

Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung

II. Diskussion der Meßergebnisse

Von

K. H. LIESER und A. FARRIKANOS

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. 6. 59)

Inhaltsübersicht

Aus den Ergebnissen der radiochemischen Messungen während der Bariumsulfatfällung mit 0,01-molaren Lösungen wurden berechnet:

Die Übersättigung der Lösung, die Menge des Bodenkörpers, die Gesamtoberfläche der Kristalle, die mittlere Teilchengröße und der Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper als Funktion der Zeit.

Die Gesamtoberfläche der Kristalle durchläuft kurz nach Beginn der Fällung ein Maximum, fällt innerhalb von 10 Minuten steil ab und bleibt dann konstant. Die Abnahme der Oberfläche wird durch die Reifung hervorgerufen. Ein großer Bruchteil des Bodenkörpers wird während der Reifung in Lösung gebracht und wieder abgeschieden. Die Reifung verläuft nach dem von OSTWALD vorgeschlagenen Mechanismus.

Die Kinetik des Kristallwachstums, der Reifung und des Isotopenaustausches wird in gleicher Weise durch die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung bestimmt.

An die Reifung schließt sich ein langsam verlaufender Vorgang an, der auf einer Rekristallisation unter Beteiligung der Lösung beruht.

Aus dem Isotopenaustausch folgt für die spezifische Oberfläche des mit äquivalenten Mengen 0,01-molarer Lösungen gefällten Bariumsulfats nach Beendigung des Fällungsvorgangs $5,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Durch Anwendung einer radiochemischen Methode für die Untersuchung der Bariumsulfatfällung wurde in vier verschiedenen Versuchsserien ein umfangreiches experimentelles Material gewonnen (siehe I. Mitteilung). Es bestätigte sich die Vermutung, daß eine quantitative Auswertung der Versuchsergebnisse am besten möglich ist, wenn ein geringer definierter Überschuss an Bariumionen bei der Fällung des Bariumsulfats zugegen ist; unter diesen Bedingungen

ist auch die Genauigkeit der radiochemischen Messungen relativ groß. Im folgenden werden — sofern nicht ausdrücklich anders vermerkt ist — nur die Ergebnisse der Versuchsserie herangezogen, bei der jeweils 51 ml 0,01 *m*-Ba(NO₃)₂-Lösung und 50 ml 0,01 *m*-Na₂SO₄-Lösung gemischt wurden.

1. Die Übersättigung der Lösung und die Menge des Bodenkörpers

Erfolgt die Zugabe der Aktivität vor Beginn der Fällung, so läßt sich aus den radiochemischen Messungen direkt die zu der betreffenden Zeit vorliegende Übersättigung der Lösung an Bariumsulfat berechnen. Die Übersättigung ist gegeben durch den Ausdruck

$$S = \frac{c - c_0}{c_0};$$

c ist die jeweilige Konzentration und *c*₀ die Sättigungskonzentration an Bariumsulfat in der Lösung. Die Sättigungskonzentration *c*₀ wird am zweckmäßigsten durch das Löslichkeitsprodukt festgelegt, da der Anteil der Bariumsulfatmoleküle an der Sättigungskonzentration nicht bekannt ist. Die Übersättigung gibt dann an, wievielfach die Konzentration an Bariumsulfat in der Lösung höher ist, als man auf Grund des Löslichkeitsproduktes erwartet.

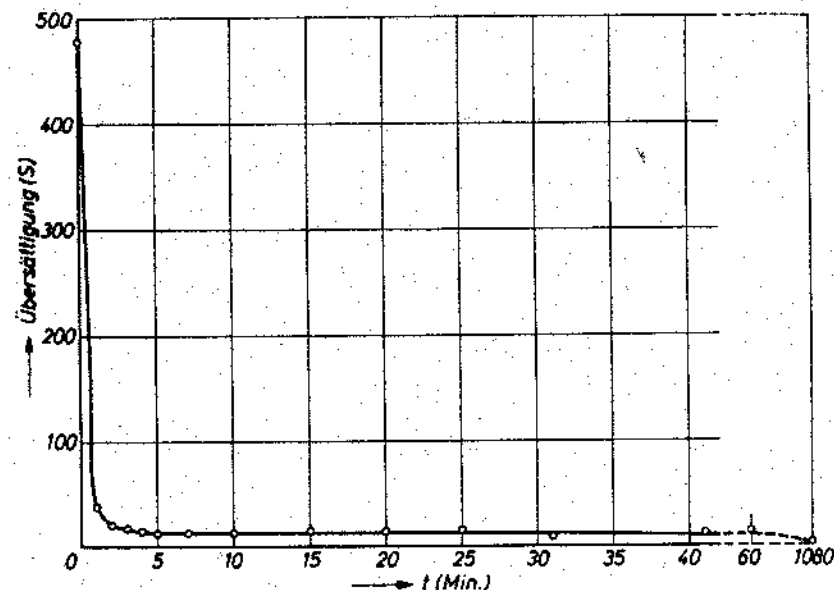


Abb. 1. Die Übersättigung der Lösung als Funktion der Zeit

Ist c_A die Anfangskonzentration der Bariumionen in der Lösung, x_L der Bruchteil der Bariumionen, der sich zu einer beliebigen Zeit in Lösung befindet, und c_B der Überschuß an Bariumionen, so ist $c = c_A \cdot x_L - c_B$ und

$$S = \frac{c_A}{c_0} x_L - \frac{c_B}{c_0} - 1 \quad (1)$$

Aus der Fällung von 51 ml 0,01 m-Ba(NO₃)₂ mit 50 ml 0,01 m-Na₂SO₄ (4. Versuchsserie) wurde die Übersättigung der Lösung an Bariumsulfat als Funktion der Zeit berechnet (Abb. 1).

Die Wahl des richtigen Wertes für den Überschuß an Bariumionen während der Fällung (c_B) bereitet eine gewisse Schwierigkeit. Im vorliegenden Falle wurde der Wert eingesetzt, der durch komplexometrische Titration des gelösten Bariums nach Beendigung der Meßreihe — d. h. nach Verlauf eines Tages — gefunden wurde ($c_B = 1,65 \cdot 10^{-4}$ Mol/l). Die überschüssigen Bariumionen können aber zum Teil vom Bodenkörper eingeschlossen oder an diesem adsorbiert werden. Infolgedessen liefert die komplexometrische Titration des Bariums in der vom

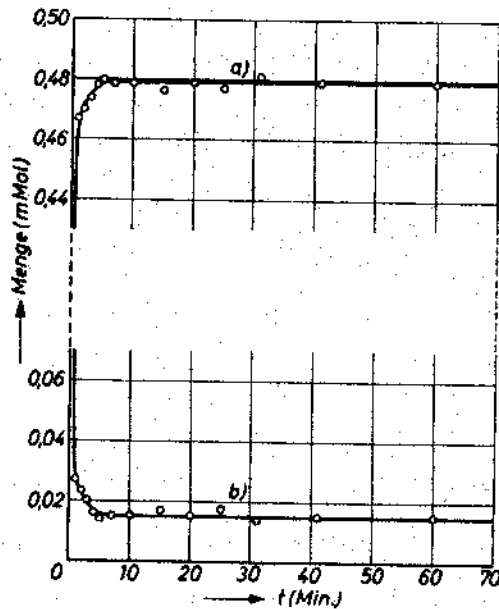


Abb. 2. a) Die Menge des Bodenkörpers, b) die Menge des in Lösung befindlichen Bariumsulfats als Funktion der Zeit

Bodenkörper abgetrennten Lösung vermutlich einen zu niedrigen Wert; die daraus berechneten Werte für die Übersättigung liegen dementsprechend vermutlich etwas zu hoch.

Man erkennt aus Abb. 1, daß die Übersättigung der Lösung unter den angegebenen Fällungsbedingungen bereits nach etwa 5 Minuten weitgehend aufgehoben ist.

Die Menge des Bodenkörpers (\bar{m}) läßt sich aus den gleichen Messungen ebenfalls direkt berechnen:

$$\bar{m} = (1 - x_L) c_A \cdot V \quad (2)$$

(c_A ist die Anfangskonzentration und V das Volumen der Lösung).

In Abb. 2 sind die Menge des Bodenkörpers (a) und die Menge des in Lösung befindlichen Bariums (b) als Funktion der Zeit aufgezeichnet.

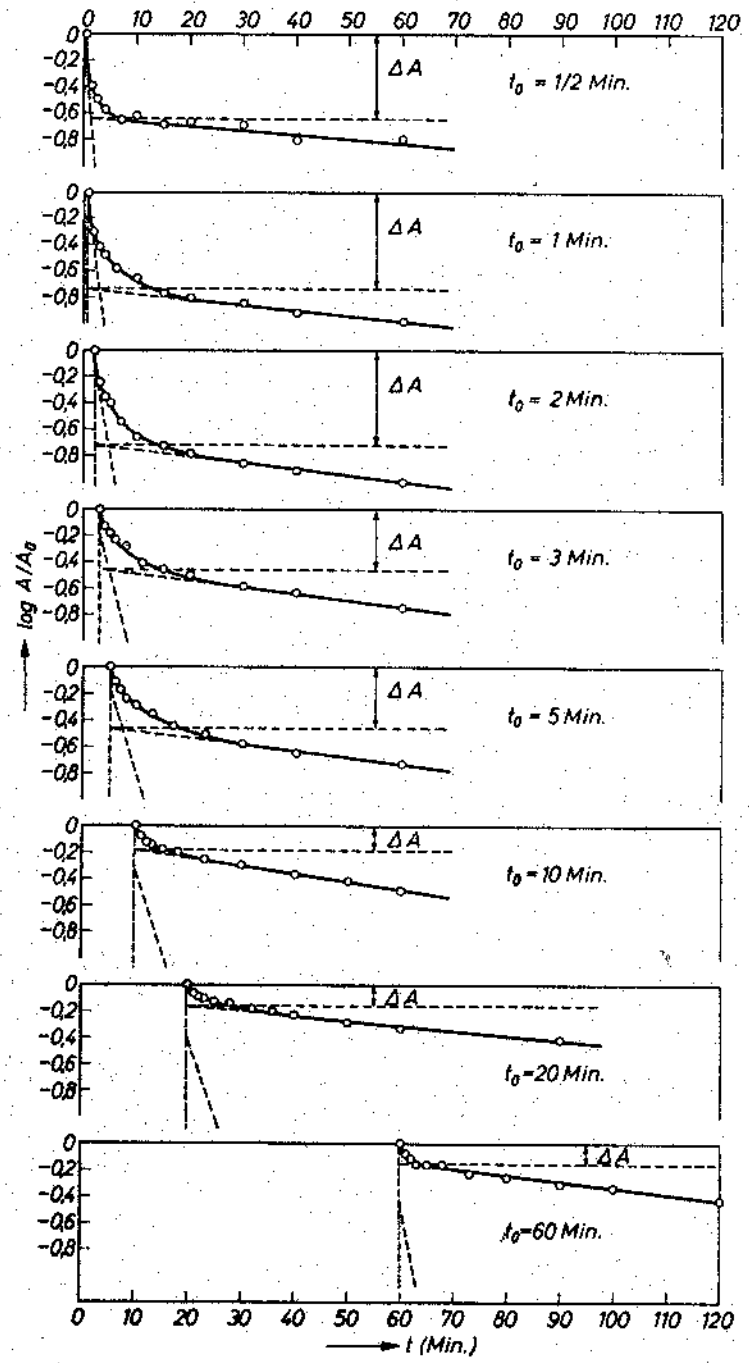


Abb. 3. Der Logarithmus der relativen spezifischen Aktivität als Funktion der Zeit; Aktivitätszugabe zur Zeit t_0 nach Beginn der Fällung. Der rasche Vorgang ist getrennt gezeichnet; die Kurve wird durch Subtraktion des langsamen Vorganges erhalten. ΔA : Änderung der relativen spezifischen Aktivität in der Lösung infolge des raschen Vorgangs

2. Die für den Abfall der spezifischen Aktivität in der Lösung verantwortlichen Vorgänge

In den Fällen, in denen die Aktivität nach Beginn der Fällung zugegeben wurde, rechnet man zweckmäßigerweise mit der spezifischen Aktivität $A = \frac{a}{m}$.

Die Aktivität a ist für die Meßreihen als Funktion der Zeit bekannt, ebenso die jeweils in Lösung befindliche Menge m an Barium (Abb. 2). Daraus läßt sich der Verlauf der relativen spezifischen Aktivität A/A_0 als Funktion der Zeit für die einzelnen Meßreihen berechnen.

Um die Vorgänge, die für den Abfall der spezifischen Aktivität verantwortlich sind, erkennen zu können, ist in Abb. 3 $\log A/A_0$ als Funktion der Zeit aufgetragen. Aus dieser Darstellung sind 2 Vorgänge zu erkennen: Ein rasch verlaufender Vorgang, der mit einer Halbwertszeit von etwa 2 Minuten abläuft, und ein langsam verlaufender Vorgang, der mit einer Halbwertszeit von etwa 80 Minuten abläuft. Der rasch verlaufende Vorgang ist getrennt gezeichnet.

Die aus den einzelnen Meßreihen gefundenen Halbwertszeiten für die beiden Vorgänge sind in Tab. 1 (Spalte 2 und 4) eingetragen.

Tabelle 1. Halbwertszeiten für die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Bariumsulphat/Lösung und für die Rekristallisation der Bariumsulphatkristalle

Zeit zwischen Fällungsbeginn und Aktivitätszugabe (Minuten)	Halbwertszeit für die Oberflächenreaktion (Minuten)	Halbwertszeit für die Oberflächenreaktion, korrigiert für die Änderung der Oberfläche (Minuten)	Halbwertszeit für die Rekristallisation (Minuten)
1/2	(1,0)	(3,8)	87
1	1,1	2,8	87
2	1,4	2,9	90
3	2,0	2,8	73
5	2,3	2,8	78
10	2,5	2,6	74
20	2,7	2,7	105
60	(1,5)	(1,5)	80

Der rasch verlaufende Vorgang folgt einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges kann entweder durch die Diffusion der in Lösung befindlichen Ionen bzw. Moleküle zur Ober-

fläche der Bariumsulfatkriställchen oder durch die Oberflächenreaktion selbst bestimmt sein.

Um zu entscheiden, welche dieser beiden Möglichkeiten maßgebend ist, sei zunächst angenommen, daß die Diffusion in der Lösung geschwindigkeitsbestimmend sei. In diesem Falle erhält man für die Abnahme der Konzentration in der Lösung als Funktion der Zeit ein Zeitgesetz von der Form

$$c_L = c_L^0 e^{-kt}; \quad (3)$$

c_L^0 ist die Anfangskonzentration und c_L die jeweilige Konzentration im Lösungsraum.

Liegt ein radiales Konzentrationsgefälle in der Lösung vor, so ist

$$k = \frac{4\pi D r z}{V}; \quad (4)$$

D ist der Diffusionskoeffizient, r der (mittlere) Radius der Kriställchen, z die Zahl der Kriställchen und V das Volumen der Lösung.

Setzt man die ungünstigsten Werte für D , r , $z = \frac{3}{4} \frac{\bar{m}}{\pi r^2 \rho}$ (bzw. $z = \frac{F}{4\pi r^2}$; F = Gesamtoberfläche der Kriställchen) und V ein, so folgt

$$k > 0,1 \text{ sec}^{-1}.$$

Dieses Ergebnis stimmt mit der Erfahrung überein¹. Die Geschwindigkeitskonstante k wird um so größer, je kleiner r ist und je mehr die Diffusionssphären, die die Kriställchen umgeben, sich gegenseitig durchdringen.

Aus den in Tab. 1 verzeichneten experimentell gefundenen Halbwertszeiten erhält man für die Geschwindigkeitskonstante des rasch verlaufenden Vorgangs

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}.$$

Der rasch verlaufende Vorgang läuft also um mehr als den Faktor 10 langsamer ab, als man für die Diffusion in der Lösung berechnet. Demzufolge bestimmt die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung den Ablauf des rasch verlaufenden Vorgangs. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Überlegungen anderer Autoren^{2, 3}.

¹ R. MARC, Z. physik. Chem. 67 (1909) 470.

² J. O. ROUERKE and R. JOHNSON, Analytic. Chem. 27 (1955) 1699.

³ D. TURNBULL, Acta Metall. 1 (1953) 684.

Daß am Anfang des Fällungsvorganges kleinere Werte für die Halbwertzeit der Oberflächenreaktion gefunden werden, ist auf die größere Oberfläche des Bodenkörpers am Anfang des Fällungsvorganges zurückzuführen. Darauf wird später noch etwas näher eingegangen werden.

Nach Beendigung des Fällungsvorganges beschränkt sich die Oberflächenreaktion auf die fertig ausgebildete Oberfläche; sie wird in diesem Falle als Isotopenaustausch bezeichnet.

Der langsam verlaufende Vorgang folgt ebenfalls einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Dieser Vorgang kann entweder die Selbstdiffusion der Ba^{++} -Ionen im Festkörper oder eine sehr langsam verlaufende Rekristallisation der Bariumsulfatkristalle sein. Bei der Rekristallisation ist die Lösung beteiligt, bei der Selbstdiffusion nicht.

Verfolgt man diesen langsam verlaufenden Vorgang über eine längere Zeitspanne, so findet man einen starken Aktivitätsabfall in der Lösung. Dieser starke Aktivitätsabfall entspricht einer mittleren Eindringtiefe von etwa $\bar{x} \approx 10^{-5}$ cm innerhalb von 1000 Minuten, wenn man die aus dem Isotopenaustausch berechnete Oberfläche zugrunde legt. (Vgl. Abschnitt 7.) Aus dieser mittleren Eindringtiefe \bar{x} würde man für den Selbstdiffusionskoeffizienten der Ba^{++} -Ionen im Bariumsulfat nach der Beziehung⁴ $\bar{x} = \sqrt{2Dt}$; $D \approx 10^{-17} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ berechnen. Dieser Wert erscheint für eine Volumendiffusion der Ba^{++} -Ionen in festen ungestörten Bariumsulfatkristallen bei Raumtemperatur zu hoch. Messungen des Diffusionskoeffizienten der Ba^{++} -Ionen in festem Bariumsulfat sind allerdings nicht bekannt. Die Bariumsulfatkristalle sind aber sicher zunächst in ihrem Kristallgitter durch Kristallbaufehler stark gestört, so daß man mit einem relativ hohen Diffusionskoeffizienten für die Volumendiffusion rechnen muß. Auch eine Korngrenzendiffusion im festen Bariumsulfat muß in Betracht gezogen werden. Es ist bemerkenswert, daß der langsame Aktivitätsabfall in der Lösung auch bei Verwendung von tagelang gealterten Präparaten in gleichem Maße beobachtet wird. Aus diesem Grunde ist es sehr viel wahrscheinlicher, daß dieser langsam verlaufende Vorgang im wesentlichen auf eine Rekristallisation der Bariumsulfatkristalle unter Beteiligung der Lösung zurückzuführen ist. Die Rekristallisation erfolgt langsam, aber kontinuierlich; ein Endzustand wird nicht erreicht.

⁴ W. Jost, Diffusion, Darmstadt 1957, S. 43.

Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Befund von KOLTHOFF und MAC NEVIN⁵.

3. Die Änderung der Gesamtoberfläche des Bodenkörpers während der Fällung

Mit Hilfe der in der I. Mitteilung abgeleiteten Gleichung

$$-\frac{m_0}{A_0} \left(\frac{dA}{dt} \right)_{t_0} = \text{const} \cdot F \quad (5)$$

kann die relative Gesamtoberfläche des Bodenkörpers für die verschiedenen Zeiten der Aktivitätszugabe aus der Geschwindigkeit des Stoffaustausches zwischen Lösung und Bodenkörper berechnet

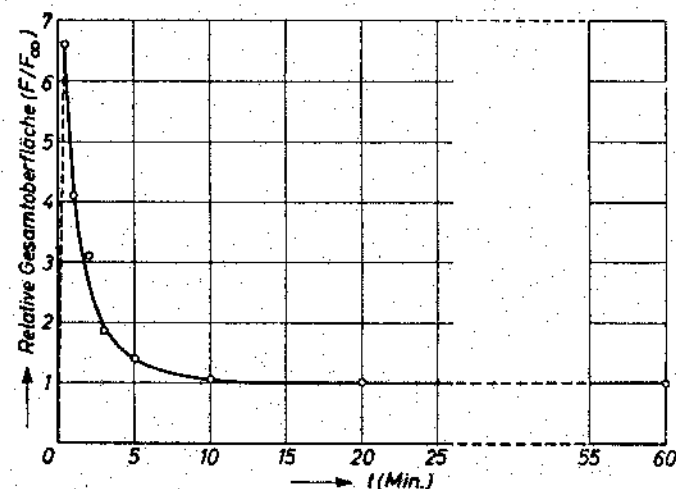


Abb. 4. Die relative Gesamtoberfläche des Bariumsulfats als Funktion der Zeit

werden. Auf der linken Seite dieser Gleichung steht das Produkt aus der zur Zeit t_0 der Aktivitätszugabe in Lösung befindlichen Menge Bariumsulfat (m_0) und der relativen Änderung der spezifischen Aktivität zur Zeit t_0 . Beide Größen sind durch die Messungen bekannt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 4 aufgezeichnet. Die relative Gesamtoberfläche des Bodenkörpers steigt von dem Wert Null zu Beginn der Fällung sehr rasch an. Schon innerhalb der ersten Minute wird ein Maximum erreicht. Daraufhin fällt die Gesamtoberfläche innerhalb von etwa 10 Minuten auf einen konstanten Endwert ab.

⁵ I. M. KOLTHOFF and W. M. MACNEVIN, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 499, 725.

An Hand dieser Abbildung werden die beiden Teilvorgänge während des Kristallwachstums besonders deutlich:

Während der verhältnismäßig kurzen Periode des *Wachstums* steigt die Gesamtoberfläche steil an.

Während der *Reifung* fällt die Gesamtoberfläche um etwa den Faktor 6 ab.

Bei der Ableitung der Gl. (5) sind Änderungen der Oberflächeneigenschaften unberücksichtigt geblieben. Über diese Änderungen der Oberflächeneigenschaften (z. B. Änderungen des chemischen Potentials der an der Kristalloberfläche befindlichen Bariumionen während der Fällung) sind keine Aussagen möglich. Es mag sein, daß die Kurve für die Gesamtoberfläche des Bodenkörpers tatsächlich etwas flacher verläuft als in Abb. 3; an dem qualitativen Verlauf der Kurve ändert sich jedoch nichts.

Die Halbwertzeiten für die Oberflächenreaktionen an der Grenzfläche Bariumsulfat/Lösung (Tab. 1, Spalte 2) sind umgekehrt proportional der Gesamtoberfläche. Da sich die Gesamtoberfläche während der Fällung sehr stark ändert, ist es erforderlich, diese Halbwertzeiten zu korrigieren, um sie miteinander vergleichen zu können. Zu diesem Zweck wurden die gefundenen Halbwertzeiten mit dem arithmetischen Mittelwert der relativen Oberfläche zur Zeit der Aktivitätszugabe (t_0) und der relativen Oberfläche am Ende der Fällungsreaktion multipliziert. Die auf diese Weise für die Änderung der Gesamtoberfläche korrigierten Halbwertzeiten sind in Spalte 3 der Tab. 1 eingetragen. Sieht man von dem ersten und letzten Wert ab (diese beiden Werte sind mit einem stärkeren Fehler behaftet), so findet man gute Übereinstimmung der Halbwertzeiten für die Oberflächenreaktion.

4. Die Änderung der mittleren Kristallgröße während der Fällung

Für die mittlere Kristallgröße gilt die Beziehung (vgl. I. Mitteilung)

$$\bar{r} \sim \frac{\bar{m}}{F} \quad (6)$$

\bar{r} gibt eine mittlere lineare Abmessung der Kristalle an; \bar{m} ist die Menge und F die Gesamtoberfläche des Bodenkörpers. Die nach dieser Beziehung berechnete mittlere Kristallgröße ist in Abb. 5 als Funktion der Zeit aufgetragen.

Die mittlere Kristallgröße steigt in den ersten Minuten nach Beginn der Fällung stark an und erreicht nach Verlauf von etwa 10 Minuten einen Endwert.

Eine mikroskopische Untersuchung zeigte, daß unter diesen Fällungsbedingungen die sternchenförmigen Bariumsulfatkristalle 10 Minuten nach Beginn der Fällung eine Größe von 10 bis 20 μ besaßen. Die gleichen Kristallgrößen wurden nach längerer Zeit beobachtet. In Verbindung mit Abb. 5 folgt daraus, daß bereits nach einer halben Minute die mittlere Kristallgröße 1 bis 3 μ betrug.

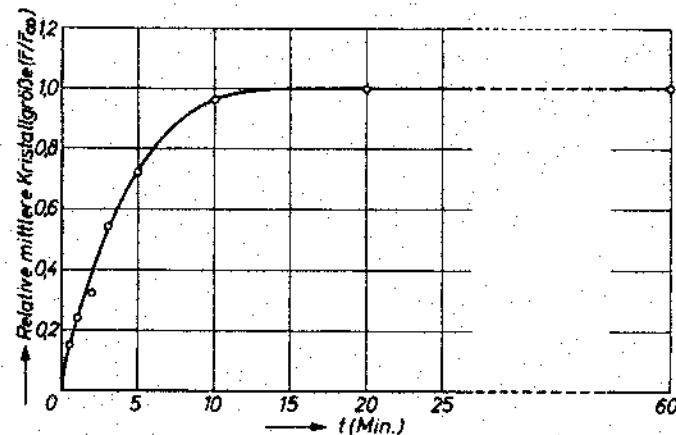


Abb. 5. Die relative mittlere Kristallgröße als Funktion der Zeit

Für die Trennung von Lösung und Bodenkörper war ein Membranfilter benutzt worden, das eine mittlere Porengröße von 250 $m\mu$ besaß (vgl. I. Mitteilung, Abschnitt 6). Diese Ergebnisse zeigen, daß die Trennung von Lösung und Bodenkörper schon bei der ersten Probenahme ($1/2$ Minute nach Beginn der Fällung) quantitativ war.

5. Der Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper

Der Abfall der spezifischen Aktivität in der Lösung ist ein Maß für den Umfang des Stoffaustausches zwischen Lösung und Bodenkörper. Es gilt (vgl. I. Mitteilung)

$$\frac{\Delta m}{\bar{m}} = \frac{m_0}{\bar{m}} \frac{A_0 - A}{A} \quad (7)$$

Auf der linken Seite dieser Gleichung steht der Bruchteil des Bodenkörpers, der an dem Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper teilnimmt. Auf der rechten Seite steht das Verhältnis der gelösten Bariumsulfatmenge zur Menge des Bariumsulfat-Bodenkörpers (m_0/\bar{m}) und die relative Abnahme der spezifischen Aktivität

in der Lösung. A_0 ist die spezifische Aktivität in der Lösung im Augenblick der Aktivitätszugabe. A ist die spezifische Aktivität in der Lösung nach Beendigung der Fällung; der Aktivitätsabfall infolge Rekristallisation ist in Abzug gebracht. Führt man wiederum den gemessenen Bruchteil des ^{140}Ba ein, der sich in Lösung befindet (x_L), so erhält man

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{x_L}{1-x_L} \frac{A_0 - A}{A} \quad (8)$$

Die für $\frac{\Delta m}{m}$ berechneten Werte sind in Tab. 2 eingetragen. Diese Zahlen besagen z. B.: Von dem nach einer Minute vorhandenen Bodenkörper werden etwa 42% unter Beteiligung der Lösung „umgebaut“, d. h. in Lösung gebracht und wieder ausgeschieden. Der Umfang der

Tabelle 2. Bruchteil des Bodenkörpers, der nach verschiedenen Zeiten an dem Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper teilnimmt $\frac{\Delta m}{m}$

Zeit zwischen Fällungsbeginn und Aktivitätszugabe (Minuten)	$\frac{\Delta m}{m}$
1/2	(0,5)
1	0,42
2	0,37
3	0,16
5	0,15
10	0,056
20	0,041
60	0,038

6. Der Mechanismus der Reifung

Für die Reifung sind zwei verschiedene Mechanismen vorgeschlagen worden:

- a) Kleinere Kristalle gehen beim Unterschreiten einer bestimmten Übersättigung wieder in Lösung, während größere Kristalle weiterwachsen (OSTWALDSche Reifung)^{6, 7}.

⁶ W. OSTWALD, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, Leipzig 1897, S. 23.

⁷ O. KNACKE und J. STRANSKI, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 26 (1952) 396.

- b) Kleine Kristalle treffen aufeinander (Aggregation) und wachsen zusammen (Zementierung)⁸.

Die experimentellen Ergebnisse erlauben eine Entscheidung zugunsten des Mechanismus a) aus folgenden Gründen:

1. Mechanismus a) bedingt einen sehr viel höheren Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper als Mechanismus b). Der beobachtete außerordentlich hohe Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper während der Reifung (Tab. 2) spricht damit für Mechanismus a) und gegen Mechanismus b). (Allerdings könnte auch eine lebhaftere Oberflächendiffusion beim Zusammenwachsen kleinerer Kristalle, verbunden mit einem Isotopenaustausch, zu einem hohen Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper führen.)

2. Verläuft die Reifung nach Mechanismus a), so wird ihre Geschwindigkeit durch die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung bestimmt (vgl. Abschnitt 2); verläuft sie dagegen nach Mechanismus b), so sind andere Vorgänge (Aggregation und Zementierung) geschwindigkeitsbestimmend. Würden diese Vorgänge beispielsweise rascher verlaufen als die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung, so würde sich die Reifung nicht durch einen Aktivitätsabfall in der Lösung bemerkbar machen; würden diese Vorgänge jedoch langsamer ablaufen als die Oberflächenreaktion, so würde man für die Reifung eine höhere Halbwertszeit finden als für die Oberflächenreaktion.

Zeichnet man die Oberfläche im logarithmischen Maßstab als Funktion der Zeit auf, so findet man, daß die Reifung unter den gewählten Versuchsbedingungen mit einer Halbwertszeit von etwa 1,3 Minuten abläuft. Vergleicht man diesen Wert mit dem Mittelwert der in den ersten 5 Minuten gefundenen Halbwertszeiten für die Oberflächenreaktion (Tab. 1, Spalte 2), so findet man gute Übereinstimmung, d. h. die Reifung läuft mit der gleichen Geschwindigkeit ab wie die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung. Der Mechanismus b) kann aus diesem Grunde mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die Kinetik des Kristallwachstums einschließlich der Reifung und die Kinetik des Isotopenaustausches werden bestimmt durch die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung.

⁸ J. KOLTHOFF, *Chem. Weekbl.* 29 (1932) 362. — *Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch.* 40 (1937) 82.

7. Isotopenaustausch

Nach Abschluß der Reifung findet nur noch ein Isotopenaustausch an der Oberfläche der Kristalle statt.

Aus Abb. 4 und aus Tab. 2 war zu erkennen, daß bei der Fällung von Bariumsulfat aus 0,01 *m*-Lösungen die Reifung 10 Minuten nach Beginn der Fällung praktisch abgeschlossen ist. Wird das aktive trägerfreie ^{140}Ba 20 bzw. 60 Minuten nach Beginn der Fällung zugegeben, so wird nur noch der Isotopenaustausch gemessen (vgl. Tab. 2). Aus dem Aktivitätsabfall in der Lösung kann nach einem erstmals von PANETH⁹ angegebenen Ansatz die Oberfläche der Kristalle bestimmt werden. Man erhält für die spezifische Oberfläche F/\bar{m} die Beziehung

$$\frac{F}{\bar{m}} = \frac{1}{\frac{A}{A_0 - A} - 1} \cdot \frac{c_L V N_L f}{\bar{m}} \quad (9)$$

$\frac{A_0 - A}{A}$ ist der relative Aktivitätsabfall in der Lösung, c_L die Konzentration der Bariumionen in der Lösung, V das Lösungsvolumen, N_L die LOSCHMIDTSche Zahl, f das Oberflächenäquivalent eines Bariumions und \bar{m} die Menge des Bariumsulfat-Bodenkörpers.

Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche wurde die Meßreihe herangezogen, bei der 50 ml 0,01 *m*- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,01 *m*- Na_2SO_4 -Lösung gemischt und das aktive trägerfreie ^{140}Ba 60 Minuten nach Beginn der Fällung zugesetzt wurden (1. Versuchsserie). Der mit einer Halbwertszeit von etwa 80 Minuten verlaufende Aktivitätsabfall infolge Rekrystallisation wurde in Abzug gebracht; für das Oberflächenäquivalent eines Bariumions wurde der Wert $f = 20 \text{ \AA}^2$ eingesetzt. (Aus Messungen anderer Autoren^{10,5} ergab sich $f = 19,4$ bzw. $19,6 \text{ \AA}^2$.)

Unter Verwendung dieser Werte erhält man aus Gl. (9) für die spezifische Oberfläche dieses bei 20°C gefällten Bariumsulfat-Bodenkörpers

$$\frac{F}{\bar{m}} = 5,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

Berechnet man versuchsweise mit dem gleichen Oberflächenäquivalent f aus dem Isotopenaustausch die spezifischen Oberflächen für die bei der 4. Versuchsserie [51 ml 0,01 *m*- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung + 50 ml 0,01 *m*- Na_2SO_4 -Lösung] bzw. für

⁹ F. PANETH und W. VORWERK, Z. physik. Chem. 101 (1922) 445.

¹⁰ W. VAN DER HEUVEL, Second U.N. Intern. Conf. of the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, A/Conf. 15/P/1703.

die bei der 3. Versuchsserie [50 ml 0,002 *m*- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung + 50 ml 0,01 *m*- Na_2SO_4 -Lösung] bei 20°C gefällten Bariumsulfat-Bodenkörper, so erhält man $9,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$, bzw. $0,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$. Im ersten Falle liegt ein Bariumkörper, im zweiten Falle ein Sulfatkörper vor. Aus diesem Grunde ist der für den Äquivalentkörper gültige Wert für das Oberflächenäquivalent eines Bariumions in diesen beiden Fällen nicht verwendbar. Das Oberflächenäquivalent eines Bariumions ist für einen Bariumkörper wahrscheinlich kleiner, für einen Sulfatkörper wahrscheinlich größer als für einen Äquivalentkörper. Die Oberflächen des Bariumkörpers und des Sulfatkörpers können ohne eine Eichung durch eine andere Methode nicht berechnet werden.

Die Mitfällung von trägerfreiem Lanthan wird in der III. Mitteilung besprochen.

Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Göttingen, danken wir für wertvolle Diskussionen.