

Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung

I. Beschreibung der Methode und experimenteller Teil

Von

K. H. LIESER und A. FABRIKANOS

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Mit 11 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. 6. 59)

Inhaltsübersicht

Um einen vertieften Einblick in die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung zu gewinnen, wurde eine radiochemische Methode entwickelt. Das Prinzip dieser Methode bestand darin, daß vor der Fällung und zu verschiedenen Zeiten nach Beginn der Fällung trägerfreies ^{140}Ba zugesetzt wurde, das sich im radiochemischen Gleichgewicht mit ^{140}La befand. Nach Beginn der Fällung bzw. nach Zusatz des ^{140}Ba wurden in kurzen Zeitabständen in einer für diesen Zweck konstruierten Spezialapparatur Proben der Lösung (ohne Bodenkörper) entnommen und gemessen.

Aus der Änderung der spezifischen Aktivität in der Lösung wurden Beziehungen abgeleitet für die Berechnung der Gesamtoberfläche der Kristalle, der mittleren Teilchengröße und des Stoffaustausches zwischen Lösung und Bodenkörper während des Fällungsvorgangs.

Unter Verwendung von 0,01-, bzw. 0,002-molaren Lösungen wurden vier Serien von Meßreihen ausgeführt („Äquivalentkörper“, „Bariumkörper“ mit größerem und kleinerem Überschuß von Bariumionen, „Sulfatkörper“). Die Anwesenheit eines kleinen definierten Überschusses von Bariumionen erwies sich als vorteilhaft für die quantitative Auswertung.

1. Die Teilvorgänge einer Fällungsreaktion

Die Teilvorgänge bei der Fällung schwerlöslicher Verbindungen sind für viele Gebiete der Chemie, insbesondere für die analytische Chemie, von großer Bedeutung.

Untersuchungen über die Kinetik des Fällungsvorganges liegen in großem Umfang vor. Bei einer Fällungsreaktion entsteht aus einer

Lösung (Mutterphase) ein Bodenkörper als neue feste Phase. Mit den Grundlagen der Bildung einer neuen Phase haben sich insbesondere TAMMAN¹ und VOLMER² beschäftigt. Bereits TAMMAN unterschied zwei Teilvorgänge: Keimbildung und Kristallwachstum. Beide Teilvorgänge hängen entscheidend von der Übersättigung der Lösung ab und überlagern sich zeitlich; mit zunehmender Oberfläche der neuen Phase tritt das Kristallwachstum in den Vordergrund. Der Niederschlag erscheint erst nach einer gewissen Zeit, die als Induktionsperiode bezeichnet wird.

Keimbildung

Jeder Fällungsvorgang wird durch die Keimbildung eingeleitet. Kleine Keimbildungsgeschwindigkeit und große Wachstumsgeschwindigkeit führen zu einer verhältnismäßig kleinen Anzahl großer Kristalle; im umgekehrten Falle entsteht eine verhältnismäßig große Anzahl kleiner Kristalle.

Eine vollständige Theorie der Keimbildung existiert noch nicht. Man nimmt an, daß schrittweise eine Aggregation von Molekülen oder Ionen stattfindet³⁻⁵; diese Aggregate werden noch als Bestandteile der Mutterphase angesehen. Erst wenn ein solches Aggregat eine bestimmte kritische Größe erreicht hat, ist ein Keim entstanden; dieser Keim ist Bestandteil einer neuen Phase. Die thermodynamischen Eigenschaften der Keime sind wesentlich verschieden von den Eigenschaften der entsprechenden Makrophase. Das größere chemische Potential der kleinen Teilchen bewirkt z. B. eine hohe Löslichkeit.

Kristallwachstum

Für das Kristallwachstum sind zwei Mechanismen vorgeschlagen worden. Die Theorie des zweidimensionalen Kristallwachstums geht auf VOLMER⁶ und STRANSKI¹⁰ zurück; die Theorie des Kristall-

¹ G. TAMMAN, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903, S. 131ff.

² M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Steinkopff 1939.

³ R. BECKER und W. DÖRING, Ann. Physik [5] 24 (1935) 719.

⁴ V. LAMER and R. DINEGAR, J. Amer. chem. Soc. 73 (1951) 380.

⁵ J. O'ROURKE and R. JOHNSON, Analytic. Chem. 27 (1955) 1699.

⁶ J. CHRISTIANSEN, Acta chem. scand. 8 (1954) 909, 1665.

⁷ J. CHRISTIANSEN und A. NIELSEN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1952) 465.

⁸ W. GARNER, Chemistry of the Solid State. London 1955, S. 159.

⁹ M. VOLMER und W. SCHULTZE, Z. physik. Chem. A 156 (1936) 1.

¹⁰ J. STRANSKI, Z. physik. Chem. A 186 (1928) 259.

wachstums auf Grund von Schraubenversetzungen wurde von FRANK¹¹ diskutiert.

Zweckmäßigerweise unterscheidet man während des Kristallwachstums eine Periode des Wachstums und eine Periode der Reifung.

Wachstum

Zunächst wächst die Gesamtoberfläche der Kristalle stetig an; dieser Vorgang soll im folgenden kurz Wachstum genannt werden.

Reifung

Daraufhin nimmt die Gesamtoberfläche der Kristalle wiederum ab, weil — summarisch ausgedrückt — große Kristalle auf Kosten kleiner Kristalle weiterwachsen. Dieser Vorgang, der als Reifung bezeichnet wird, ist besonders wichtig; er wurde von OSTWALD¹² eingehend diskutiert.

Rekristallisation

An die Reifung schließen sich Rekristallisationsvorgänge an, die ebenfalls unter Beteiligung der Lösung ablaufen. Während dieser Rekristallisationsvorgänge ändert sich die Gesamtoberfläche der Kristalle nicht mehr in merklichem Umfang. Wahrscheinlich werden vorzugsweise Kristallbaufehler beseitigt. Die Rekristallisationsvorgänge bewirken die sogenannte Alterung des Bodenkörpers.

Für die Untersuchung von Fällungsreaktionen wurde immer wieder das Bariumsulfat herangezogen, da das Bariumsulfat wegen einer Reihe von Eigenschaften dazu besonders geeignet ist^{5,13,14,15}. Die Löslichkeit des Bariumsulfats in Wasser ist von der geeigneten Größenordnung; Bariumsulfat kann als typischer Ionenkristall angesehen werden und besitzt keine Neigung zur Bildung von Hydraten oder Komplexverbindungen; die Bariumsulfat-Fällung ist durch eine hinreichend lange Induktionsperiode ausgezeichnet, d. h. die Lösungen neigen zur Übersättigung.

¹¹ F. FRANK, Disc. Faraday Soc. 5 (1949) 48, 67.

¹² W. OSTWALD, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Leipzig 1897, S. 23.

¹³ P. VON WEIMARN, Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes, Bd. I. Dresden 1925, S. 7.

¹⁴ L. IMRE, Kolloid-Z. 135 (1954) 161.

¹⁵ E. MATIJEVIĆ und B. TEŽAK, Kolloid-Z. 146 (1956) 65.

Auf Grund der bisherigen experimentellen Untersuchungen sind viele Einzelheiten über die Fällung des Bariumsulfats bekannt^{4-7,13-21}. Der Ablauf des Fällungsvorgangs hängt von zahlreichen Faktoren ab: der Konzentration der Bariumionen in der Lösung, dem Verhältnis von Bariumionen zu Sulfationen, der Art des Lösungsmittels, dem Alter der verwendeten Lösungen, der Anwesenheit von Fremdionen und Verunreinigungen, der Fällungsmethode, der Temperatur und anderen Bedingungen. Nur solche Ergebnisse sind vergleichbar, die unter gleichen Bedingungen erhalten wurden.

2. Das Prinzip der radiochemischen Methode

Die meisten der bisher zur Untersuchung der Bariumsulfatfällung verwendeten experimentellen Methoden sind verhältnismäßig unempfindlich und geben nur einen summarischen Einblick in den Fällungsvorgang. Einen vertieften Einblick in den Fällungsvorgang versprach die Anwendung radioaktiv markierter Atome.

Das Prinzip der Methode bestand darin, daß vor der Fällung oder zu verschiedenen Zeiten nach Beginn der Fällung trägerfreies ¹⁴⁰Ba zugegeben wurde und die Abnahme der Aktivität der Lösung als Funktion der Zeit verfolgt wurde. In dieser Weise wurde die Fällung von Bariumsulfat mit äquivalenten Mengen, mit Bariumüberschuß und mit Sulfatüberschuß untersucht. Alle anderen Fällungsbedingungen wurden konstant gehalten.

Der wesentliche Vorteil dieser Methode ist, daß sie die Möglichkeit bietet, den Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper während des Fällungsvorganges zu verfolgen. Dadurch wird es möglich, die Vorgänge während des Kristallwachstums quantitativ zu erfassen, sowie Einzelheiten des Reifungsprozesses aufzuklären und zu beschreiben. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von ¹⁴⁰Ba ist dadurch gegeben, daß die Einzelheiten der Mitfällung des nicht-isotopen Tochternuklids ¹⁴⁰La gleichzeitig untersucht werden können.

Das Prinzip dieser radiochemischen Methode ist für die detaillierte Untersuchung der Fällung und Mitfällung vieler Stoffe anwendbar.

¹⁶ W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 145 (1925) 311.

¹⁷ D. TURNBULL, Acta Metall. 1 (1953) 684.

¹⁸ R. JOHNSON and J. O'ROURKE, J. Amer. chem. Soc. 76 (1954) 2124.

¹⁹ C. SLOAN, J. phys. Chem. 59 (1955) 834.

²⁰ A. BENEDITTI-PICHLER, Analytic. Chem. 27 (1955) 1505.

²¹ E. BOGAN and H. MAYER, Analytic. Chem. 28 (1956) 473.

3. Stoff- und Aktivitätsbilanz in der Lösung

Während des Fällungsvorganges wird aus der Lösung Substanz in fester Form abgeschieden; gleichzeitig geht feste Substanz in Lösung.

Bezeichnet man die in der Zeit dt aus der Lösung abgeschiedene Menge mit dm_1 und die in der gleichen Zeit in Lösung gehende Menge mit dm_2 , so kann man für den Stoffumsatz in der Lösung schreiben:

$$dm = -dm_1 + dm_2. \quad (1)$$

Die aus der Lösung ausscheidende Menge dm_1 ist proportional der Oberfläche des Bodenkörpers und im allgemeinen eine Funktion der Konzentration; die in Lösung gehende Menge dm_2 ist lediglich proportional der Oberfläche des Bodenkörpers. Auch die Beschaffenheit der Oberfläche spielt in beiden Fällen eine Rolle^{16, 17}.

Wenn $dm = 0$, d. h. $dm_1 = dm_2$ wird, so ist der Fällungsvorgang beendet. An der Oberfläche der Kristalle findet zwar noch ein Stoffaustausch statt; die in Lösung befindliche Menge bleibt jedoch konstant.

Es ist üblich, den Stoffumsatz in der Lösung pro Zeiteinheit als Funktion der Übersättigung zu beschreiben¹⁸:

$$-\frac{dm}{dt} = F \cdot f(S). \quad (2)$$

In dieser Gleichung ist F die Oberfläche des Bodenkörpers und $S = \frac{c-c_0}{c_0}$ die Übersättigung; c ist die jeweilige Konzentration, c_0 die Sättigungskonzentration in der Lösung.

Würde man annehmen, daß alle vorhandenen Kristalle während des Fällungsvorganges wachsen, so erhielte man für das lineare Wachstum der Kristalle als Mittelwert:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{1}{F \cdot \rho} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{\rho} \cdot f(S), \quad (3)$$

wenn ρ die Dichte der Kristalle ist. Außerdem ergäbe sich für die Oberfläche des Bodenkörpers die einfache Beziehung:

$$F = \text{const} \cdot \bar{m}^{2/3}, \quad (4)$$

wenn \bar{m} die jeweils vorhandene Menge des Bodenkörpers ist. Diese Annahme, daß alle vorhandenen Kristalle während des Fällungsvorganges wachsen, trifft jedoch nicht zu; die Reifung bewirkt, daß größere Kristalle auf Kosten kleinerer Kristalle wachsen. Die einfachen Beziehungen Gl. (3) und (4) sind aus diesem Grund nicht anwendbar.

Gibt man vor der Fällung oder in bestimmten Stadien der Fällung eine trägerfreie Lösung von ^{140}Ba hinzu, so wird der Ablauf des Fällungsvorganges selbst nicht gestört. Für den Aktivitätsumsatz in der Lösung kann man in Analogie zum Stoffumsatz schreiben:

$$da = -da_1 + da_2. \quad (5)$$

da_1 ist die Aktivität, die in der Zeit dt dem Bodenkörper zugeführt wird, da_2 ist die Aktivität, die in der gleichen Zeit durch Auflösung des Bodenkörpers der Lösung zugeführt wird.

Wird die Aktivität *vor Beginn der Fällung* zugesetzt, so sind die Größen da und dm einander proportional. Aus der Aktivität in der Lösung kann man unmittelbar die jeweilige Konzentration in der Lösung, die jeweilige Übersättigung der Lösung und die jeweilige Menge des Bodenkörpers berechnen.

Wird die Aktivität *nach Beendigung der Fällung* zugesetzt, so ändert sich die spezifische Aktivität $A = \frac{a}{m}$ in der Lösung infolge des Isotopenaustausches an der Oberfläche der Kristalle. In diesem Falle läßt sich aus dem Isotopenaustausch die Oberfläche des Bodenkörpers berechnen²². Wenn weitere langsam verlaufende Vorgänge (z. B. Rekristallisations- oder Selbstdiffusionsvorgänge) in den Kristallen stattfinden, so machen sich diese in einer zusätzlichen relativ langsam verlaufenden Aktivitätsabnahme der Lösung bemerkbar.

Wird die Aktivität *während des Fällungsvorganges* zugesetzt, so ändert sich die spezifische Aktivität in der Lösung infolge der Reifung in einem größeren Umfang. Aus der Geschwindigkeit der Änderung der spezifischen Aktivität in der Lösung — d. h. aus der Geschwindigkeit des Stoffaustausches zwischen Lösung und Bodenkörper — kann man die jeweilige Gesamtoberfläche der Kristalle sowie die jeweilige mittlere Teilchengröße berechnen.

Die Änderung der spezifischen Aktivität in der Lösung — d. h. der Umfang des Stoffaustausches zwischen Lösung und Bodenkörper — ist ein Maß für die Reifung.

Da bei den Berechnungen verschiedene Meßreihen verglichen werden, muß der Fällungsvorgang hinreichend gut reproduzierbar sein.

²² F. PANETH und W. VORWERK, Z. physik. Chem. 101 (1922) 445.

4. Berechnung der Gesamtoberfläche der Kristalle und der mittleren Teilchengröße

Wie bereits erwähnt, ist die in Lösung gehende Menge des Bodenkörpers dm_2 der Gesamtoberfläche F des Bodenkörpers proportional. Für die zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Fällung in der Zeiteinheit in Lösung gehende Menge des Bodenkörpers gilt somit

$$\frac{dm_2}{dt} = \text{const} \cdot F. \quad (6)$$

Einflüsse der Oberflächeneigenschaften (z. B. Art und Zustand der Oberfläche) sind in diesem Ansatz unberücksichtigt. Die Oberflächeneigenschaften spielen jedoch für diese Betrachtung keine entscheidende Rolle.

Im Zeitpunkt t_0 der Aktivitätszugabe sei a_0 die Aktivität in der Lösung, m_0 die gelöste Menge und A_0 die spezifische Aktivität in der Lösung

$$A_0 = \frac{a_0}{m_0}. \quad (7)$$

Die spezifische Aktivität in der Lösung ändert sich innerhalb eines kleinen Zeitintervalls dt dadurch, daß die Menge dm_2 des Bodenkörpers in Lösung geht. Der Bodenkörper besitzt zur Zeit t_0 der Aktivitätszugabe keine Aktivität; durch die zwischen t_0 und $t_0 + dt$ in Lösung gehende Menge dm_2 wird der Lösung demnach keine Aktivität zugeführt. Gleichzeitig scheidet zwar die Menge dm_1 aus der Lösung aus; dm_1 hat aber die spezifische Aktivität A_0 . Das Ausscheiden von dm_1 führt deshalb nicht zu einer Änderung der spezifischen Aktivität in der Lösung. Auf Grund dieser Überlegungen folgt für die spezifische Aktivität zur Zeit $t_0 + dt$:

$$A_0 + dA = \frac{a_0}{m_0 + dm_2}. \quad (8)$$

Für die relative Änderung der spezifischen Aktivität erhält man

$$\frac{dA}{A_0} = - \frac{dm_2}{m_0}. \quad (9)$$

Die Geschwindigkeit der Änderung der relativen spezifischen Aktivität im Zeitpunkt t_0 beträgt

$$\frac{1}{A_0} \left(\frac{dA}{dt} \right)_{t_0} = - \frac{1}{m_0} \left(\frac{dm_2}{dt} \right)_{t_0}. \quad (10)$$

Aus dem Vergleich mit Gl. (6) folgt:

$$- \frac{m_0}{A_0} \left(\frac{dA}{dt} \right)_{t_0} = \text{const} \cdot F. \quad (11)$$

Das heißt, wenn man die spezifische Aktivität als Funktion der Zeit aufzeichnet, so ist der Differentialquotient $\frac{dA}{dt}$ an der Stelle t_0 ein Maß für die Gesamtoberfläche der Kristalle zu dieser Zeit t_0 . Die Größen m_0 und A_0 sind durch die Messung bekannt. Die Konstante in Gl. (11) kann durch eine Oberflächenbestimmung nach Beendigung des Fällungsvorgangs ermittelt werden (z. B. aus dem Isotopenaustausch).

Es wäre denkbar, daß die an der Oberfläche der Kristalle befindlichen Bariumionen zu Beginn der Fällung ein höheres chemisches Potential besitzen als am Ende der Fällung. Dieser Tatsache könnte man durch einen zeitabhängigen Korrekturfaktor $\varphi(t)$ auf der rechten Seite der Gl. (11) Rechnung tragen (zu Beginn der Fällung $\varphi > 1$; am Ende der Fällung $\varphi = 1$). Nähere Aussagen über $\varphi(t)$ sind nicht möglich.

Während des Fällungsvorgangs liegt zu jedem Zeitpunkt eine bestimmte Größenverteilung der Kristalle vor. Im Anfangsstadium der Fällung sind vorwiegend kleinere, im Endstadium der Fällung vorwiegend größere Kristalle vorhanden. Für jeden Zeitpunkt während des Fällungsvorgangs ist eine mittlere Kristallgröße charakteristisch. Aus der jeweiligen Gesamtoberfläche F und der jeweiligen Menge \bar{m} des Bodenkörpers kann man einen Mittelwert für die jeweiligen linearen Abmessungen der Kristalle berechnen. Beispielsweise erhält man für die mittlere Kantenlänge \bar{r} würfelförmiger Kristalle der Dichte ρ

$$\bar{r} = \frac{6}{\rho} \frac{\bar{m}}{F}. \quad (12)$$

5. Berechnung des Stoffaustausches zwischen Bodenkörper und Lösung

Die Aktivitätszugabe erfolge wiederum zur Zeit t_0 während des Fällungsvorganges. Die Reifung besteht nach OSTWALD darin, daß kleinere Kristalle wieder in Lösung gehen, während größere Kristalle weiterwachsen. Die bei der Auflösung der kleineren Kristalle innerhalb kleiner Zeitintervalle dt der Lösung zugeführten Mengen dm_0 besitzen zunächst erheblich niedrigere spezifische Aktivitäten als die Lösung. Dadurch sinkt die spezifische Aktivität in der Lösung vom Anfangswert A_0 auf einen Endwert A ab. Die beim Wachstum der größeren Kristalle aus der Lösung ausscheidenden Mengen dm_1 besitzen die jeweilige spezifische Aktivität der Lösung. Diese Vorgänge in der Lösung während der Reifung können nur durch einen verhältnismäßig komplizierten Ausdruck exakt dargestellt werden; sie lassen sich jedoch in einer vereinfachten Weise durch die folgenden voneinander unabhängigen Schritte beschreiben:

1. Durch Auflösung kleinerer Kristalle wird der Lösung von der Zeit t_0 bis zum Ende der Fällung die Substanzmenge Δm mit der spezifischen Aktivität Null zugeführt; dadurch sinkt die spezifische Aktivität in der Lösung von dem Wert A_0 zur Zeit t_0 auf den Endwert A ab.

2. Daraufhin scheidet sich aus der Lösung Substanz mit der spezifischen Aktivität A auf größeren Kristallen wieder ab.

Die Änderung der spezifischen Aktivität in der Lösung wird dabei nur durch den 1. Schritt, d. h. durch die Auflösung der Menge Δm inaktiver Substanz hervorgerufen. Diese Beschreibung wird in guter Näherung dem tatsächlichen Ablauf der Vorgänge gerecht. Für den Endwert der spezifischen Aktivität A erhält man dann den einfachen Ausdruck

$$A = \frac{a_0}{m_0 + \Delta m} \quad (13)$$

Eine Umformung ergibt unter Berücksichtigung von Gl. (7)

$$\Delta m = m_0 \frac{A_0 - A}{A} \quad (14)$$

Ist \bar{m} die Gesamtmenge des zur Zeit t_0 vorhandenen Bodenkörpers, so beträgt der Bruchteil des Bodenkörpers, der an dem Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper teilnimmt

$$\frac{\Delta m}{\bar{m}} = \frac{m_0}{\bar{m}} \frac{A_0 - A}{A} \quad (15)$$

Dieser Bruchteil ist ein einfaches und sehr anschauliches Maß für den Umfang des Reifungsprozesses. Die auf der rechten Seite der Gl. (15) stehenden Größen sind durch die Messungen bekannt. $\frac{m_0}{\bar{m}}$ ist das Verhältnis der gelösten Menge zu der Menge des Bodenkörpers zur Zeit t_0 .

Nach Abschluß der Reifung findet lediglich noch ein Isotopenaustausch an der Oberfläche der Kristalle statt. Wird die Aktivität nach Abschluß der Reifung zugesetzt, so ist $\frac{\Delta m}{\bar{m}}$ das Verhältnis der Oberflächenschicht, die am Isotopenaustausch teilnimmt, zum gesamten Bodenkörper. In diesem Falle geht Gl. (15) in den Ansatz von PANETH²² über.

6. Experimenteller Teil

a) Apparatur

Abb. 1 zeigt die verwendete Apparatur im Schema. Die Fällung wurde in einem Erlenmeyer-Kolben ausgeführt. Dieser trug einen Aufsatz, der in die Lösung eintauchte. Zwischen zwei plangeschliffenen Fritten befand sich ein

Membranfilter F (mittlerer Porendurchmesser $250 \text{ m}\mu$). Durch den Hahn H_1 konnte die Verbindung zur Wasserstrahlpumpe hergestellt werden. Durch die Bohrung des Hahnes H_2 wurden die Proben mit einer Pipette entnommen. Der Anschluß an eine Stickstoffbombe mit Überdruckventil erfolgte durch Hahn H_3 . Der ERLLENMEYER-Kolben befand sich in einem Glasgefäß G , durch das mit einem Umlaufthermostaten Wasser von 20°C gepumpt wurde. Gleichzeitig konnte die im ERLLENMEYER-Kolben befindliche Lösung laufend durch einen Magnetrührer M gerührt werden.

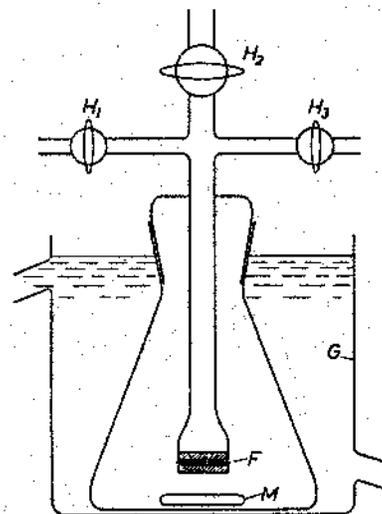


Abb. 1. Schema der Apparatur:

- | | |
|------------------------------------|---|
| F = Membranfilter | G = Gefäß mit Anschluß an den Thermostat |
| H_1 = Hahn zur Wasserstrahlpumpe | |
| H_2 = Hahn zur Probenahme | M = Magnetrührer |
| H_3 = Hahn zum Überdruckventil | |

b) Reagentien

Als Ausgangssubstanzen für die Fällung dienten Natriumsulfat p.a. und Bariumnitrat p.a. der Fa. Merck, Darmstadt. Die Lösungen wurden mit bidestilliertem Wasser angesetzt. Sie standen zur Alterung 5 Tage, bevor sie verwendet wurden.

c) Aktive Nuklide

Als aktive Bariumisotope stehen zur Verfügung: ^{131}Ba , ^{133}Ba , ^{135}Ba , ^{140}Ba . Die drei erstgenannten Nuklide werden durch (n, γ) -Reaktionen erzeugt; ihre spezifische Aktivität ist relativ gering. ^{140}Ba wird aus Uranspaltprodukten isoliert und hat eine sehr viel höhere spezifische Aktivität. Am vorteilhaftesten für die beabsichtigte Untersuchung erschien deshalb die Verwendung von ^{140}Ba . Dieses wurde in Form von trägerfreiem Bariumchlorid in $n/10$ -Salzsäure aus Harwell (England) bezogen.

Den einzigen Nachteil des ^{140}Ba kann man darin sehen, daß im radiochemischen Gleichgewicht das aktive Tochternuklid ^{140}La anwesend ist. Man muß aus diesem Grunde immer im radiochemischen Gleichgewicht messen, wenn man nicht das vorhandene ^{140}Ba mit Hilfe eines Spektrometers getrennt messen will. Die gleichzeitige Messung von ^{140}Ba und ^{140}La hat jedoch den Vorteil, daß man auch über die Mitfällung nicht-isotoper Nuklide Aussagen machen kann.

d) Trennung ^{140}La — ^{140}Ba

Um einen Einblick in das Verhalten des Lanthans bei der Fällung von Bariumsulfat zu erhalten, wurde das ^{140}La zunächst von ^{140}Ba abgetrennt. Nach einer Reihe von Vorversuchen zur Trennung von ^{140}La und ^{140}Ba wurde die von SALUTZKY und KIRBY²³ angegebene Trennungsmethode benutzt. Die Reinheit des auf diese Weise erhaltenen trägerfreien ^{140}La wurde durch Aufnahme der Zerfallskurve überprüft.

e) Messung der aktiven Präparate

Alle aktiven Präparate wurden als Festkörper mit einem Endfensterzählrohr gemessen. Die Fensterstärke des Zählrohrs betrug $1,5 \text{ mg/cm}^2$. Das Zählrohr wurde laufend mit Hilfe eines Standardpräparates überprüft. Die mittlere Streuung der Impulsraten des Standardpräparates um den Mittelwert war kleiner als 1%. Eine Korrektur für die Totzeit des Zählrohrs war nicht erforderlich.

f) Analytische Bestimmung des Bariums

Es war notwendig, eine Methode zur Verfügung zu haben, die es erlaubte, sehr kleine Mengen gelösten Bariums quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die bekannte komplexometrische Titration des Bariums verfeinert: 10 ml der zu untersuchenden Lösung wurden mit 10 ml Methanol, 1 ml konz. Ammoniaklösung und 0,1 ml Phthaleinpurpurlösung als Indikator versetzt und mit 10^{-2} molarer Titriplexlösung (III) titriert. Zur Kontrolle wurden 10 ml einer 10^{-3} molaren Bariumchloridlösung in der gleichen Weise titriert. Es war möglich, 10^{-6} Mol Barium mit einer Genauigkeit von 5% zu bestimmen.

g) Vorbereitungen zur Fällung

Um vergleichbare Resultate bei der Fällung des Bariumsulfats zu erhalten, war es unbedingt notwendig, die Fällung stets in der gleichen Weise und unter den gleichen Bedingungen durchzuführen, sowie nach Möglichkeit für Keimfreiheit zu sorgen. Die Gefäße wurden zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure zur Entfernung etwa vorhandener Bariumsulfatreste, dann mit Königswasser, Chromschwefelsäure und zum Schluß mit bidestilliertem Wasser gespült. Anschließend wurden die Gefäße 15 bis 20 Minuten ausgedämpft und im Exsikkator aufbewahrt.

Zur Fällung des Bariumsulfats wurden 4 verschiedene Lösungen verwendet:

| | |
|--|---|
| 0,01 $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, | 0,002 $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, |
| 0,01 $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung, | 0,002 $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung. |

²³ M. SALUTZKY and H. KIRBY, Analytic. Chem. 26 (1954) 1140.

Durch Mischen gleicher Volumina (je 50 ml) dieser Lösungen ergaben sich folgende Versuchsserien:

1. 0,01 $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 0,01 $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$ („Äquivalentkörper“)
2. 0,01 $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 0,002 $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$ („Bariumkörper“)
3. 0,002 $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 0,01 $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$ („Sulfatkörper“).

Um einen definierten geringen Bariumüberschuß sicherzustellen, wurden außerdem für eine weitere Versuchsserie verwendet:

4. 51 ml 0,01 $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 50 ml 0,01 $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$.

Alle Lösungen befanden sich in ERLLENMEYER-Kolben mit Schliffstopfen; sie wurden vor der Fällung im Thermostaten auf eine Temperatur von 20°C gebracht.

h) Versuchsausführung

Die Fällung wurde stets so ausgeführt, daß die Natriumsulfatlösung aus einem ERLLENMEYER-Kolben (1) in einem Guß in einen ERLLENMEYER-Kolben (2), der die Bariumnitratlösung enthielt, unter Umschütteln eingegossen wurde. Die Lösung wurde anschließend in den ERLLENMEYER-Kolben (1), dann in den ERLLENMEYER-Kolben (2) zurückgegossen und schließlich in einen ERLLENMEYER-Kolben (3) gegossen, in dem die Messungen ausgeführt wurden (vgl. Abb. 1). Dieser ERLLENMEYER-Kolben war auf 20°C thermostatisiert.

In dem Zeitpunkt, in dem die Hälfte der Lösung aus dem ERLLENMEYER-Kolben (1) in den ERLLENMEYER-Kolben (2) eingeflossen war, wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Damit war der Beginn der Fällung mit einem Fehler von 2 bis 3 Sekunden festgelegt. Alle oben beschriebenen Operationen folgten sehr rasch aufeinander.

Je nach dem Alter der verwendeten trägerfreien aktiven Lösung wurden 1 bis 3 Tropfen dieser Lösung entweder vor der Fällung, oder eine definierte Zeit nach Beginn der Fällung ($1/2, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 60$ Minuten) zugesetzt. Die Lösung wurde gut gemischt; dann wurde sofort — ohne Abtrennung des Bodenkörpers — eine Probe von 0,2 ml entnommen; auf diese Probe wurden alle Messungen der betreffenden Meßreihe bezogen.

Zur Probenahme diente eine Mikropipette, die durch einen Kolben mit Mikrometerschraube bedient wurde. Nach Zusatz der Aktivität wurde in bestimmten Abständen die Lösung in der Apparatur (Abb. 1) durch das Membranfilter eingesaugt. Dieser Vorgang dauerte etwa 8 Sekunden. Dann wurden Proben von 0,2 ml mittels der Mikropipette entnommen. Nach Verlauf von etwa 16 Stunden wurde eine weitere Probe entnommen. Schließlich wurde der ERLLENMEYER-Kolben mit Inhalt $2\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserbad erhitzt und noch eine letzte Probe entnommen.

Bei den geringen Konzentrationen konnten Adsorptionseffekte an den Gefäßwänden zu Fehlern führen. Um derartige Fehler nach Möglichkeit zu vermeiden, wurden folgende Maßnahmen getroffen:

Die Mikropipetten wurden vor der Benutzung mit inaktiver Bariumnitratlösung gespült, anschließend einmal mit Wasser gespült und getrocknet. Vor

der Probenahme wurde die Lösung in der Apparatur jeweils mehrmals eingesaugt und wieder herausgedrückt, um die Apparatur zu spülen. Außerdem wurden die Mikropipetten vor der Probenahme zunächst mehrmals mit der zu entnehmenden Lösung ausgespült.

Die aktiven 0,2 ml-Proben wurden auf kleinen Präparateschälchen aus Aluminiumblech unter einem Oberflächenverdampfer langsam eingedunstet, mit einem „Tesa-Film“ bedeckt und gezählt.

Nach Verlauf von etwa 14 Tagen, in denen sich das radiochemische Gleichgewicht zwischen ^{140}La und ^{140}Ba eingestellt hatte, wurden alle Proben wiederum gezählt.

Alle Präparate konnten als unendlich dünn angesehen werden, so daß keine Korrektur für Selbstabsorption erforderlich war.

Bei beiden Messungen wurden die Summen der Impulsraten des ^{140}Ba und des ^{140}La gezählt:

$$i = i_{\text{Ba}} + i_{\text{La}} \quad (16)$$

Bei der ersten Messung zur Zeit $t = 0$ befanden sich ^{140}Ba und ^{140}La nicht im radiochemischen Gleichgewicht:

$${}^{(1)}i = {}^{(1)}i_{\text{Ba}} + {}^{(1)}i_{\text{La}} \quad (t = 0) \quad (17)$$

Bei der zweiten Messung hatte sich das radiochemische Gleichgewicht eingestellt:

$${}^{(2)}i = {}^{(2)}i_{\text{Ba}} + {}^{(2)}i_{\text{La}}; \quad {}^{(2)}i_{\text{Ba}} = {}^{(2)}i_{\text{La}} \quad (18)$$

die Impulsrate des ^{140}Ba war mit dessen Halbwertzeit abgeklungen:

$${}^{(2)}i_{\text{Ba}} = {}^{(1)}i_{\text{Ba}} \cdot 2^{-t/t_{1/2}} \quad (19)$$

Damit konnten die Impulsraten des ^{140}Ba und des ^{140}La zur Zeit $t = 0$ getrennt berechnet werden:

$$\left. \begin{aligned} {}^{(1)}i_{\text{Ba}} &= \frac{{}^{(2)}i}{2} \cdot 2^{t/t_{1/2}} \quad (t = 0) \\ {}^{(1)}i_{\text{La}} &= {}^{(1)}i - {}^{(1)}i_{\text{Ba}} \quad (t = 0) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Alle Impulsraten wurden auf die Anfangsimpulsraten i^0 der betreffenden Meßreihen bezogen (der Index⁽¹⁾ ist im folgenden weggelassen); auf diese Weise wurden die relativen Aktivitäten des ^{140}Ba und des ^{140}La in der Lösung erhalten. Diese relativen Aktivitäten geben die Bruchteile des ^{140}Ba (x_{L}) und des ^{140}La (x_{Ls}) an, die sich in Lösung befinden:

$$\left(\frac{a}{a_0} \right)_{\text{Ba}} = x_{\text{L}} = \frac{i_{\text{Ba}}}{i_{\text{Ba}}^0} \quad (21)$$

$$\left(\frac{a}{a_0} \right)_{\text{La}} = x_{\text{Ls}} = \frac{i_{\text{La}}}{i_{\text{La}}^0}$$

7. Ergebnisse

a) Fällung von Bariumsulfat mit äquivalenten Mengen (Äquivalentkörper; 1. Versuchsserie)

Gemischt wurden jeweils 50 ml 0,01 m — $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,01 m — Na_2SO_4 -Lösung in der beschriebenen Weise.

Die Fällungen von Bariumsulfat unter Verwendung äquivalenter Mengen Bariumionen- und Sulfationen-haltiger Lösungen bieten eine grundsätzliche Schwierigkeit: Der Äquivalenzpunkt kann streng genommen nie genau eingestellt werden; es wird immer ein — wenn auch

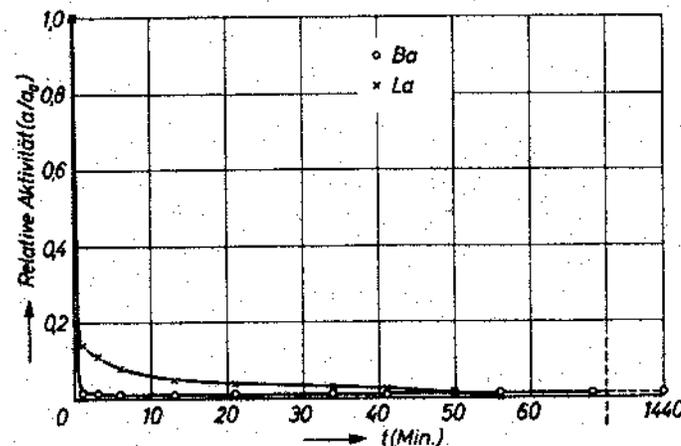


Abb. 2. 50 ml 0,01 m- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 50 ml 0,01 m- Na_2SO_4 (Zugabe von trägerfreiem ^{140}Ba vor der Fällung)

außerordentlich kleiner — Überschuß an Bariumionen oder Sulfationen vorhanden sein; dadurch kann der Charakter der Fällungskurve stark beeinflusst werden.

Einige Ergebnisse dieser Versuchsserie sind aus den Tab. 1, 2 und 3 und aus Abb. 2 ersichtlich. In der Abbildung ist der Abfall der Aktivität des ^{140}Ba und des ^{140}La in der Lösung getrennt aufgezeichnet.

Bei dieser Versuchsserie fällt die Aktivität des ^{140}Ba in der Lösung sehr viel rascher ab als die Aktivität des ^{140}La . Nach langen Zeiten erreicht sowohl die Aktivität des ^{140}Ba als auch die Aktivität des ^{140}La sehr kleine Werte.

Tabelle 1. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,01 m-Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m-Na₂SO₄.
Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba vor der Fällung

| Zeit der Probenahme in Minuten | Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$ | Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichtes | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ Ba zur Zeit $t = 0$ | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ La zur Zeit $t = 0$ | Bruchteil des ¹⁴⁰ Ba in Lösung (x_L) | Bruchteil des ¹⁴⁰ La in Lösung (x_{La}^L) |
|--------------------------------|--|--|---|---|---|--|
| 0 | 2740 | 980 | 1370 | 1370 | 1,000 | 1,000 |
| 1 | 214 | 17 | 24 | 190 | 0,017 | 0,138 |
| 3 | 176 | 17 | 24 | 152 | 0,017 | 0,111 |
| 6 | 131 | 11 | 15 | 116 | 0,011 | 0,085 |
| 13 | 94 | 13 | 18 | 78 | 0,013 | 0,055 |
| 21 | 67 | 10 | 14 | 53 | 0,010 | 0,039 |
| 34 | 43 | 9 | 12 | 31 | 0,009 | 0,023 |
| 41 | 31 | 11 | 15 | 16 | 0,011 | 0,012 |
| 50 | 34 | 10 | 14 | 20 | 0,010 | 0,015 |
| 56 | 20 | 10 | 14 | 6 | 0,010 | 0,004 |
| 68 | 10 | 9 | 12 | 0 | 0,009 | — |
| 80 | 12 | 9 | 12 | 0 | 0,009 | — |
| 1440 | 6 | 8 | 11 | 0 | 0,008 | — |
| 2 $\frac{1}{2}$ Std. erhitzt | 1 | 6 | 8 | 0 | 0,006 | — |

Tabelle 2. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,01 m-Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m-Na₂SO₄.
Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba zur Zeit $t = 1$ Minute

| Zeit der Probenahme in Minuten | Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$ | Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichtes | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ Ba zur Zeit $t = 0$ | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ La zur Zeit $t = 0$ | Bruchteil des ¹⁴⁰ Ba in Lösung (x_L) | Bruchteil des ¹⁴⁰ La in Lösung (x_{La}^L) |
|--------------------------------|--|--|---|---|---|--|
| 1 | 1218 | 499 | 609 | 609 | 1,000 | 1,000 |
| 2 | 316 | 76 | 81 | 235 | 0,133 | 0,385 |
| 4 | 263 | 45 | 48 | 215 | 0,079 | 0,353 |
| 6 | 285 | 40 | 43 | 242 | 0,071 | 0,397 |
| 9 | 244 | 28 | 30 | 214 | 0,049 | 0,351 |
| 15 | 199 | 36 | 38 | 161 | 0,062 | 0,264 |
| 22 | 172 | 23 | 24 | 148 | 0,039 | 0,243 |
| 30 | 152 | 17 | 18 | 134 | 0,029 | 0,220 |
| 40 | 113 | 18 | 19 | 94 | 0,031 | 0,154 |
| 75 | 76 | 19 | 20 | 56 | 0,032 | 0,092 |
| 1010 | 8 | 1 | 1 | 7 | 0,002 | 0,011 |
| 2 $\frac{1}{2}$ Std. erhitzt | 9 | 2 | 2 | 7 | 0,002 | 0,011 |

Tabelle 3. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,01 m $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,01 m Na_2SO_4 .
Zugabe von trägerfreiem ^{140}Ba zur Zeit $t = 10$ Minuten

| Zeit der Probenahme in Minuten | Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$ | Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radio- chemischen Gleich- gewichtes | Berechnete Impulsraten des ^{140}Ba zur Zeit $t = 0$ | Berechnete Impulsraten des ^{140}La zur Zeit $t = 0$ | Bruchteil des ^{140}Ba in Lösung in Lösung (x_1) | Bruchteil des ^{140}La in Lösung in Lösung (x_2) |
|--------------------------------------|---|---|--|--|--|--|
| 10 | 5960 | 2856 | 2980 | 2980 | 1,000 | 1,000 |
| 11 1/2 | 2193 | 799 | 908 | 1285 | 0,431 | 0,305 |
| 13 | 2212 | 604 | 687 | 1525 | 0,511 | 0,230 |
| 15 | 2150 | 471 | 535 | 1615 | 0,541 | 0,180 |
| 18 | 2046 | 398 | 452 | 1594 | 0,534 | 0,151 |
| 23 | 1790 | 291 | 331 | 1359 | 0,456 | 0,111 |
| 30 | 1427 | 206 | 234 | 1193 | 0,400 | 0,078 |
| 40 | 1114 | 129 | 147 | 967 | 0,324 | 0,049 |
| 60 | 699 | 69 | 78 | 621 | 0,208 | 0,026 |
| 90 | 433 | 27 | 31 | 402 | 0,135 | 0,010 |
| 1100 | 177 | 15 | 17 | 160 | 0,054 | 0,006 |
| 2 1/2 Std. erhitzt | 427 | 14 | 16 | 111 | 0,037 | 0,005 |

b) Fällung von Bariumsulfat in Anwesenheit
eines großen Überschusses von Bariumionen (Bariumkörper;
2. Versuchsserie)

Gemischt wurden jeweils 50 ml 0,01 m — $Ba(NO_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,002 m — Na_2SO_4 -Lösung in der beschriebenen Weise.

Im Hinblick auf den großen Überschuß an Bariumionen konnte die Bariumaktivität höchstens auf etwa 80% der Anfangsaktivität abfallen (in diesem Fall ist das ^{140}Ba im Bodenkörper und in der Lösung gleichmäßig verteilt). Aus diesem Grunde waren genaue Ergebnisse über den Verlauf der Fällung unter diesen Bedingungen nicht zu erwarten. Eine Aktivitätsabnahme des ^{140}La , die außerhalb der Fehlergrenze lag, konnte nicht festgestellt werden.

c) Fällung von Bariumsulfat in Anwesenheit
eines großen Überschusses von Sulfationen (Sulfatkörper;
3. Versuchsserie)

Gemischt wurden jeweils 50 ml 0,002 m — $Ba(NO_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,01 m — Na_2SO_4 -Lösung in der beschriebenen Weise.

Wegen des hohen Sulfatüberschusses war ein sehr starker Abfall der Aktivität des ^{140}Ba zu erwarten.

Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in den Tab. 4 bis 12 zusammengestellt.

Wurde das trägerfreie ^{140}Ba vor der Fällung zugesetzt, dann war die Aktivität des ^{140}Ba und des ^{140}La in der Lösung schon 1 Minute nach der Fällung auf sehr kleine Werte abgefallen (Tab. 4). Wurde das trägerfreie ^{140}Ba jedoch erst nach Beginn der Fällung zugesetzt, dann fiel die Aktivität des ^{140}Ba in der Lösung etwas langsamer ab; auch nahm die Aktivität des ^{140}La in diesen Fällen erheblich langsamer ab als die Aktivität des ^{140}Ba . Sieht man von Einzelheiten ab, so kann man zusammenfassend sagen: je später die aktive Lösung zugegeben wurde — d. h. je weiter der Fällungsvorgang fortgeschritten war —, desto langsamer fiel die Aktivität in die Lösung ab.

Nach Verlauf eines Tages war sowohl die Aktivität des ^{140}Ba , als auch die Aktivität des ^{140}La auf sehr kleine Mengen von der Größenordnung 0,1%, bzw. 1% der Anfangsaktivität abgefallen.

Tabelle 4. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002 m -Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m -Na₂SO₄.
Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba vor der Fällung

| Zeit der Probenahme in Minuten | Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$ | Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichtes | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ Ba zur Zeit $t = 0$ | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ La zur Zeit $t = 0$ | Bruchteil des ¹⁴⁰ Ba in Lösung (x_L) | Bruchteil des ¹⁴⁰ La in Lösung (x_{La}^L) |
|--------------------------------|--|--|---|---|---|--|
| 0 | 2637 | 983 | 1319 | 1319 | 1,000 | 1,000 |
| 1 1/2 | 81 | 11 | 13 | 68 | 0,010 | 0,051 |
| 4 | 69 | 14 | 17 | 52 | 0,013 | 0,039 |
| 7 | 46 | 9 | 11 | 35 | 0,008 | 0,026 |
| 11 | 48 | 10 | 12 | 36 | 0,009 | 0,027 |
| 19 | 45 | 9 | 11 | 34 | 0,008 | 0,025 |
| 30 | 40 | 9 | 11 | 29 | 0,008 | 0,022 |
| 40 | 33 | 8 | 10 | 23 | 0,008 | 0,017 |
| 55 | 25 | 5 | 6 | 19 | 0,005 | 0,014 |
| 70 | 20 | 7 | 8 | 12 | 0,006 | 0,009 |
| 1030 | 6 | 1 | 1 | 5 | 0,001 | 0,004 |
| 2 1/2 Std. erhitzt | 8 | 0 | — | 8 | 0,000 | 0,006 |

Tabelle 5. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002 m -Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m -Na₂SO₄.
Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba zur Zeit $t = 1/2$ Minute

| Zeit der Probenahme in Minuten | Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$ | Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichtes | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ Ba zur Zeit $t = 0$ | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ La zur Zeit $t = 0$ | Bruchteil des ¹⁴⁰ Ba in Lösung (x_L) | Bruchteil des ¹⁴⁰ La in Lösung (x_{La}^L) |
|--------------------------------|--|--|---|---|---|--|
| 1/2 | 4436 | 2211 | 2218 | 2218 | 1,000 | 1,000 |
| 1 1/2 | 575 | 35 | 37 | 538 | 0,017 | 0,242 |
| 3 | 432 | 21 | 22 | 410 | 0,010 | 0,185 |
| 5 | 380 | 15 | 16 | 364 | 0,007 | 0,164 |
| 8 | 307 | 13 | 14 | 293 | 0,006 | 0,132 |
| 12 | 271 | 12 | 13 | 258 | 0,006 | 0,116 |
| 20 | 189 | 11 | 12 | 177 | 0,005 | 0,080 |
| 30 | 139 | 10 | 11 | 128 | 0,005 | 0,057 |
| 40 | 110 | 12 | 13 | 97 | 0,006 | 0,044 |
| 60 | 66 | 6 | 8 | 60 | 0,003 | 0,020 |
| 1350 | 15 | 2 | 2 | 13 | 0,001 | 0,006 |
| 2 1/4 Std. erhitzt | 37 | 9 | 10 | 27 | 0,004 | 0,010 |

Tabelle 6. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002 m-Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m-Na₂SO₄.
Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba zur Zeit t = 1 Minute

| Zeit der Probenahme in Minuten | Korrigierte Impulsraten zur Zeit t = 0 | Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichtes | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ Ba zur Zeit t = 0 | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ La zur Zeit t = 0 | Bruchteil des ¹⁴⁰ Ba in Lösung (x _L) | Bruchteil des ¹⁴⁰ La in Lösung (x _{La} ^L) |
|--------------------------------|--|--|---|---|---|---|
| 1 | 4441 | 2048 | 2220 | 2220 | 1,000 | 1,000 |
| 2 | 985 | 104 | 111 | 874 | 0,050 | 0,393 |
| 3 | 856 | 38 | 40 | 816 | 0,018 | 0,367 |
| 4 | 760 | 35 | 37 | 723 | 0,017 | 0,326 |
| 5 | 653 | 35 | 37 | 615 | 0,017 | 0,277 |
| 8 | 543 | 28 | 30 | 513 | 0,014 | 0,231 |
| 10 | 512 | 25 | 26 | 486 | 0,012 | 0,219 |
| 15 | 429 | 30 | 32 | 397 | 0,015 | 0,178 |
| 20 | 378 | 28 | 30 | 348 | 0,014 | 0,156 |
| 30 | 274 | 26 | 28 | 246 | 0,012 | 0,110 |
| 40 | 219 | 22 | 23 | 196 | 0,010 | 0,088 |
| 60 | 138 | 19 | 20 | 118 | 0,009 | 0,053 |

Tabelle 7. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002 m-Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m-Na₂SO₄.
Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba zur Zeit t = 2 Minuten

| Zeit der Probenahme in Minuten | Korrigierte Impulsraten zur Zeit t = 0 | Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichtes | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ Ba zur Zeit t = 0 | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ La zur Zeit t = 0 | Bruchteil des ¹⁴⁰ Ba in Lösung (x _L) | Bruchteil des ¹⁴⁰ La in Lösung (x _{La} ^L) |
|--------------------------------|--|--|---|---|---|---|
| 2 | 3651 | 1759 | 1825 | 1825 | 1,000 | 1,000 |
| 3 | 956 | 176 | 188 | 768 | 0,103 | 0,421 |
| 4 | 873 | 103 | 110 | 763 | 0,060 | 0,418 |
| 6 | 748 | 69 | 74 | 674 | 0,041 | 0,369 |
| 10 | 623 | 57 | 61 | 562 | 0,033 | 0,308 |
| 13 | 566 | 48 | 51 | 515 | 0,028 | 0,282 |
| 20 | 445 | 40 | 43 | 402 | 0,023 | 0,220 |
| 30 | 345 | 32 | 34 | 311 | 0,018 | 0,170 |
| 40 | 271 | 28 | 30 | 241 | 0,016 | 0,132 |
| 60 | 155 | 26 | 28 | 127 | 0,015 | 0,069 |
| 1175 | 29 | 5 | 5 | 24 | 0,003 | 0,013 |
| 2 1/2 Std. erhitzt | 38 | 8 | 8 | 30 | 0,004 | 0,016 |

Tabelle 8. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002 m -Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m -Na₂SO₄.
Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba zur Zeit $t = 3$ Minuten

| Zeit der Probenahme in Minuten | Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$ | Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichtes | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ Ba zur Zeit $t = 0$ | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ La zur Zeit $t = 0$ | Bruchteil des ¹⁴⁰ Ba in Lösung (x_L) | Bruchteil des ¹⁴⁰ La in Lösung (x_{La}^L) |
|--|--|--|---|---|---|--|
| 3 | 3049 | 1450 | 1524 | 1524 | 1,000 | 1,000 |
| 4 | 724 | 175 | 188 | 536 | 0,123 | 0,352 |
| 5 | 635 | 118 | 127 | 508 | 0,083 | 0,333 |
| 7 | 498 | 77 | 83 | 415 | 0,054 | 0,272 |
| 10 | 378 | 61 | 66 | 312 | 0,043 | 0,205 |
| 15 | 296 | 49 | 53 | 243 | 0,038 | 0,159 |
| 20 | 251 | 41 | 44 | 207 | 0,029 | 0,136 |
| 30 | 174 | 26 | 28 | 146 | 0,018 | 0,096 |
| 40 | 133 | 24 | 26 | 107 | 0,017 | 0,070 |
| 60 | 71 | 24 | 26 | 45 | 0,017 | 0,029 |
| 90 | 50 | 19 | 20 | 30 | 0,013 | 0,020 |
| 2880 | 13 | 11 | 12 | 1 | 0,008 | 0,000 |
| 2 ¹ / ₂ Std. erhitzt | 38 | 15 | 16 | 22 | 0,010 | 0,014 |

K. H. LIESER und A. FABRIKANS

Tabelle 9. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002 m -Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m -Na₂SO₄.
Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba zur Zeit $t = 5$ Minuten

| Zeit der Probenahme in Minuten | Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$ | Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichtes | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ Ba zur Zeit $t = 0$ | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ La zur Zeit $t = 0$ | Bruchteil des ¹⁴⁰ Ba in Lösung (x_L) | Bruchteil des ¹⁴⁰ La in Lösung (x_{La}^L) |
|--|--|--|---|---|---|--|
| 5 | 1821 | 970 | 910 | 910 | 1,000 | 1,000 |
| 6 | 480 | 111 | 112 | 368 | 0,123 | 0,404 |
| 7 | 496 | 95 | 96 | 400 | 0,105 | 0,439 |
| 9 | 400 | 61 | 62 | 338 | 0,068 | 0,371 |
| 12 | 332 | 51 | 52 | 280 | 0,057 | 0,307 |
| 15 | 288 | 48 | 48 | 240 | 0,053 | 0,264 |
| 20 | 218 | 36 | 36 | 182 | 0,040 | 0,200 |
| 30 | 160 | 26 | 26 | 134 | 0,028 | 0,147 |
| 40 | 137 | 23 | 23 | 114 | 0,025 | 0,125 |
| 60 | 75 | 18 | 18 | 57 | 0,020 | 0,063 |
| 1125 | 11 | 7 | 7 | 4 | 0,008 | 0,004 |
| 2 ¹ / ₂ Std. erhitzt | 37 | 10 | 10 | 27 | 0,011 | 0,029 |

Radiochemische Untersuchungen der Bariumsulfatfällung. I 269

Tabelle 10. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002 m -Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m -Na₂SO₄.
Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba zur Zeit $t = 10$ Minuten

| Zeit der Probenahme in Minuten | Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$ | Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichtes | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ Ba zur Zeit $t = 0$ | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ La zur Zeit $t = 0$ | Bruchteil des ¹⁴⁰ Ba in Lösung (x_L) | Bruchteil des ¹⁴⁰ La in Lösung (x_{La}^L) |
|--------------------------------|--|--|---|---|---|--|
| 10 | 3715 | 1777 | 1857 | 1857 | 1,000 | 1,000 |
| 11 | 751 | 201 | 215 | 536 | 0,116 | 0,288 |
| 12 | 752 | 135 | 144 | 608 | 0,077 | 0,327 |
| 15 | 664 | 98 | 105 | 559 | 0,056 | 0,301 |
| 17 | 601 | 91 | 97 | 504 | 0,052 | 0,271 |
| 20 | 547 | 66 | 70 | 477 | 0,038 | 0,257 |
| 25 | 463 | 52 | 55 | 408 | 0,030 | 0,220 |
| 30 | 367 | 44 | 47 | 320 | 0,025 | 0,172 |
| 40 | 296 | 39 | 42 | 254 | 0,023 | 0,137 |
| 60 | 168 | 27 | 29 | 139 | 0,016 | 0,075 |
| 300 | 43 | 13 | 14 | 29 | 0,007 | 0,015 |
| 2 Std. erhitzt | 61 | 11 | 12 | 49 | 0,006 | 0,026 |

Tabelle 11. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002 m -Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m -Na₂SO₄.
Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba zur Zeit $t = 20$ Minuten

| Zeit der Probenahme in Minuten | Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$ | Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichtes | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ Ba zur Zeit $t = 0$ | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ La zur Zeit $t = 0$ | Bruchteil des ¹⁴⁰ Ba in Lösung (x_L) | Bruchteil des ¹⁴⁰ La in Lösung (x_{La}^L) |
|--------------------------------|--|--|---|---|---|--|
| 20 | 2886 | 1393 | 1443 | 1443 | 1,000 | 1,000 |
| 21 | 417 | 162 | 173 | 244 | 0,120 | 0,169 |
| 22 | 406 | 114 | 121 | 285 | 0,084 | 0,197 |
| 24 | 508 | 97 | 103 | 405 | 0,071 | 0,281 |
| 26 | 505 | 72 | 77 | 428 | 0,053 | 0,297 |
| 28 | 501 | 71 | 76 | 425 | 0,052 | 0,294 |
| 30 | 441 | 59 | 63 | 378 | 0,044 | 0,262 |
| 35 | 394 | 53 | 56 | 338 | 0,039 | 0,234 |
| 40 | 350 | 42 | 45 | 305 | 0,031 | 0,211 |
| 60 | 204 | 30 | 32 | 172 | 0,022 | 0,119 |
| 1100 | 35 | 9 | 9 | 26 | 0,006 | 0,018 |
| 2 Std. erhitzt | 45 | 10 | 11 | 34 | 0,008 | 0,023 |

Tabelle 12. Fällung von Bariumsulfit: 50 ml 0,002 m -Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m -Na₂SO₄.
Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba zur Zeit $t = 60$ Minuten

| Zeit der Probenahme in Minuten | Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$ | Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radiochemischen Gleichgewichtes | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ Ba zur Zeit $t = 0$ | Berechnete Impulsraten des ¹⁴⁰ La zur Zeit $t = 0$ | Bruchteil des ¹⁴⁰ Ba in Lösung (x_L) | Bruchteil des ¹⁴⁰ La in Lösung (x_{La}) |
|--------------------------------|--|--|---|---|---|--|
| 60 | 2815 | 1259 | 1407 | 1407 | 1,000 | 1,000 |
| 61 | 360 | 69 | 74 | 286 | 0,052 | 0,203 |
| 63 | 379 | 57 | 61 | 318 | 0,043 | 0,226 |
| 65 | 374 | 56 | 60 | 314 | 0,042 | 0,223 |
| 68 | 349 | 41 | 44 | 305 | 0,031 | 0,217 |
| 72 | 311 | 44 | 47 | 264 | 0,033 | 0,187 |
| 80 | 259 | 27 | 29 | 230 | 0,021 | 0,163 |
| 90 | 182 | 24 | 26 | 156 | 0,018 | 0,111 |
| 100 | 138 | 27 | 29 | 109 | 0,021 | 0,077 |
| 120 | 98 | 16 | 17 | 81 | 0,012 | 0,057 |
| 1100 | 22 | 1 | 1 | 21 | 0,001 | 0,015 |
| 2 1/4 Std. erhitzt | 15 | 0 | 0 | 15 | 0,000 | 0,011 |

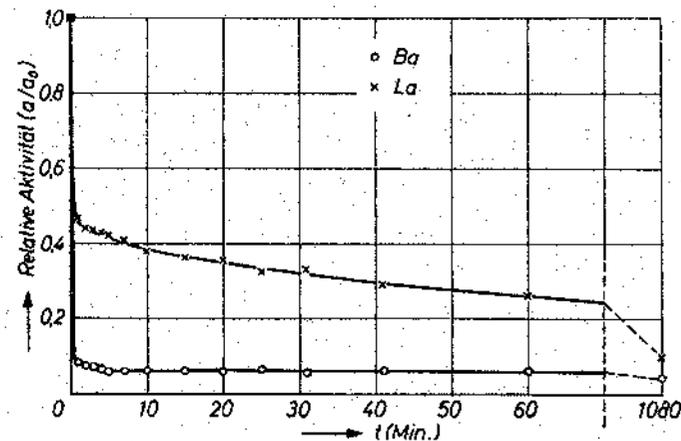


Abb. 3. 51 ml 0,01 m -Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m -Na₂SO₄ (Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba vor der Fällung; Bariumionen-Überschuß: $1,65 \cdot 10^{-4}$ Mol/l)

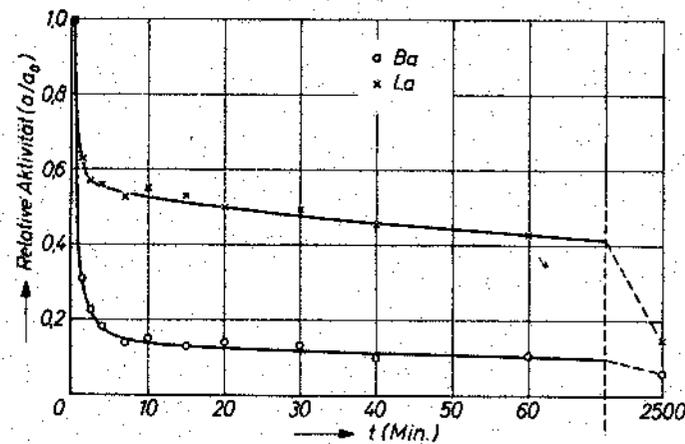


Abb. 4. 51 ml 0,01 m -Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m -Na₂SO₄ (Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba zur Zeit $t = 1/2$ Minute; Bariumionen-Überschuß: $1,35 \cdot 10^{-4}$ Mol/l)

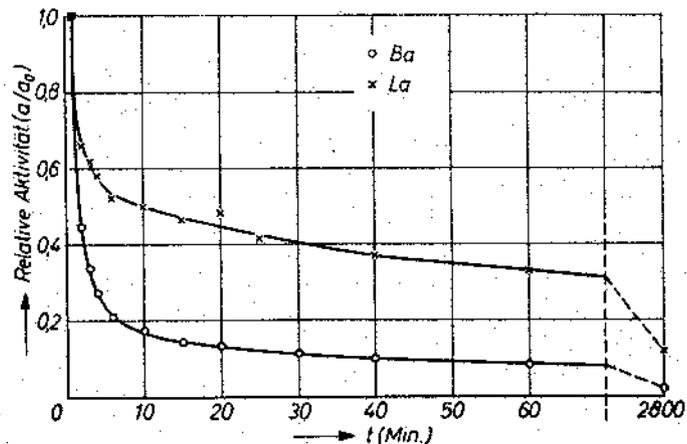


Abb. 5. 51 ml 0,01 m -Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m -Na₂SO₄ (Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba zur Zeit $t = 1$ Minute; Bariumionen-Überschuß: $1,84 \cdot 10^{-4}$ Mol/l)

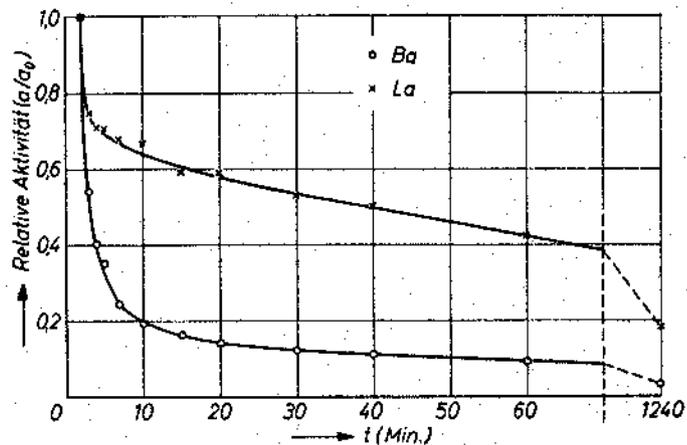


Abb. 6. 51 ml 0,01 m -Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m -Na₂SO₄ (Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba zur Zeit $t = 2$ Minuten; Bariumionen-Überschuß $1,37 \cdot 10^{-4}$ Mol/l)

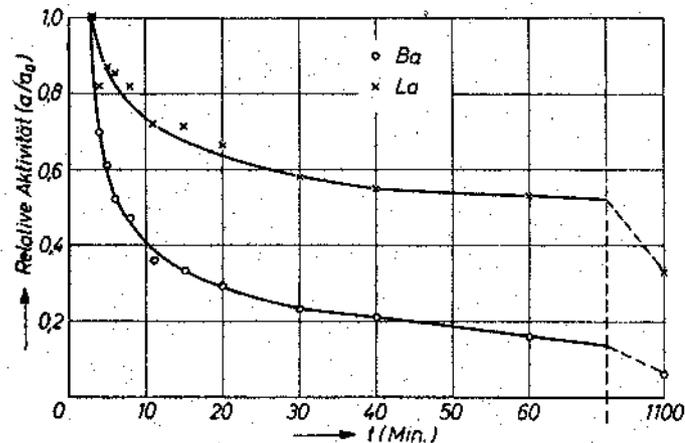


Abb. 7. 51 ml 0,01 m -Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m -Na₂SO₄ (Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba zur Zeit $t = 3$ Minuten; Bariumionen-Überschuß: $1,25 \cdot 10^{-4}$ Mol/l)

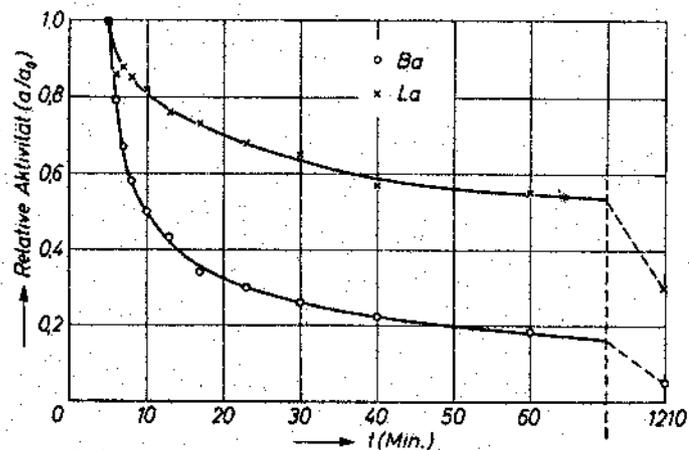


Abb. 8. 51 ml 0,01 m -Ba(NO₃)₂ + 50 ml 0,01 m -Na₂SO₄ (Zugabe von trägerfreiem ¹⁴⁰Ba zur Zeit $t = 5$ Minuten; Bariumionen-Überschuß: $1,05 \cdot 10^{-4}$ Mol/l)

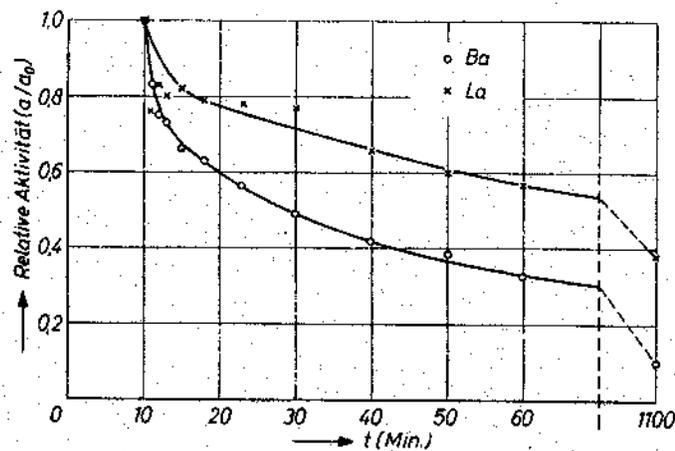


Abb. 9. 51 ml 0,01 m - $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,01 m - Na_2SO_4 (Zugabe von trägerfreiem ^{140}Ba zur Zeit $t = 10$ Minuten; Bariumionen-Überschuß: $1,27 \cdot 10^{-4}$ Mol/l)

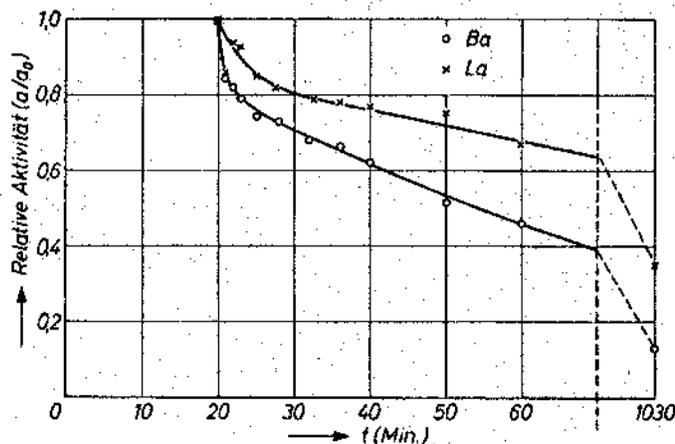


Abb. 10. 51 ml 0,01 m - $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,01 m - Na_2SO_4 (Zugabe von trägerfreiem ^{140}Ba zur Zeit $t = 20$ Minuten; Bariumionen-Überschuß: $1,27 \cdot 10^{-4}$ Mol/l)

d) Fällung von Bariumsulfat in Anwesenheit eines kleinen Überschusses von Bariumionen (4. Versuchsserie)

Gut auswertbare Ergebnisse waren zu erwarten, wenn für einen kleinen Überschuß an Bariumionen in der Lösung gesorgt wurde. Zu diesem Zweck wurden bei dieser Versuchsserie — wie bereits erwähnt — 51 ml 0,01 m — $Ba(NO_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,01 m — Na_2SO_4 -Lösung in der beschriebenen Weise gemischt. Der Bariumüberschuß der Lösung wurde nach Beendigung jeder Meßreihe durch Titration kontrolliert. Die Ergebnisse sind in den Abb. 3 bis 11 aufgezeichnet.

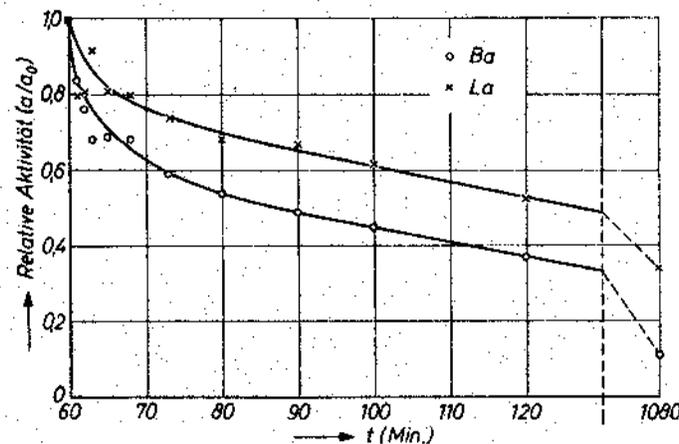


Abb. 11. 51 ml 0,01 m - $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,01 m - Na_2SO_4 (Zugabe von trägerfreiem ^{140}Ba zur Zeit $t = 60$ Minuten; Bariumionen-Überschuß: $1,57 \cdot 10^{-4}$ Mol/l)

Auch in dieser Versuchsserie fällt die Aktivität des in der Lösung vorhandenen ^{140}Ba rascher ab als die des ^{140}La . Nach langer Zeit erreicht die Aktivität des ^{140}Ba Werte, die zwischen 1 und 12% der Anfangsaktivität liegen; im gleichen Zeitraum fällt die Aktivität des ^{140}La weniger stark ab; sie erreicht Werte zwischen 10 und 38% der Anfangsaktivität. Im allgemeinen fällt die Aktivität monoton ab; dies gilt auch für die Aktivität des ^{140}La , wenn man von einigen Meßpunkten absieht, die zu Beginn der Meßreihen liegen.

Die Meßergebnisse werden in der II. Mitteilung diskutiert.