur die auf der oberen Blechhälfte adsorbierte Menge im β -Elektroskop radiometrisch festgestellt. Der gefundene Wert wurde auf die Gesamtfläche, nämlich $1,377 \text{ cm}^2$, umgerechnet. Auf diese Weise wurde eine Verfälschung des Adsorptionsresultates durch eingedunstete und anhaftende Lösung vermieden. Da ferner geringe Lösungsmengen an dem in einer Drahtschlinge gefassten Ende des Blechstiels eingedunstet sein konnten, die dann im β -Elektroskop eine zu große Aktivität finden ließen, wurde, nach erfolgter radiometrischer Messung des Metallbleches, das Blech einschließlich 2 mm des Stiels abgeschnitten und der Rest des Stiels im gleichen Abstand vom Elektroskop, wie vorher, zur Kontrolle gemessen. Eine eventuell gefundene Aktivität wurde dann von der Gesamtaaktivität des Bleches in Abzug gebracht.

Die radiometrischen Messungen der den Indikator Thorium B bzw. Thorium C enthaltenden Lösungen erfolgten mittels eines γ -Strahlen-Elektroskopes (5 mm Pb); dabei wurde die Adsorption der Strahlung in der Lösung und im Glas berücksichtigt. Die beiden verwendeten γ - bzw. β -Elektroskope waren mit einem Thorium-B-+ -C-Präparat bzw. einem reinen Thorium-C-Präparat, wegen deren verschiedener Strahlung, aufeinander geeicht, wobei auch die Gestalt der zu messenden Metalloberfläche Berücksichtigung fand. Dem radioaktiven Zerfall wurde durch Aufwertung auf eine für beide Elektroskope gleiche Nullzeit Rechnung getragen.

Bei den Adsorptionsversuchen am Quecksilber wurde ein ruhender Quecksilbermaniskus von genau ausmeßbarer Oberflächengröße mit der radioaktiv indizierten Ionenlösung in Berührung gebracht und letztere mit einem kleinen Glasröhrchen in Bewegung gehalten. Sodann wurde die überstehende Elektrolytlösung entfernt und danach der am Quecksilber adsorbierte Ionenanteil radiometrisch bestimmt. Die Quecksilberoberfläche wurde zu $6,80 \text{ cm}^2$ errechnet⁶. Nachdem das Quecksilber durch wiederholte chemische Reinigung und Destillation gesäubert worden war, konnte eine frische Quecksilberoberfläche von reproduzierbarer größtmöglicher Sauberkeit erreicht werden⁶. Die oben skizzierte Arbeitsweise wurde durch Verwendung der in Abb. 1 wiedergegebenen Glasapparatur ermöglicht.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus drei mit A, B und C bezeichneten Hauptteilen. A ist ein auf einem Messingfuß aufsitzender, mit Quecksilber gefüllter kleiner Glasbecher, B ein um den Becher herumgelegter Glasring, der sich nach unten weg-

drücken lässt. C ist ein auf dem Ring B aufsitzender Glaszylinder, der mit Hilfe zweier Metallfedern festgehalten wird. Das Bodengefäß dient zum Auffangen der Elektrolytlösung. Die drei Teile A, B und C sind an ihren jeweiligen Berührungsflächen durch polierte Schlitze dicht schließend aneinandergesetzt.

Nach vorausgehender Reinigung des Gerätes mit 2-n. HNO_3 und Methanol wird eine stets gleiche abgemessene Menge Quecksilber aus einem mit hartem Filtrerpapier ausgelegten Trichter in den Becher getropft. Gleich darauf werden 3 cm^3 der radioaktiv indizierten Elektrolytlösigkeit in den Zylinder C gegossen; zur schnelleren Einstellung des Adsorptions-

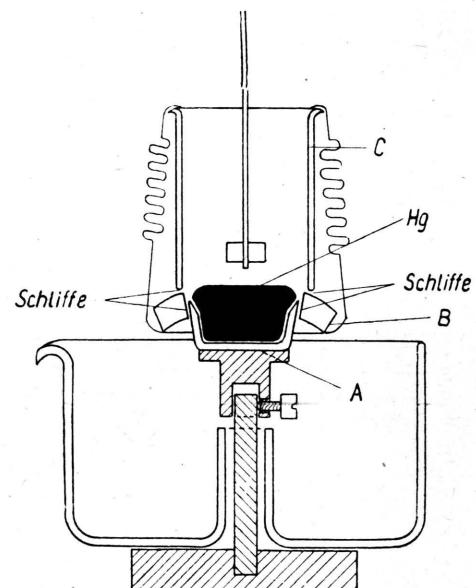


Abb. 1. Glasapparatur zur Messung der Adsorption an einer Quecksilberoberfläche.

gleichgewichtet wird der Elektrolyt während der einständigen Versuchsdauer gerührt.

Danach wird der Zylinder C angehoben, so daß der Elektrolyt über den Ring B in das Auffanggefäß fließt. Bei einiger Übung läßt sich erreichen, daß die letzten Elektrolyttropfen ruckartig vom Quecksilber-Meniskus abrollen. Mit Hilfe eines Filtrerpapierschnitzels (etwa 1 mm breit und 40 mm lang) läßt sich dieses „Abrollen“ unterstützen, ohne daß das Quecksilber berührt wird. Spuren des Elektrolyten, die gern in der schmalen Grenzzone zwischen Becher und Quecksilber verbleiben, werden ebenfalls mit diesen Papierstreifen schnell abgetupft. Der Glasring B wird nun durch leichte Drehung erschütterungsfrei nach unten weggedrückt. Auf diese Weise wird die mit dem radioaktiven Elektrolyten in Berührung gekommene Gefäßwand auf den messerscharfen Rand des Bechers A beschränkt. Das Umsetzen und der Transport (des äußerst labilen Meniskus) wird durch Gleiten auf Glasplatten und Führung mittels erschütterungsfreier Stativarme erleichtert.

⁶ Hinsichtlich der Einzelheiten sei auf W. Herr, Diss. Tübingen 1944, S. 21—26, verwiesen.

Die jetzt zu messende Quecksilberoberfläche wird aus der unmittelbaren Nähe des stark strahlenden Elektrolyten entfernt und sodann in definierter Stellung im β -Elektroskop zur Messung gebracht.

Nach erfolgter Aktivitätsmessung ist es notwendig, den von der Berührung mit dem Elektrolyten herührenden Aktivitätsanteil des Becherrandes in Abzug zu bringen. Das Quecksilber mit der radioaktiv indizierten Oberfläche wird in einem Schwung abgegossen und, zwecks Herstellung derselben Adsorptions- und Streuungsbedingungen der Strahlung, die gleiche Menge inaktives Quecksilber in den Becher eingefüllt und damit die Messung wiederholt.

Im Falle des Thoriums B und des Thoriums C erfolgte die radiometrische Analyse durch Messung des Quecksilbers im β -Elektroskop und der radioaktiven Lösung am γ -Elektroskop. Zur Messung des Urans X_1^{4+} (Th^{4+}) war man wegen der geringeren Strahlungsintensität gezwungen, eine gegenüber dem β -Elektroskop empfindlichere Anordnung⁶ (Fadenelektrometer und durch 10μ Al verschlossene Ionisationskammer) zu verwenden. Die Feststellung der in der Lösung verbliebenen Uran- X_1 -Menge geschah durch die Bestimmung der in einer kleinen Volumeneinheit vorhandenen UX_1 -Aktivität. Zu diesem Zwecke wurde ein bestimmter kleiner Teil der gesamten UX_1 -Lösung auf einem polierten Platinblech (dessen Größe dem Quecksilbermaniskus entsprach) unter gleichmäßiger Verteilung eingedampft und in gleicher Stellung wie vorher zur Messung gebracht.

B. Versuchsergebnisse

Die Adsorptionsversuche an den festen Metallen und am Quecksilber wurden in Lösungen von $0,1\text{-}n.$ HNO_3 , HCl und H_2SO_4 durchgeführt. $0,1\text{-}n.$ Säure wurde verwendet, um die Versuche unabhängig von unkontrollierbarer Adsorption an Staub-, Kieselsäurespuren usw. zu machen. Außerdem bietet die Säure den Vorteil, daß sie, falls sie mit dem betreffenden Metall keine schwerlöslichen Salzverbindungen bildet, vorhandene dünne Oxydschichten ablöst und so die metallische Oberfläche in stets sauberem Zustand erhält.

Da die Adsorption der hier betrachteten Kationen nur unter Mitbeteiligung von Gegenionen und Lösungsmittelmolekülen vor sich geht, ist der Isothermenverlauf am übersichtlichsten, wenn die Konzentration aller übrigen, im Überschuß vorhandenen Ionen praktisch konstant bleibt.

Die Ergebnisse der Adsorption von Pb^{2+} , Bi^{3+} - und Th^{4+} -Ionen an den Metallen Au, Ag, Ni und Hg sind in den folgenden Tab. 1, 2 und 3 zusammengestellt.

Die Absolutwerte der Ionenadsorption an den festen Metallen ergaben sich aus der Tatsache, daß ein geschrägtes Blech von $1,377 \text{ cm}^2$ aus-

mg Metall in $1,5 \text{ cm}^3$ Ausgangslösung	% adsorb. auf $1,377 \text{ cm}^2$ ausgemess. Metalloberfl.	a (mmol/cm ² absol. Ober- fläche)	c (mol/l)
1. Bi^{3+} an Au in $0,1\text{-}n.$ HNO_3			
$1 \cdot 10^{-1}$	0,0942 0,0970	$1,29 \cdot 10^{-7}$ $1,37 \cdot 10^{-7}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-2}$	0,139 0,158	$1,91 \cdot 10^{-8}$ $2,14 \cdot 10^{-8}$	$3,20 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-3}$	0,390 0,553	$5,39 \cdot 10^{-9}$ $7,56 \cdot 10^{-9}$	$3,20 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	0,660 1,43	$9,06 \cdot 10^{-10}$ $1,96 \cdot 10^{-10}$	$3,20 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-5}$	2,35 1,55	$3,21 \cdot 10^{-10}$ $2,11 \cdot 10^{-10}$	$3,20 \cdot 10^{-8}$
2. Bi^{3+} an Ag in $0,1\text{-}n.$ HNO_3			
$1 \cdot 10^{-1}$	0,0738 0,0971	$1,01 \cdot 10^{-7}$ $1,33 \cdot 10^{-7}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-2}$	0,139	$1,91 \cdot 10^{-8}$	$3,20 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-3}$	0,256 0,197	$3,50 \cdot 10^{-9}$ $2,70 \cdot 10^{-9}$	$3,20 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	0,722 0,747	$0,99 \cdot 10^{-10}$ $1,03 \cdot 10^{-9}$	$3,20 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-5}$	1,50 1,01	$2,06 \cdot 10^{-10}$ $1,39 \cdot 10^{-10}$	$3,20 \cdot 10^{-8}$
3. Bi^{3+} an Ag in $0,1\text{-}n.$ H_2SO_4			
$1 \cdot 10^{-1}$	0,0687	$0,94 \cdot 10^{-8}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-2}$	0,140	$1,91 \cdot 10^{-8}$	$3,20 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-3}$	0,404	$5,54 \cdot 10^{-9}$	$3,20 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	0,765	$1,05 \cdot 10^{-9}$	$3,20 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-5}$	1,29	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$3,20 \cdot 10^{-8}$
4. Bi^{3+} an Ag in $0,1\text{-}n.$ HCl			
$1 \cdot 10^{-4}$	1,56 1,33	$2,14 \cdot 10^{-9}$ $1,83 \cdot 10^{-9}$	$3,20 \cdot 10^{-7}$
$1 \cdot 10^{-5}$	9,06	$1,24 \cdot 10^{-9}$	$3,20 \cdot 10^{-8}$

Tab. 1. Adsorption von Bi^{3+} -Ionen an Metallen.

gemessener Oberfläche eine absolut. Oberfläche von $3,48 \text{ cm}^2$ besitzt².

Die Werte der experimentell gefundenen adsorbierten Mengen, in Abhängigkeit von den in Lösung gebliebenen Ionenmengen, sind im logarithmischen Maßstab in den Abb. 2 und 3 eingetragen. Um eine bessere Übersicht über alle in dieser Arbeit besprochenen Adsorptionssysteme zu ermöglichen, wurden sie zusammen in Abb. 4 wiedergegeben. Dort finden sich auch die vollständigen Angaben über die Numerierung der Adsorptionssysteme.

Der Adsorptionsvorgang gehorcht in allen Fällen der Ostwaldschen Adsorptionsisotherme $a = \alpha c^{1/n}$. Betont sei, daß sich die Meßwerte durch

mg Metall in 1,5 cm ³ Ausgangslösung	% adsorb. auf 1,377 cm ² ausgemess. Metalloberfl.	α (mmol/cm ² absolute Oberfläche)	c (mol/l)	mg Metall in 1,5 cm ³ Ausgangslösung	% adsorb. auf 6,80 cm ² ausgemess. Metalloberfl.	α (mmol/cm ² absolute Oberfläche)	c (mol/l)
5. Pb ²⁺ an Ag in 0,1-n. HNO ₃				8. Pb ²⁺ an Hg in 0,1-n. HNO ₃			
1 · 10 ⁻¹	0,0403 0,0308	5,75 · 10 ⁻⁸ 4,28 · 10 ⁻⁸	3,22 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻²	0,0011 0,0008	7,8 · 10 ⁻¹¹ 5,7 · 10 ⁻¹¹	1,61 · 10 ⁻⁵
1 · 10 ⁻²	0,0534 0,0492	7,40 · 10 ⁻⁹ 6,84 · 10 ⁻⁹	3,22 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻³	0,0021 0,0045	1,49 · 10 ⁻¹¹ 3,21 · 10 ⁻¹¹	1,61 · 10 ⁻³
1 · 10 ⁻³	0,0614 0,0615	8,94 · 10 ⁻¹⁰ 8,52 · 10 ⁻¹⁰	3,22 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁴	0,0043 0,0085 0,0013	3,1 · 10 ⁻¹¹ 6,05 · 10 ⁻¹² 9,22 · 10 ⁻¹²	1,61 · 10 ⁻⁷
1 · 10 ⁻⁴	0,0650 0,0583	9,02 · 10 ⁻¹¹ 8,10 · 10 ⁻¹¹	3,22 · 10 ⁻⁷	1 · 10 ⁻⁵	0,018 0,021	1,28 · 10 ⁻¹² 1,49 · 10 ⁻¹²	1,61 · 10 ⁻⁸
1 · 10 ⁻⁵	0,0753 0,0898	1,05 · 10 ⁻¹¹ 1,28 · 10 ⁻¹¹	3,22 · 10 ⁻⁸	9. Bi ³⁺ an Hg in 0,1-n. HNO ₃			
6. Pb ²⁺ an Ni in 0,1-n. HNO ₃				1 · 10 ⁻¹	0,0108 0,0072	8,35 · 10 ⁻⁹ 5,55 · 10 ⁻⁹	1,6 · 10 ⁻⁴
1 · 10 ⁻¹	0,0677	9,38 · 10 ⁻⁸	3,22 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻²	0,020 0,029	1,54 · 10 ⁻⁹ 2,25 · 10 ⁻⁹	1,6 · 10 ⁻⁵
1 · 10 ⁻²	0,0574	7,96 · 10 ⁻⁹	3,22 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻³	0,088 0,069	6,8 · 10 ⁻¹⁰ 5,33 · 10 ⁻¹⁰	1,6 · 10 ⁻³
1 · 10 ⁻³	0,0760 0,0790	1,06 · 10 ⁻⁹ 1,10 · 10 ⁻⁹	3,22 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁴	0,171	1,32 · 10 ⁻⁹	
1 · 10 ⁻⁴	0,105 0,119	1,46 · 10 ⁻¹⁰ 1,65 · 10 ⁻¹⁰	3,22 · 10 ⁻⁷	1 · 10 ⁻⁵	0,236 0,314	1,83 · 10 ⁻¹⁰ 2,41 · 10 ⁻¹⁰	1,6 · 10 ⁻⁷
1 · 10 ⁻⁵	0,140 0,146	1,94 · 10 ⁻¹¹ 2,02 · 10 ⁻¹¹	3,22 · 10 ⁻⁸	10. Th ⁴⁺ an Hg in 0,1-n. HNO ₃			
7. Pb ²⁺ an Au in 0,1-n. HNO ₃				1 · 10 ⁻¹	0,006	3,8 · 10 ⁻⁹	1,44 · 10 ⁻⁴
1 · 10 ⁻¹	0,0325 0,0411	4,50 · 10 ⁻⁸ 5,69 · 10 ⁻⁸	3,22 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻²	0,016	1,01 · 10 ⁻⁹	1,44 · 10 ⁻⁵
1 · 10 ⁻²	0,0448 0,0458	6,20 · 10 ⁻⁹ 6,35 · 10 ⁻⁹	3,22 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻³	0,034	2,14 · 10 ⁻¹⁰	1,44 · 10 ⁻⁶
1 · 10 ⁻³	0,0743 0,0664	1,03 · 10 ⁻⁹ 9,22 · 10 ⁻¹⁰	3,22 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁴	0,15	9,9 · 10 ⁻¹¹	1,44 · 10 ⁻⁷
1 · 10 ⁻⁴	0,0874 0,0845	1,21 · 10 ⁻¹⁰ 1,17 · 10 ⁻¹⁰	3,22 · 10 ⁻⁷				
1 · 10 ⁻⁵	0,0943 0,0992	1,31 · 10 ⁻¹¹ 1,37 · 10 ⁻¹¹	3,22 · 10 ⁻⁸				

Tab. 2. Adsorption von Pb²⁺-Ionen an Metallen.

die Langmuirsche Isotherme $a = \frac{a_0 k c}{1 + k c}$, wobei a_0 die maximal adsorbierbare Ionenmenge und k eine Konstante ist, nicht wiedergeben lassen.

Die den einzelnen Adsorptionsisothermen zugehörigen Konstanten α und Exponenten $1/n$ sind in der Tab. 4 wiedergegeben.

II. Diskussion

A. Allgemeiner Adsorptionsverlauf

Wie bereits früher dargelegt wurde⁷, lässt sich der allgemeine Adsorptionsverlauf der (primären) Adsorption von Metallkationen an Metalloberflächen von kleinster Ionenkonzentration in der

⁷ O. Erbacher, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50, 10 [1944].

	log α	1/n
1. Bi-Ion auf Au in $n/10\text{-HNO}_3$	-1,85	0,65
2. Bi-Ion auf Ag in $n/10\text{-HNO}_3$	-2,05	0,7
3. Bi-Ion auf Ag in $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$	-2,2	0,65
4. Bi-Ion auf Ag in $n/10\text{-HCl}$	-1,4	0,55
5. Pb-Ion auf Ag in $n/10\text{-HNO}_3$	-3,5	0,9
6. Pb-Ion auf Ni in $n/10\text{-HNO}_3$	-3,15	0,85
7. Pb-Ion auf Au in $n/10\text{-HNO}_3$	-3,3	0,9
8. Pb-Ion auf Ag in $n/10\text{-HCl}$	-1,2	0,7
9. Pb-Ion auf Hg in $n/10\text{-HNO}_3$	-3,9	0,55
10. Bi-Ion auf Hg in $n/10\text{-HNO}_3$	-2,3	0,5
11. Th-Ion auf Hg in $n/10\text{-HNO}_3$	-2,7	0,5
12. Pb-Ion auf Ag in $n/10\text{-HCl}$ bei 79° ¹	-2,2	0,9
13. Pb-Ion auf Ni in $n/10\text{-HCl}$ bei 79° ¹ für $\log c > 1,5$	-0,6	0,57
14. Pb-Ion auf Ag in CH_3OH für $\log c > 2,6$	+0,4	0,4

Tab. 4. Die Konstanten α und $1/n$.

Lösung bis zur Sättigung der Oberfläche in drei ineinander übergehende Abschnitte einteilen.

Im Gebiet sehr kleiner Konzentrationen wird, unabhängig von der Konzentration der Ionen, immer der gleiche Prozentsatz der Ionen adsor-

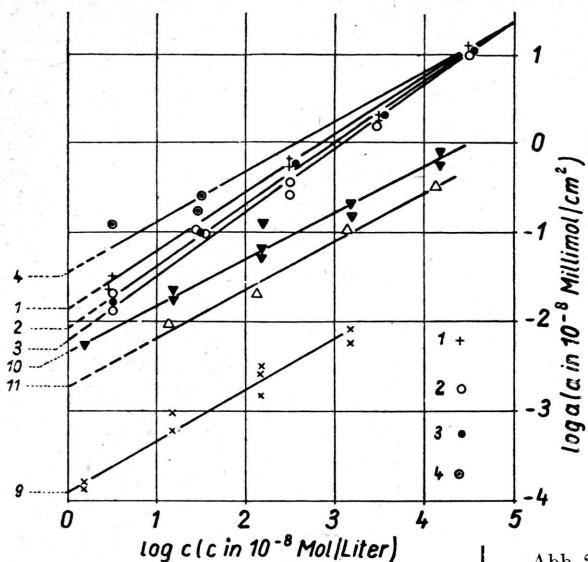
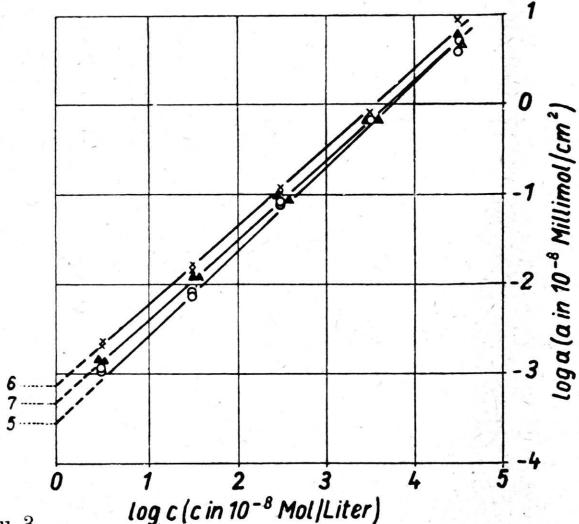
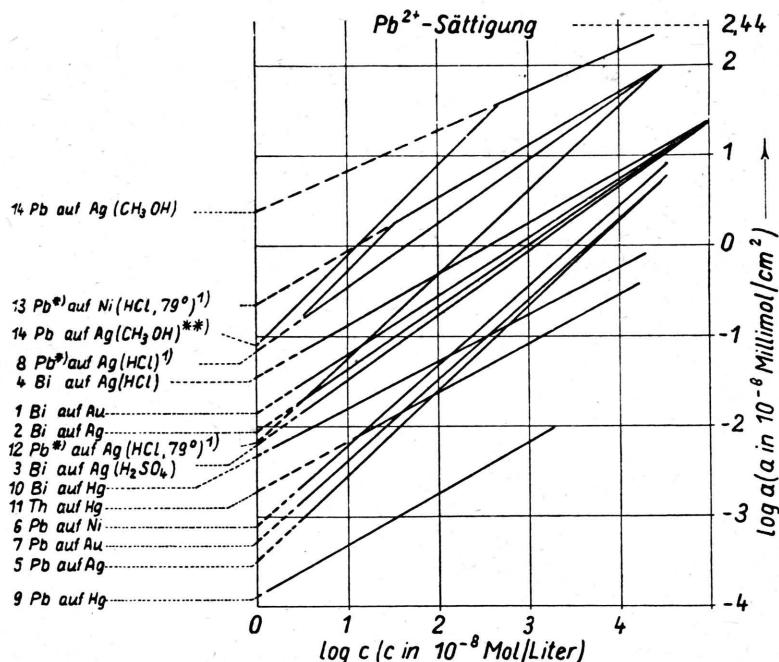


Abb. 2 u. 3



Die adsorbierte Menge a der Ionen am Metall in Abhängigkeit von ihrer Konzentration c in $n/10$ -Säure.



* c ist hier umgerechnet auf Pb^{2+} -Konzentration. In $n/10\text{-HCl}$ ist das Verhältnis $\text{Pb}^{2+} : (\text{PbCl}_4)^{2-} = 1 : 9$.

** O. Erbacher, Über einen Weg zur Bestimmung der absoluten Oberfläche von unedlen Metallen. Z. Metallkunde, im Druck.

Abb. 4. Zusammenstellung der Adsorptionsisothermen der bisher untersuchten Systeme.

bietet (Henry'sches Gesetz, $1/n = 1$, Neigungswinkel der Isotherme 45°). Mit wachsender Konzentration wird das Gebiet der Gültigkeit des $a = \alpha c^{1/n}$ -Gesetzes erreicht, in das unsere Messungen fallen. Durch den Exponenten $1/n < 1$ macht sich eine steigende Adsorptionsbehinderung gegenüber weiterhin auftreffenden Ionen bemerkbar. Diese Adsorptionsbehinderung tritt auch

schon bei sehr geringer Bedeckung der Oberfläche ein und kann aus diesem Grunde nicht nur durch das Vorliegen einer räumlichen Behinderung erklärt werden; vielmehr muß man dabei z. B. an eine elektrostatische Wirkung über einen größeren Bereich hinaus denken. Steigt die Konzentration noch weiter an, so wird schließlich die Metalloberfläche allmählich völlig bedeckt. Die

Isotherme wird in die Horizontale umbiegen, die uns den Sättigungswert angibt. Experimentell ist dieser dritte Abschnitt der Kurve, der uns hier weniger interessiert, bisher nur durch v. Euler⁸ festgelegt worden.

B. Einige Besonderheiten

Betrachten wir zunächst einige Besonderheiten der Meßergebnisse. Die Kurven 1 und 2 in Abb. 2 sowie 5 und 7 in Abb. 3 zeigen wider Erwarten, daß Gold die Bi^{3+} - und Pb^{2+} -Ionen stärker zu adsorbieren vermag als das Silber. Ferner zeigt ein anderes Experiment, daß eine völlige Bedekung der Goldoberfläche durch Ag^+ -Ionen erzielt wird⁹. Betont sei, daß auch hier der Ionen-adsorptionsvorgang an der metallischen Oberfläche direkt stattfindet, d. h. ohne die Mitwirkung einer etwa angenommenen Goldoxydschicht (die in der salpetersauren Lösung unbeständig wäre). Da auch ein reiner Austauschvorgang mit den in Lösung gehenden Au^{3+} -Ionen wegen der praktischen Unlöslichkeit des Au in $n/10\text{-HNO}_3$ nicht anzunehmen ist, müssen wir aus diesen Befunden schließen, daß die Goldoberfläche die Metallkationen bis zur vollkommenen Belegung primär zu adsorbieren vermag.

Für die Tatsache, daß Gold stärker adsorbiert als Silber, würde die einfachste Erklärung sein, daß das Adsorptionsvermögen der Metalle maßgeblich durch deren Oberflächenenergien bestimmt wird. Wegen der größeren Oberflächenenergie des Goldes⁹ wird an letzterem eine gegenüber dem Silber stärkere Adsorption bewirkt.

Die an Quecksilber gewonnenen Kurven 9, 11 und 10 in Abb. 3 liegen im Gesamtverlauf außergewöhnlich tief, verglichen mit den an festen Metallen gewonnenen Adsorptionskurven. Und zwar sind einmal die das Adsorptionsvermögen ausdrückenden $\log \alpha$ -Werte $-3,9$, $-2,7$ und $-2,3$ relativ niedrig. Diesen α -Werten kämen, nach den in Tab. 4 wiedergegebenen Erfahrungen an den Festmetallen, $1/n$ -Werte von etwa $0,9$, $0,8$ und $0,7$ zu. Statt dessen wurden aber $1/n$ -Werte von $0,55$, $0,5$ und $0,5$ gefunden. Dies spricht dafür, daß beim flüssigen Quecksilber zusätzlich zum geringen Adsorptionsvermögen, infolge der Molekularbewe-

⁸ H. v. Euler, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., **28**, 446 [1922]; O. Erbacher, Z. physik. Chem., Abt. A, **182**, 250 [1938].

⁹ R. Fricke, Z. physik. Chem., Abt. B, **52**, 284 [1942]; s. a. R. Hauff, Z. physik. Chem., Abt. B, **53**, 355 [1943].

gung, ein dauernder Platzwechsel der Quecksilberatome auch an der Oberfläche stattfindet. (Diese Vorstellung braucht nicht in Widerspruch zu stehen zu dem Befund, daß größere organische Moleküle in erheblichem Ausmaß an der Quecksilberoberfläche adsorbiert werden¹⁰, da hier an der Adsorption einer Molekel eine ganze Reihe von Hg-Atomen beteiligt ist.) Die Bewegung der Unterlage bewirkt, daß die adsorbierten Ionen im Mittel weiter von der Unterlage entfernt sind als bei festen Metalloberflächen. Dadurch ist einerseits die adsorbierende Kraft vermindert (α klein), andererseits sind die von den adsorbierten Ionen ausgehenden Feldlinien weniger zur Metalloberfläche hin gerichtet, und die gegenseitige Abstoßung der adsorbierten Ionen wird dadurch größer, womit der flache Anstieg der Isotherme ($1/n$ klein) erklärt wird.

C. Betrachtung der Ostwaldschen (Freundlichschen) Adsorptionsisotherme im Hinblick auf die Adsorptionswärme und experimentell festgestellte Einflüsse

Von Cremer und Flügge¹¹ und anderen wurde gezeigt, daß die Ostwald-Freundlichsche Adsorptionsisotherme u. U. erklärt werden kann, wenn man annimmt, daß die Adsorption an verschiedenenartigen Zentren, die sich durch die Größe der Adsorptionsenergie unterscheiden, stattfindet. Da man jedoch, falls die Isotherme über mehrere Zehnerpotenzen eine log. Gerade mit einem Winkel $< 45^\circ$ zeigt, ein ganz bestimmtes Energiespektrum der Adsorptionszentren annehmen muß¹², hat diese Deutung der Adsorptionserscheinungen an den Metallen nach unseren experimentellen Erfahrungen wenig Wahrscheinlichkeit.

Hier soll nun für den Fall der Metallionen-adsorption an Metalloberflächen (ausgenommen Platinmetalle), wo nach unseren experimentellen Ergebnissen besondere Adsorptionszentren, aktive Stellen oder Störstellen ohne Bedeutung sind, zunächst eine mehr qualitative Deutung der Ostwald-Freundlichschen Adsorptionsisotherme versucht werden. Dabei wird angenommen, daß bereits bei sehr geringer Belegungsdichte eine z. B. elektrostatische Adsorptionsbehinderung sich bemerkbar

¹⁰ A. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik II, Leipzig 1944, S. 1241.

¹¹ E. Cremer u. S. Flügge, Z. physik. Chem., Abt. B, **41**, 453 [1939]; daselbst s. weitere Literatur.

¹² A. Eucken¹⁰, S. 1225.

macht, und zwar in einer Verminderung der Adsorptionsenergie mit zunehmender Besetzungsdichte a .

Wir haben bisher nur bei dem System der Adsorption von Pb-Ionen an Silber die Messung bei zwei verschiedenen Temperaturen, nämlich bei 20° und 79° (8 u. 12) durchgeführt, so daß wir hier die Adsorptionswärme berechnen können. Legen wir für die Beziehung zwischen der Besetzungsdichte a , der Konzentration c , der absoluten Temperatur T und der Adsorptionswärme Q das Massenwirkungsgesetz zugrunde, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{c_1 a_2}{c_2 a_1} = e^{\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)},$$

wobei sich der Index 1 auf 20° und der Index 2 auf 79° bezieht.

Es läßt sich dann Q als Funktion von $a = a_1 = a_2$ mittels der Gleichung

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{\frac{Q}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}}$$

berechnen. Man kann die c -Werte entsprechend der Ostwald-Freundlichschen Isotherme durch α , n und a ausdrücken und erhält so folgende Beziehung:

$$Q = \frac{R T_1 T_2}{0,4343(T_2 - T_1)} [n_2 \log a_2 - n_1 \log a_1 + (n_1 - n_2) \log a]$$

Mit den Werten $R = 1,98$ cal, $T_1 = 293$, $T_2 = 352$, $\log \alpha_1 = -1,2$, $\log \alpha_2 = -2,2$, $1/n_1 = 0,7$, $1/n_2 = 0,9$, $n_1 = 1,43$, $n_2 = 1,11$ ergibt sich:

$$Q = 2,55 [2,25 - \log a] \text{ kcal},$$

bei der niedrigsten gemessenen Besetzungsdichte von $1,75 \cdot 10^{-10}$ Millimol/cm² also 10,2 kcal. Der Maximalwert der Adsorptionsenergie muß mindestens so viel betragen. Die Ursache für die Abnahme von Q mit wachsender Besetzungsdichte a liegt wohl in der elektrostatischen Abstoßung der Ionen, wie aus den nachfolgend besprochenen experimentellen Befunden hervorgehen dürfte.

Es soll nun die Bedeutung der Konstanten α und $1/n$ diskutiert werden. Die Konstante α drückt sozusagen das Adsorptionsbestreben aus. Sie hängt einmal von den zu adsorbierenden Ionen ab. Sie wird nämlich um so größer sein, je edler die gelösten Ionen sind, je elektropositiver also das ent-

sprechende Normalpotential ist. Auch werden die Ionen von der Metalloberfläche elektrostatisch um so stärker angezogen, je größer ihre Ladung ist. Allerdings ist dann auch ihre gegenseitige elektrostatische Abstoßung größer (s. unten!). α wird weiter um so kleiner sein, je größer die Löslichkeit der Ionenverbindung ist und je mehr die Ionen hydratisiert sind. Außerdem hängt α vom Adsorber ab. Je größer dessen Adsorptionskraft ist, desto größer ist α . Die Adsorptionskraft scheint nach dem bis jetzt vorliegenden Versuchsmaterial mehr oder weniger durch die Oberflächenenergie des Metalls bedingt zu sein.

Der Einfluß des Normalpotentials der Ionen zeigt sich beim Vergleich der Adsorption verschiedener Ionen am gleichen Metall und im gleichen Lösungsmittel:

	Hg	Metall Ag	Au
Lösungsmittel	$n/10\text{-HNO}_3$	$n/10\text{-HNO}_3$	$n/10\text{-HNO}_3$
Pb-Ionen, log α	-3,9	-3,5	-3,3
Bi-Ionen, log α	-2,3	-2,05	-1,85
Th-Ionen, log α	-2,7	-	-

Bei den Bleisalzen ist also α wesentlich kleiner als bei den Wismutsalzen, da den Wismutsalzen ein höheres (positiveres) Normalpotential ($E_h = +0,226$ V) zukommt als den Bleisalzen ($E_h = -0,12$ V). Die Zusammenstellung zeigt gleichzeitig auch die höheren α -Werte bei der höheren Ladung (Wertigkeit) der Ionen. Bei den vierwertigen Thorium-Ionen dagegen macht sich der Einfluß ihrer starken Hydratation¹³, die der Wertigkeit entgegenwirkt, in einem gegenüber den dreiwertigen, schwach hydratisierten Wismutionen kleineren α geltend.

Der Einfluß der Löslichkeit der Ionenverbindung wird durch einen Vergleich der Adsorption eines Kations an einem Metall aus verschiedenen Lösungsmitteln oder bei verschiedener Temperatur sichtbar.

	Temperatur 20°	79°
Pb auf Ag in $n/10\text{-HNO}_3$, log α . . .	-3,5	-
Pb auf Ag in $n/10\text{-HCl}$, log α	-1,2	-2,2
Pb auf Ag in CH_3OH , log α	+0,4	-

¹³ E. K. Verstrate, Kolloid-Z. 103, 25 [1943].

Die Löslichkeiten dieser Bleisalze betragen in Mol/Liter bei 20°: 1,45 Pb(NO₃)₂ in Wasser, 0,0351 PbCl₂ in Wasser, 0,0329 Pb(NO₃)₂ in Methanol, bei 79°: 0,09 PbCl₂ in Wasser. Je geringer somit die Löslichkeit ist, desto größer ist der zugehörige α -Wert. Die durch die Temperatursteigerung bedingte Erhöhung der Löslichkeit von Bleichlorid hat gleichfalls eine Abnahme von α zur Folge.

Zu dem hohen α , wie überhaupt zu den außergewöhnlich hohen Adsorptionswerten bei der Adsorption von Bleionen an Silber in Methanol, wird vermutlich auch das ausgesprochen elektropositive Normalpotential beitragen, das man bei der Unlöslichkeit von Bleimetall in Methanol den Bleionen in Methanol wohl zuschreiben darf.

Vielleicht läßt sich jetzt umgekehrt auch aus der gefundenen Reihenfolge der α -Werte bei den in folgender Zusammenstellung enthaltenen Wismutverbindungen auf die noch unbekannte Reihenfolge ihrer Löslichkeiten schließen.

Bi auf Ag in $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$, $\log \alpha = -2,2$,
Bi auf Ag in $n/10\text{-HNO}_3$, $\log \alpha = -2,05$,
Bi auf Ag in $n/10\text{-HCl}$, $\log \alpha = -1,4$.

Die *Adsorptionskraft* des Adsorbers, die wir mit dessen Oberflächenenergie in Beziehung setzen, nimmt, wie nachstehende Tabelle zeigt, in der Reihenfolge Ni, Au, Ag, Hg ab.

	Metall			
	Ni	Au	Ag	Hg
Bleichlorid, 79°, $\log \alpha \dots$	-0,6	-	-2,2	-
Bleinitrat, $\log \alpha \dots \dots \dots$	-3,15	-3,3	-3,5	-3,9
Wismutnitrat, $\log \alpha \dots \dots \dots$	-	-1,85	-2,05	-2,3
Oberflächenenergie erg/cm ² bei $T=298^\circ$ abs.	3678	2516	1920	476
Sublimationswärme kcal/Mol	86,5	85	62,7	14,8

Beim Vergleichen der an den verschiedenen Metallen, aber bei gleichen Kationen und gleichem Lösungsmittel erhaltenen α -Werte sehen wir die Abhängigkeit des α von der Oberflächenenergie des Adsorbers. Die Oberflächenenergiwerte der festen Metalle dieser Tabelle errechnen sich aus den Sublimationswärmern und sind einer Arbeit von R. Fricke¹⁴ entnommen. Die Metalle Ni, Au, Ag gehören dem gleichen kubisch-flächenzentrierten Gittertypus an.

Das durch die Konstante $1/n$ ausgedrückte *Desorptionsbestreben* wird u. a. durch die elektro-

statische Abstoßung der Ionen bewirkt ($10^{1/n}$ ist der Faktor, um den a zunimmt bei Steigerung von c um den Faktor 10). Es zeigt sich fast durchwegs, daß $\log \alpha$ und $1/n$ einander umgekehrt proportional sind, wie aus folgender Zusammenstellung der Werte hervorgeht, die bei gewöhnlicher Temperatur an festen Metallen gewonnen wurden.

$\log \alpha$	-3,5	-3,3	-3,15	-2,2	-2,05	-1,85
$1/n$	0,9	0,9	0,85	0,7	0,7	0,65
	0,55	0,7	0,4,			

Die Konstante $1/n$ wird um so kleiner sein, je größer die *Ladung (Wertigkeit)* der gelösten Ionen ist, denn um so mehr macht sich die elektrostatische Abstoßung bemerkbar. Der Einfluß der *Wertigkeit* der zu adsorbierenden Ionen läßt sich aus den Werten $1/n$, die bei der Adsorption von Blei- und Wismutionen bei vergleichbaren Systemen erhalten wurden, erkennen.

	Metall		
	Ag	Au	Ag
Lösungsmittel ..	$n/10\text{-HNO}_3$	$n/10\text{-HNO}_3$	$n/10\text{-HCl}$
Bleionen, $1/n$..	0,9	0,9	0,7
Wismutionen, $1/n$	0,7	0,65	0,55

Wie schon erwähnt, dürfte ein besonders ausgeprägter Einfluß der Ladung der Metallkationen im Falle der Adsorption an der *Quecksilberoberfläche* vorliegen, da hier infolge des „Abrutscheffektes“ mit einem im Mittel größeren Abstand der „adsorbierten“ Ionen von der Metalloberfläche gerechnet werden muß.

Andererseits hat bei der Adsorption von Bleionen an Silber in *Methanol*, bis zu einer Bedeckung von etwa 10% der Metalloberfläche, die Konstante $1/n$ den Wert 1, es macht sich also bis zu dieser verhältnismäßig hohen Bedeckung — zum Unterschied von allen bisher untersuchten Adsorptionen aus verd. Säurelösungen — keine elektrostatische Adsorptionsbehinderung durch die bereits adsorbierten Bleionen bemerkbar. In den verd. Säurelösungen liegt neben den Bleionen

¹⁴ R. Fricke, Z. physik. Chem., Abt. B, **52**, 291 [1942]. Indem wir die Frickeschen Werte anführen, glauben wir darauf aufmerksam machen zu müssen, daß von anderer Seite Bedenken gegen die Zulässigkeit der dort angewendeten Berechnungsweise der Oberflächenenergien von Metallen vorgebracht werden, s. a. A. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik II, Leipzig 1944, S. 1183.

stets ein mehr oder minder großer Überschuß von Wasserstoffionen vor. Da letztere die am stärksten adsorbierbaren einwertigen Ionen sind, das Wasser andererseits infolge seiner großen Grenzflächenspannung nur schwach adsorbierbar ist, werden die nicht von den Bleiionen besetzten Metallstellen durch die Wasserstoffionen belegt werden. In Methanol dagegen liegen neben den Bleiionen keine weiteren Kationen vor, und an den nicht von den Bleiionen besetzten Metallstellen werden Moleküle des Methanols adsorbiert, das eine kleine Grenz-

flächenspannung besitzt. Diese an der Metalloberfläche zwischen den Bleiionen adsorbierten Methanolmoleküle (Dielektrizitätskonstante $E = 31,2$) schirmen nun die elektrostatische Abstoßung durch die bereits adsorbierten Bleiionen ab, wodurch bis zu einer Bedeckung von etwa 10 % keine Adsorptionsbehinderung eintritt.

Wir wollen auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Philipp, Haigerloch, für das an der Arbeit gezeigte Interesse sowie Hrn. Dr. A. Klemm, Tailfingen, für wertvolle Diskussionen und Ratschläge unseren Dank aussprechen.

Über die Abtrennung des künstlich radioaktiven Goldes Au¹⁹⁸₇₉ in unwägbarer Menge aus dem stabilen Isotop

Von WILFRID HERR

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen
(Z. Naturforsch. 3a, 645—347 [1949]; eingegangen am 18. Oktober 1948)

Die Isolierung des radioaktiven Au¹⁹⁸₇₉ in unwägbarer Menge gelingt durch Abtrennung aus einer organischen Innerkomplexverbindung des Goldes gut nach dem Verfahren von Szilard-Chalmers und anschließende kathodische Abscheidung durch Elektrolyse (95% Ausbeute der abtrennbaren Au-Aktivität). Die Verwendung eines Platinbleches als Träger erlaubt u. a. einwandfreie physikalische Untersuchungen seiner Strahlung.

Verschiedene Oberflächenuntersuchungen machen es wünschenswert, als Indikator auch das radioaktive Goldisotop Au¹⁹⁸₇₉ in unwägbarer Menge, also frei von inaktivem Gold, zugänglich zu machen, zumal die außergewöhnlich starke Aktivität¹ und die vorteilhafte Halbwertszeit von 2,7 Tagen eine ausgezeichnete Verwendungsmöglichkeit versprechen. Arbeitsverfahren zur Gewinnung künstlich aktiver Atomarten in unwägbarer Menge wurden für eine Reihe von Elementen bereits beschrieben, vor allem von O. Erbacher, der auf die Notwendigkeit der Ausarbeitung solcher Verfahren für verschiedene chemische und physikalische Untersuchungen wiederholt hingewiesen hat.

Die Abtrennung des durch (n, γ) -Prozeß entstandenen Au-Isotops gelingt durch eine Szilard-Chalmers-Trennung, wenn bei der Bestrahlung einer organischen Goldverbindung mit langsamen Neutronen der Rückstoß der auftretenden γ -Strahlung das getroffene, umgewandelte Goldatom aus

seiner Bindung herausreißt, und dieses sodann mit geeigneten chemischen Methoden von der Masse der unzersetzten Goldverbindung isoliert werden kann. Dabei lässt sich vorerst nicht entscheiden, ob das aus der Verbindung geschlagene Goldatom in Form eines Ions oder ungeladenen Atoms vorliegt.

Leider erwiesen sich die organischen Goldverbindungen, wie die meisten metallorganischen Verbindungen der ersten Gruppe des periodischen Systems, als leicht zersetzblich und äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Wir fanden schließlich die Verbindung $[(C_6H_5\cdot CO\cdot C:C(OH)\cdot C_6H_5)_3Si]AuCl_4$ vom Typ eines organischen Innerkomplexsalzes² als stabil, ausgezeichnet kristallisierbar und in passenden Lösungsmitteln löslich, zur Abtrennung einzig geeignet.

Bei unserem Verfahren wurde das gebildete radioaktive Gold durch Schütteln mit einer gut

¹ Organische Komplexverbindungen mit Diketonen wurden für das Uranylion bereits von K. Starke, Naturwiss. 30, 107, 578 [1942], und von H. Götte, Angew. Chem. 60, 19 [1948], mit Erfolg verwendet.

² Wirkungsquerschnitt für langsame Neutronen $96,4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$.