

## Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung

### III. Die Mitfällung von trägerfreiem Lanthan

Von

K. H. LIESER und A. FABRIKANOS

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. 7. 59)

#### Inhaltsübersicht

Trägerfreies  $^{140}\text{La}$  kann bei der Bariumsulfatfällung als typischer Vertreter einer nicht-isotopen, chemisch fremden Mikrokomponente angesehen werden. Das mitgefällte Lanthan läßt sich in zwei Anteile aufteilen: im Bariumsulfat-Bodenkörper eingeschlossenes Lanthan und an der Oberfläche des Bariumsulfats adsorbiertes Lanthan. Bei den Lanthanionen wird der gleiche Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper beobachtet wie bei den Bariumionen. Ein Teil des eingeschlossenen Lanthans wird bei der Reifung wieder aus dem Bodenkörper ausgeschieden.

#### 1. Trägerfreies $^{140}\text{La}$ als Mikrokomponente bei der Bariumsulfatfällung

Bei der Untersuchung der Bariumsulfatfällung wurde trägerfreies  $^{140}\text{Ba}$  verwendet, das sich im radiochemischen Gleichgewicht mit  $^{140}\text{La}$  befand (vgl. I. Mitteilung).

Lanthan und Barium verhalten sich chemisch sehr verschieden. Lanthansulfat besitzt eine hohe Löslichkeit. Wenn bei einer Fällung von Bariumsulfat Lanthan als Makrokomponente zugegen ist, erwartet man keine nennenswerte Mitfällung des Lanthans. Sehr viel interessanter ist der hier vorliegende Fall, daß Lanthan in trägerfreien Mengen als Mikrokomponente bei der Fällung des Bariumsulfats anwesend ist. Das Verhalten des Lanthans unter diesen Bedingungen kann als Beispiel angesehen werden für die Mitfällung solcher Mikrokomponenten, die der gefällten Komponente chemisch fremd sind.

Es war nicht bekannt und auch analytisch nicht festzustellen, wieviel Lanthan in Form anderer inaktiver Lanthaniso-tope bei der Fällung zugegen war. Mit Sicherheit enthielt die Lösung gewisse — wenn auch sehr kleine — Mengen inaktiven Lanthans, die der Menge des zugesetzten  $^{140}\text{La}$  vergleichbar waren. Wahrscheinlich war die Menge des inaktiven Lanthans sogar sehr viel größer als die Menge

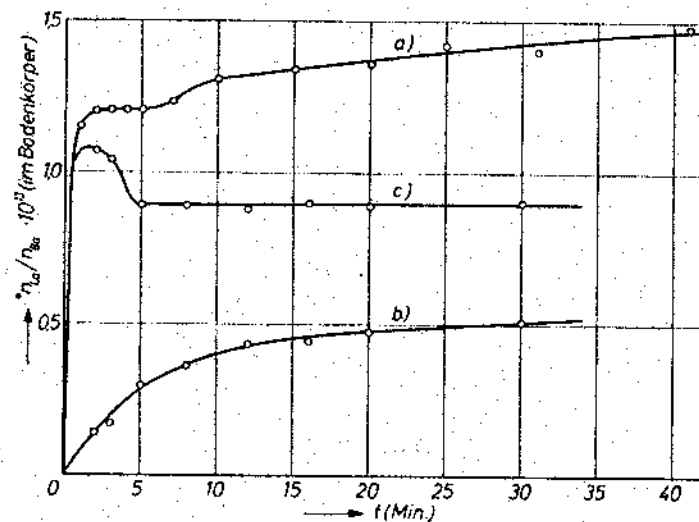


Abb. 1. Mitfällung von trägerfreiem  $^{140}\text{La}$  [51 ml 0,01 m —  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  + 50 ml 0,01 m —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ]; Molverhältnis  $n_{\text{La}}^*/n_{\text{Ba}}$  im Bodenkörper als Funktion der Zeit.

- a) Aktivitätszugabe vor der Fällung: eingeschlossenes und adsorbiertes Lanthan.  
 b) Aktivitätszugabe 20 Minuten nach Beginn der Fällung: adsorbiertes Lanthan.  
 c) Differenz zwischen a und b: eingeschlossenes Lanthan

des zugesetzten  $^{140}\text{La}$ . Andere Lanthan-ähnliche Elemente, die sich bei dem Fällungsvorgang ähnlich verhalten wie das Lanthan — d. h. Elemente, die die Eigenschaften eines Trägers für  $^{140}\text{La}$  besitzen (insbesondere Elemente der Lanthanidengruppe) — müssen dem inaktiven Lanthan zugerechnet werden. Es ist nicht wichtig, um welche Elemente es sich im einzelnen handelt; wichtig ist nur, daß sie sich chemisch ähnlich verhalten wie das Lanthan. Das inaktive Lanthan und diese Lanthan-ähnlichen Elemente werden im folgenden immer zusammengefaßt.

Im radiochemischen Gleichgewicht beträgt das Molverhältnis des  $^{140}\text{La}$  zu  $^{140}\text{Ba}$

$$\frac{*n_{\text{La}}}{*n_{\text{Ba}}} = \frac{t_{1/2}^{\text{La}}}{t_{1/2}^{\text{Ba}}} = 0,131.$$

Die Bariumsulfatfällung wurde in der Weise ausgeführt, daß 51 ml 0,01  $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,01  $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung gemischt wurden (vgl. I. Mitteilung, 4. Versuchsserie). Unter diesen Bedingungen betrug das Molverhältnis des  $^{140}\text{La}$  zur Gesamtmenge des Bariums etwa

$$\frac{*n_{\text{La}}}{n_{\text{Ba}}} \approx 10^{-13}.$$

Aus der Meßreihe, bei der die Aktivität vor der Fällung zugesetzt war (vgl. I. Mitteilung, Abb. 3), wurde das Molverhältnis  $*n_{\text{La}}/n_{\text{Ba}}$  im Bodenkörper berechnet und als Funktion der Zeit in Abb. 1 aufgetragen (Kurve a). Die Kurve a läßt erkennen, daß sofort nach Beginn der Fällung schon relativ große Mengen des  $^{140}\text{La}$  im Bodenkörper vorhanden sind. Zwischen etwa 2 und 10 Minuten nach Beginn der Fällung zeigt die Kurve einen Knick und steigt dann langsam weiter an. Es ist zu vermuten, daß dieser Knick in einem Zusammenhang mit der Reifung steht.

## 2. Eingeschlossenes und adsorbiertes Lanthan

Für die Aufnahme der Mikrokomponente Lanthan durch den Bodenkörper bestehen zwei Möglichkeiten:

1. Der Bariumsulfat-Bodenkörper kann während des Fällungsvorganges Lanthanionen einschließen.

2. Die Bariumsulfatkristalle können nach Beendigung des Fällungsvorganges an ihrer Oberfläche Lanthanionen adsorbieren.

Unter den gewählten Bedingungen befindet sich schon kurz nach Beginn der Fällung eine relativ große Menge Lanthan im Bodenkörper (Kurve a in Abb. 1). Diese Menge Lanthan wird offensichtlich während des Fällungsvorganges vom Bariumsulfat-Bodenkörper eingeschlossen.

Nach 10 Minuten ist die Fällung des Bariumsulfats unter den gewählten Bedingungen praktisch beendet (vgl. II. Mitteilung). Die Menge des im Bodenkörper befindlichen Lanthans steigt jedoch nach Beendigung der Fällung noch kontinuierlich an (Kurve a in Abb. 1; nach 18 Stunden beträgt  $*n_{\text{La}}/n_{\text{Ba}}$   $1,89 \cdot 10^{-13}$ ). Diese Tatsache deutet

darauf hin, daß nach Beendigung der Fällung eine Adsorption des Lanthans am Bariumsulfat-Bodenkörper stattfindet.

Die Menge des eingeschlossenen Lanthans ist weitaus größer als die Menge des adsorbierten Lanthans.

## 3. Änderung der spezifischen Aktivität des $^{140}\text{La}$

Um weitere Aussagen über das Verhalten von trägerfreiem  $^{140}\text{La}$  während der Bariumsulfatfällung machen zu können, rechnet man zweckmäßigerweise wiederum mit der spezifischen Aktivität. Die zugesetzte aktive Lösung enthielt trägerfreies  $^{140}\text{Ba}$  und  $^{140}\text{La}$  im radiochemischen Gleichgewicht. Hier interessiert nur die spezifische Aktivität des  $^{140}\text{La}$ . Ein Ausdruck für die relative spezifische Aktivität des  $^{140}\text{La}$  kann auf folgende Weise erhalten werden:

a) Für den Fall, daß die aktive Lösung vor der Fällung zugesetzt wurde, gilt für die Menge des in Lösung befindlichen Lanthans

$$m_{\text{La}} = \frac{a(t)}{A} = x_{\text{La}}^L (m_{\text{La}}^\circ + m_{\text{La}}^*). \quad (1)$$

$m_{\text{La}}^\circ$  ist die Menge Lanthan oder Lanthan-ähnlicher Elemente, die sich vor Zugabe der Aktivität in der Lösung befand,  $m_{\text{La}}^*$  die Menge Lanthan in der zugegebenen aktiven Lösung und  $x_{\text{La}}^L$  der Bruchteil des Lanthans in der Lösung über dem Bodenkörper (vgl. I. Mitteilung). Die spezifische Aktivität  $A$  ist in diesem Falle konstant.

b) Wurde die aktive Lösung jedoch während der Fällung zur Zeit  $t_0$  zugesetzt, so gilt für die Menge des in Lösung befindlichen Lanthans

$$m_{\text{La}}' = \frac{a'(t)}{A} = x_{\text{La}}^{L'} m_{\text{La}}^\circ + x_{\text{La}}^{L''} m_{\text{La}}^*. \quad (2)$$

(Da sowohl die Lösung vor der Aktivitätszugabe als auch die zugegebene aktive Lösung kleine Mengen Lanthan oder Lanthan-ähnliche Elemente enthielten, ist  $x_{\text{La}}^L$  aufgespalten in  $x_{\text{La}}^{L'}$  und  $x_{\text{La}}^{L''}$ .) In diesem Falle ändert sich die spezifische Aktivität  $A$  in der Lösung, wenn Lanthan aus dem Bodenkörper in Lösung gelangt.

Zur Zeit  $t_0$  (Zugabe aktiver Lösung) ist

$$m_{\text{La}}'(t_0) = \frac{a'(t_0)}{A_0} = x_{\text{La}}^{L'}(t_0) m_{\text{La}}^\circ + m_{\text{La}}^*. \quad (3)$$

Daraus folgt für die relative spezifische Aktivität

$$\frac{A}{A_0} = \frac{a'(t) \cdot m_{\text{La}}'(t_0)}{a'(t_0) \cdot m_{\text{La}}'(t)} \quad (4)$$

und unter der Voraussetzung, daß  $m_{La}'$  proportional  $m_{La}$  ist

$$\frac{A}{A_0} = \frac{a'(t) \cdot a(t_0)}{a'(t_0) \cdot a(t)} \quad (5)$$

Diese Voraussetzung ist erfüllt, wenn  $m_{La}^* \ll m_{La}^0$  ist, d. h., wenn die mit der aktiven Lösung zugesetzte Menge Lanthan klein ist gegenüber der in der Lösung bereits vorhandenen Menge Lanthan oder Lanthan-ähnlicher Elemente.

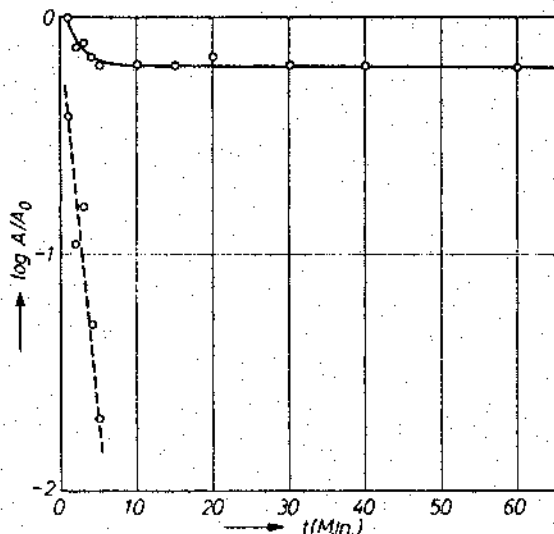


Abb. 2. Verlauf der relativen spezifischen Aktivität des  $^{140}\text{La}$  als Funktion der Zeit; Aktivitätszugabe 1 Minute nach Beginn der Fällung. Gestrichelte Kurve:

$$\log \left[ \left( \frac{A}{A_0} \right)_t - \left( \frac{A}{A_0} \right)_{t \rightarrow \infty} \right]$$

Unter Verwendung von Gl. (5) wurde die Änderung der spezifischen Aktivität des  $^{140}\text{La}$  für die Meßreihen berechnet, bei denen die aktive Lösung nach Beginn der Fällung zugesetzt wurde. In Abb. 2 ist als Beispiel der Verlauf der spezifischen Aktivität für die Meßreihe wiedergegeben, bei der die aktive Lösung 1 Minute nach Beginn der Fällung zugesetzt wurde. In allen anderen Fällen zeigen die Kurven einen ähnlichen Verlauf.

Die spezifische Aktivität fällt zunächst relativ rasch ab (Abb. 2). Für die Geschwindigkeit dieses Abfalles findet man etwa die gleiche Halbwertszeit wie für den Abfall der spezifischen Aktivität des Bariums

(vgl. II. Mitteilung). Offenbar ist in beiden Fällen die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung geschwindigkeitsbestimmend.

Nach diesem raschen Abfall bleibt die spezifische Aktivität des Lanthans lange Zeit konstant. Der langsame Vorgang der Rekristallisation der Bariumsulfatkristalle macht sich in der spezifischen Aktivität des Lanthans nicht bemerkbar. Dies bedeutet, daß die Mikrokomponente Lanthan an der Rekristallisation der Bariumsulfatkristalle nicht teilnimmt.

#### 4. Einfluß der Reifung

Um die Frage beantworten zu können, ob und in welchem Umfang das zunächst im Bariumsulfat eingeschlossene Lanthan bei der Reifung wieder aus dem Bodenkörper herausgelangt, werden die gleichen Betrachtungen angestellt wie bei der Berechnung des Stoffaustausches an Bariumionen zwischen Lösung und Bodenkörper (vgl. I. Mitteilung). Der Stoffaustausch an Lanthanionen zwischen Lösung und Bodenkörper wird ebenfalls in zwei voneinander unabhängige Schritte aufgeteilt:

1. Im Anschluß an die Aktivitätszugabe zur Zeit  $t_0$  gelangt die Menge  $\Delta m_{La}$  an Lanthan aus dem Bariumsulfat-Bodenkörper in die Lösung; dadurch sinkt die spezifische Aktivität des  $^{140}\text{La}$  in der Lösung von dem Wert

$$A_0 = \frac{a'(t_0)}{m_{La}'(t_0)}$$

auf den Wert

$$A = \frac{a'(t_0)}{m_{La}'(t_0) + \Delta m_{La}} \quad (6)$$

ab.

2. Daraufhin scheidet sich Lanthan gegebenenfalls wieder aus der Lösung aus, indem es im Bariumsulfat-Bodenkörper eingeschlossen oder an diesem adsorbiert wird; die spezifische Aktivität des  $^{140}\text{La}$  wird dadurch nicht beeinflusst.

Aus den beiden obigen Gleichungen folgt:

$$\Delta m_{La} = \frac{A_0 - A}{A} m_{La}'(t_0) \quad (7)$$

Die zur Zeit  $t_0$  im Bariumsulfat-Bodenkörper befindliche Menge Lanthan beträgt [vgl. Gl. (1)]

$$\bar{m}_{La} = [1 - x_{La}^L(t_0)] m_{La}^0 \quad (8)$$

Damit erhält man unter Berücksichtigung der Gln. (2) und (3) für den Bruchteil des Lanthans, der wieder in Lösung gelangt,

$$\frac{\Delta m_{La}}{m_{La}} = \frac{1}{1 - x_{La}^L(t_0)} \cdot \left[ \frac{\alpha'(t_0)}{\alpha'(t)} \left( x_{La}^{L'} + x_{La}^{L''} \cdot \frac{m_{La}^*}{m_{La}^0} \right) - \left( x_{La}^{L'}(t_0) + \frac{m_{La}^*}{m_{La}^0} \right) \right] \quad (9)$$

Wie bereits erwähnt, darf angenommen werden, daß

$$m_{La}^* \ll m_{La}^0 \text{ (d. h. auch } x_{La}^L = x_{La} \text{) ist.}$$

Dann erhält man

$$\frac{\Delta m_{La}}{m_{La}} = \frac{x_{La}^L(t_0)}{1 - x_{La}^L(t_0)} \left[ \frac{\alpha'(t_0)}{\alpha'(t)} \cdot \frac{x_{La}^L}{x_{La}^L(t_0)} - 1 \right] \quad (10)$$

Diese Gleichung ist mit Gl. (8) der II. Mitteilung, die für den Stoffaustausch an Bariumionen zwischen Lösung und Bodenkörper abgeleitet wurde, identisch. Sie gibt den Bruchteil des Lanthans an, der aus dem Bariumsulfat-Bodenkörper wieder in Lösung gelangt.

Rechnet man nach Gl. (10) diesen Bruchteil des Lanthans für die verschiedenen Zeiten der Aktivitätszugabe aus, so erhält man die Werte der Tab. 1. Von den zunächst im Bariumsulfat-Bodenkörper eingeschlossenen Lanthanionen gelangen in den ersten Minuten nach Beginn der Fällung verhältnismäßig viele wieder in Lösung, später nur

Tabelle 1. Bruchteil des im Bodenkörper vorhandenen Lanthans, der nach verschiedenen Zeiten infolge des Stoffaustausches zwischen Lösung und Bodenkörper wieder in Lösung gelangt; (zum Vergleich die Werte für das Barium)

Zeit zwischen Fällungsbeginn und Aktivitätszugabe (Minute)	$\frac{\Delta m_{La}}{m_{La}}$	$\frac{\Delta m_{Ba}}{m_{Ba}}$
1	0,57	0,42
2	0,26	0,37
3	0,17	0,18
5	0,13	0,15
10	0,12	0,056
20	0,06	0,041
60	0,10	0,038

noch sehr wenig. Zum Vergleich sind die unter denselben Bedingungen gefundenen Werte für den Bruchteil des Bariums, der wieder in Lösung gelangt, ebenfalls in Tab. 1 eingetragen (Spalte 3). Es muß berücksichtigt werden, daß die Fehler bei der Bestimmung von  $\Delta m_{La}/m_{La}$  erheblich größer sind als bei der Bestimmung von  $\Delta m_{Ba}/m_{Ba}$ . Der Ver-

gleich dieser Werte zeigt gute Übereinstimmung; die Reifung der Bariumsulfatkristalle macht sich bei den Lanthanionen in dem gleichen Umfange bemerkbar wie bei den Bariumionen.

Nach Abschluß der Reifung — d. h. etwa 10 Minuten nach Beginn der Fällung — findet in beiden Fällen ein Isotopenaustausch statt, im Falle des <sup>140</sup>Ba mit den an der Oberfläche der Bariumsulfatkristalle befindlichen Bariumionen, im Falle des <sup>140</sup>La mit den an der Oberfläche der Bariumsulfatkristalle adsorbierten Lanthanionen.

Zum Schluß soll geprüft werden, in welchem Umfang Lanthanionen während der Reifung wieder aus dem Bariumsulfat-Bodenkörper ausgeschieden werden. Die Reifung der Bariumsulfatkristalle ist unter den gewählten Fällungsbedingungen 10 Minuten nach Beginn der Fällung beendet (vgl. II. Mitteilung). Wird die aktive Lösung 20 Minuten nach Beginn der Fällung zugesetzt, so beruht der Aktivitätsabfall des <sup>140</sup>La nur auf der Adsorption der Lanthanionen an der Oberfläche des Bariumsulfats. Zeichnet man diesen Aktivitätsabfall des <sup>140</sup>La — wiederum bezogen auf den Bariumsulfat-Bodenkörper — als Funktion der Zeit auf, so beschreibt diese Kurve lediglich den Adsorptionsvorgang (Kurve b in Abb. 1).

Kurve a in Abb. 1 gibt die Summe des eingeschlossenen und des adsorbierten Lanthans wieder. Vernachlässigt man den Einfluß der in den ersten Minuten der Fällung stattfindenden Änderung der Gesamtoberfläche auf den Adsorptionsvorgang, so kann man die Kurve b von der Kurve a subtrahieren und erhält eine Kurve für das im Bariumsulfat eingeschlossene Lanthan (Kurve c). Die Reifung des Bariumsulfats tritt auch in dieser Kurve in Erscheinung. Kurve c zeigt deutlich, daß ein Teil des zunächst im Bodenkörper eingeschlossenen Lanthans — etwa 1/5 — während der Reifung wieder aus dem Bodenkörper ausgeschieden wird. Nach etwa 5 Minuten ändert sich die im Bodenkörper eingeschlossene Lanthanmenge nicht mehr.

In der IV. Mitteilung werden Leitfähigkeitsmessungen und radiochemische Messungen verglichen.