

Arbeitsrichtungen der NMR-Spektroskopie. Die vertretenen Gebiete und die Anzahl der ihnen gewidmeten Arbeiten (in Klammern) seien hier summarisch aufgezählt: Neue experimentelle Techniken (2), Chemische Verschiebung (5), Kopplungskonstanten (5), Konformations-Studien (6), Spektren-Analyse (5), Tautomerie-Phänomene (4), Anorganische Komplexe und Ionen in Lösung (4), Relaxations-Phänomene (3), Orientierte Moleküle (1), Beziehungen zwischen IR- und NMR-Spektroskopie (1), Polymere in Lösung (2) und Festkörper-NMR-Spektroskopie (3). Fünf der Arbeiten sind in französischer Sprache geschrieben, alle anderen in Englisch.

Das Buch ist kein Einführungswerk für Anfänger, wie der Titel vermuten lassen könnte und dürfte als Sammlung von Originalarbeiten relativ rasch an Aktualität verlieren. Da der Band über ein Jahr nach dem Symposium erscheint, kann es nicht ausbleiben, daß bereits jetzt eine Reihe der enthaltenen Arbeiten in ausführlicherer Form in den einschlägigen Fachzeitschriften veröffentlicht worden sind. Dessen ungeachtet bietet das Buch jedoch dem mit den Grundlagen der Methode Vertrauten und besonders dem NMR-Spektroskopiker einen willkommenen Überblick über die gegenwärtigen Entwicklungen und neuen Anwendungen der NMR-Spektroskopie, und seine Anschaffung kann dem erwähnten Personenkreis und den auf die Vollständigkeit ihrer Literatursammlung bedachten NMR-Laboratorien empfohlen werden. *H. Günther, Köln*

**Proceedings of the Symposium on Coordination Chemistry.** Tihany, Hungary, 1964. Edited by MIHÁLY T. BECK, Akadémiai Kiadó, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest 1965. 481 Seiten, Preis DM 60,—.

Das Buch enthält eine Zusammenstellung des ausführlichen Textes von 40 Vorträgen mit den zugehörigen Diskussionsbemerkungen, die anlässlich eines internationalen Symposiums im September 1964 in Tihany (Ungarn) auf Einladung der Ungarischen Chemischen Gesellschaft gehalten wurden.

Die von ersten Fachleuten dargebotenen Vorträge behandeln zwei für die moderne Koordinationschemie wichtige Gebiete. Einerseits werden mehrkernige Komplexe, Komplexionen, bei denen verschiedene Liganden um die betreffenden Zentralionen koordiniert sind (mixed complexes), sowie solche, bei denen in Lösung durch Assoziation von Ionen in zweiter Sphäre sogenannte outer sphere complexes entstehen, also etwa  $\{[Co(NH_3)_6]Cl\}^{2+}$ ,  $\{[Co(NH_3)_6]Cl_2\}^+$  . . . , besprochen. Zum anderen sind einige Vorträge dem so reizvollen Gebiet der katalytischen Erscheinungen im Bereich der Koordinationschemie gewidmet, dem in Zukunft in steigendem Maße Bedeutung zukommen dürfte.

Das Buch enthält größtenteils Originalarbeiten; es sind jedoch auch einige zusammenfassende Artikel angeführt, z.B. von R. S. NYHOLM „Polynuclear complexes involving metal-metal bonds“ und von M. T. BECK „Some problems of the mechanism of redox reactions catalyzed by complexes“.

Die Darstellung gibt einen ausgezeichneten Überblick über die oben erwähnten Probleme und die verschiedenartigen experimentellen und theoretischen Methoden, die heute verwendet werden.

Allen Chemikern, die sich mit koordinationschemischen Fragen beschäftigen, kann sie als wichtige Informationsquelle empfohlen werden. Druck und Ausstattung sind gut. *H. L. Schläfer, Frankfurt a. M.*

## Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung

### VIII. Fällung bei sehr niedriger Übersättigung

Von

A. FABRIKANOS und K. H. LIESER

Lehrstuhl für Kernechemie, Eduard-Zintl-Institut, Technische Hochschule Darmstadt

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. Februar 1966)

Bei geringer Übersättigung erstreckt sich die Keimbildung über einen verhältnismäßig großen Zeitraum, und das Kristallwachstum erfolgt sehr langsam. Es entstehen gut ausgebildete Kristalle, die nur eine geringe Rekristallisationsgeschwindigkeit zeigen. Die radiochemischen Messungen werden durch nephelometrische Messungen und elektronenmikroskopische Untersuchungen ergänzt.

### 1. Einleitung

In früheren Mitteilungen wurde über die Bariumsulfatfällung aus 0,01 bzw. 0,001 m Lösungen berichtet<sup>1,2</sup>. Bei noch stärkerer Verdünnung der Lösungen läuft die Fällung noch langsamer ab, wobei die Teilvorgänge der Keimbildung und des Kristallwachstums immer mehr in den Vordergrund treten. Um diese Teilvorgänge besser erkennen zu können, wurden  $4 \cdot 10^{-4}$  m Lösungen für die Bariumsulfatfällung benutzt. Unter diesen Bedingungen liegt nur eine verhältnismäßig niedrige Übersättigung vor, die etwa um den Faktor 2,8 über der kritischen Übersättigung liegt<sup>3</sup>. Da die Reproduzierbarkeit der Fällungsvorgänge mit steigender Verdünnung immer größere Schwierigkeiten bereitet, liegt die hier gewählte Konzentration in der Nähe der für vergleichende Untersuchungen erreichbaren unteren

<sup>1</sup> K. H. LIESER und A. FABRIKANOS, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 246, 278, 398.

<sup>2</sup> K. H. LIESER und H. WERTENBACH, Z. physik. Chem. Neue Folge **34** (1962) 1.

<sup>3</sup> A. FABRIKANOS und K. H. LIESER, Z. physik. Chem. Neue Folge **36** (1963) 234.

Grenze. Auf Sauberkeit und Keimfreiheit wurde größter Wert gelegt. Die Messungen wurden in der gleichen Weise ausgeführt wie bei der Fällung aus 0,01 bzw. 0,001 m Lösungen<sup>1,2</sup>.

## 2. Experimenteller Teil

Als Ausgangssubstanzen für die Fällung dienten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  p.A. und  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  p.A. der Fa. Merck, Darmstadt. Die in Polyäthylenflaschen angesetzten Lösungen standen zur Alterung eine Woche, bevor sie verwendet wurden.

Als Radionuklid wurde  $^{35}\text{S}$  in Form von trägerfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verwendet, das aus Harwell, England, bezogen wurde. Die für die radiochemischen Versuche benutzte Apparatur wurde bereits beschrieben<sup>1</sup>. Alle Versuche wurden bei  $20^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die zur Fällung benutzten Gefäße (200 ml Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen) wurden mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gereinigt, um alle Sulfatreste zu entfernen, mit destilliertem Wasser gespült, ausgedämpft und im Exsikkator aufbewahrt.

Für die Fällung wurden jeweils 51 ml  $4 \cdot 10^{-4}$  m  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 50 ml  $4 \cdot 10^{-4}$  m  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung abpipettiert, auf  $20^\circ\text{C}$  thermostatisiert und stets in der gleichen Weise gemischt. Zur Markierung wurden entweder vor der Fällung oder zu verschiedenen Zeiten nach dem Beginn der Fällung ein bis zwei Tropfen der trägerfreien  $^{35}\text{S}$ -markierten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zugesetzt. Zwei Proben der Mischung wurden sofort nach Zugabe der markierten Lösung entnommen. Auf diese Proben wurden alle Messungen der betreffenden Meßreihe bezogen. Anschließend wurden in vorher festgelegten Zeitabständen Proben der Lösung in den Aufsatz der Versuchsapparatur eingesaugt und mit einer Mikropipette entnommen. Zur Vermeidung von Adsorptionseffekten wurden die Apparatur und die Mikropipette vor jeder Probenahme mehrmals mit der zu entnehmenden Lösung gespült. Die Proben wurden nach dem Eindampfen als Festkörperpräparate mit einem GEIGER-MÜLLER-Endfenster-Zählrohr gemessen. Eine Korrektur für die Selbstabsorption war nicht erforderlich.

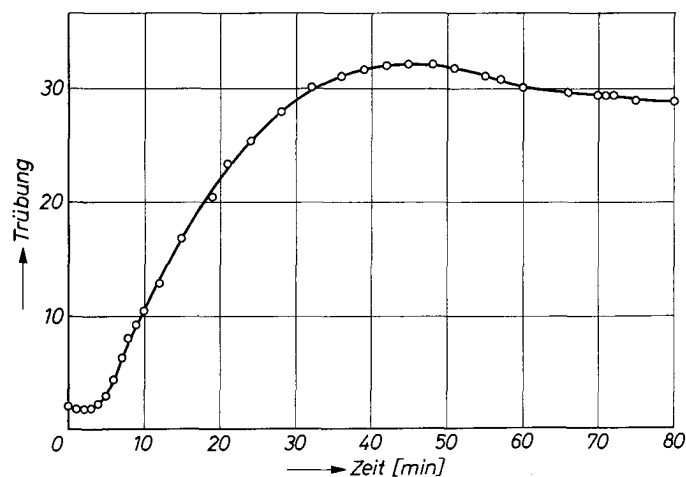


Abb. 1. Relative Trübung als Funktion der Zeit

## 3. Nephelometrische Messungen

Die relative Trübung während der Fällung wurde mit Hilfe eines Nephelometers der Fa. Zeiss gemessen. Die Lösung bleibt etwa 4 Minuten völlig klar (Induktionsperiode); dann setzt eine langsam ansteigende Trübung ein, die nach etwa 40 Minuten einen Maximalwert erreicht und anschließend nur wenig abfällt (Abb. 1).

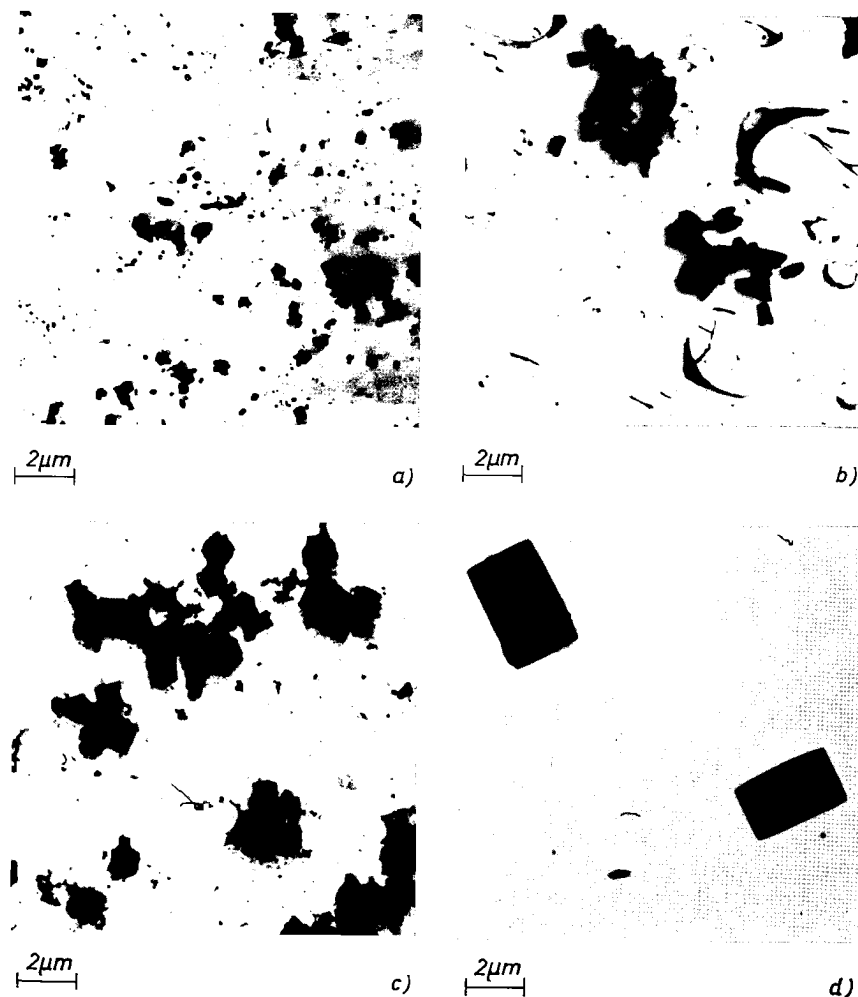


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen während der Fällung von Bariumsulfat aus  $4 \cdot 10^{-4}$  m Lösungen, a) 5 Minuten nach Beginn der Fällung, b) 12 Minuten nach Beginn der Fällung, c) 20 Minuten nach Beginn der Fällung, d) 3 Stunden nach Beginn der Fällung

#### 4. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Zu verschiedenen Zeiten nach Beginn der Fällung wurden Proben der Mischung auf Objektträger für das Elektronenmikroskop (Formvar-Trägerfolie) gebracht, die sich in einem mit flüssiger Luft gekühlten Aluminiumblock befanden<sup>4</sup>. Durch die plötzliche Abkühlung wurde der Fällungsvorgang innerhalb von 2 bis 3 Sekunden unterbrochen; das Eis wurde anschließend durch Sublimation im Vakuum entfernt. Abb.2 zeigt deutlich das Wachstum der Kristalle. Nach 5 Minuten (Abb.2a) sind viele kleine Kriställchen zu erkennen, die zum Teil weiterwachsen, während die kleineren Kriställchen verschwinden (Abb.2b und c); nach längerer Zeit sind nur noch große, gut ausgebildete Kristalle vorhanden.

#### 5. Ergebnisse der radiochemischen Messungen

Bei den radiochemischen Messungen wurden Lösung und Bodenkörper durch ein Membranfilter (mittlerer Porendurchmesser 250 nm) voneinander getrennt. Nach VAN HOOK<sup>5</sup> ist der Radius eines kritischen Keimes kleiner als 20 Å; d.h. die kritischen Keime sind etwa um den Faktor 100 kleiner als die Poren des Membranfilters. Sie werden also

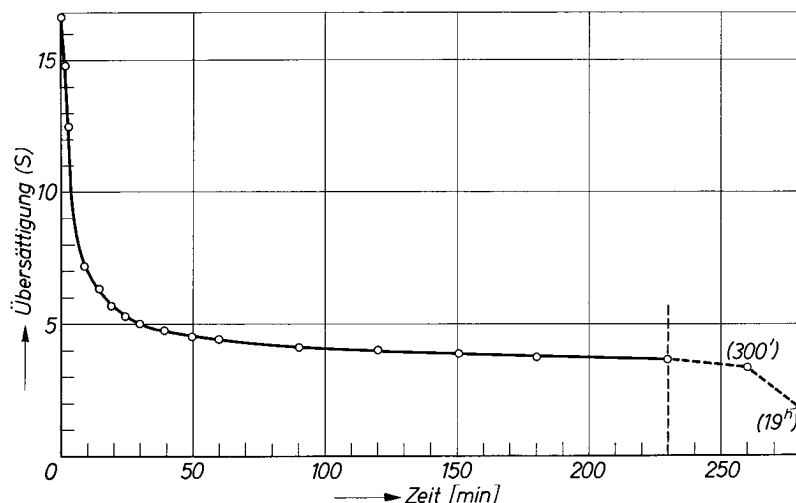


Abb.3. Übersättigung  $S$  der Lösung als Funktion der Zeit

<sup>4</sup> A. FABRIKANOS und K. H. LIESER, Z. physik. Chem. Neue Folge **34** (1962) 16.

<sup>5</sup> A. VAN HOOK, Crystallization, Reinhold Publishing Corporation, New York, N.Y., 1963, S. 111 ff.

noch in der Lösung mitgemessen. Erst wenn die wachsenden Kristalle einen Durchmesser von mehr als 100 nm erreicht haben, werden sie von dem Membranfilter zurückgehalten.

Erfolgt die Zugabe der Aktivität vor Beginn der Fällung, so läßt sich aus den radiochemischen Messungen direkt die Übersättigung der Lösung  $S$  als Funktion der Zeit (Abb.3), die relative Menge des Bodenkörpers und die relative Menge an gelöstem Bariumsulfat (Abb.4) berechnen. In den Fällen, in denen die Aktivität nach Beginn

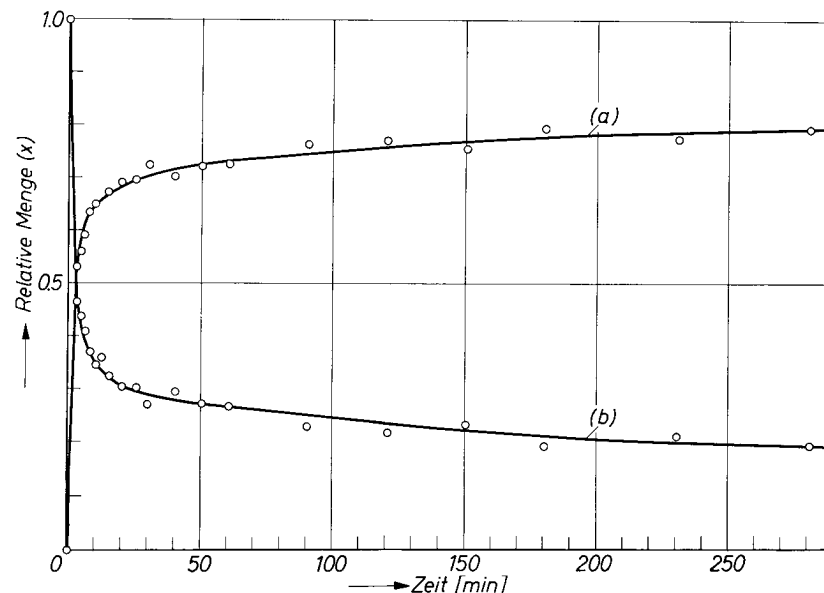


Abb.4. Relative Menge des Bodenkörpers (a) und des gelösten Bariumsulfats (b) als Funktion der Zeit

der Fällung zugegeben wurde, lassen sich deutlich zwei Teilvorgänge unterscheiden, die beide einem exponentiellen Zeitgesetz folgen. Der rasch verlaufende Teilvorgang läuft mit einer mittleren Halbwertzeit von etwa 5 Minuten ab, der langsam verlaufende Teilvorgang mit einer mittleren Halbwertzeit von etwa 6000 Minuten (Tab. 1). Der rasch verlaufende Teilvorgang ist die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristalle/Lösung, der langsam verlaufende Teilvorgang die Rekristallisation der Bariumsulfatkristalle unter dem Einfluß der Lösung. Die relative Gesamtoberfläche als Funktion der Zeit ist in Abb.5 aufgetragen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die radiochemische Methode auch dann Werte für die Oberfläche liefert, wenn die

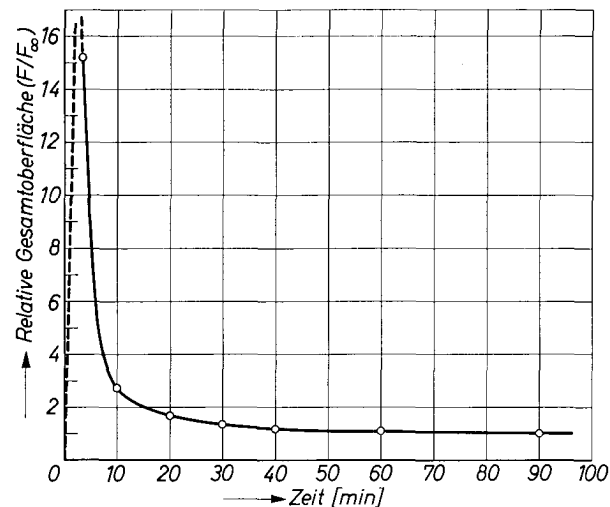


Abb. 5. Relative Gesamtoberfläche als Funktion der Zeit

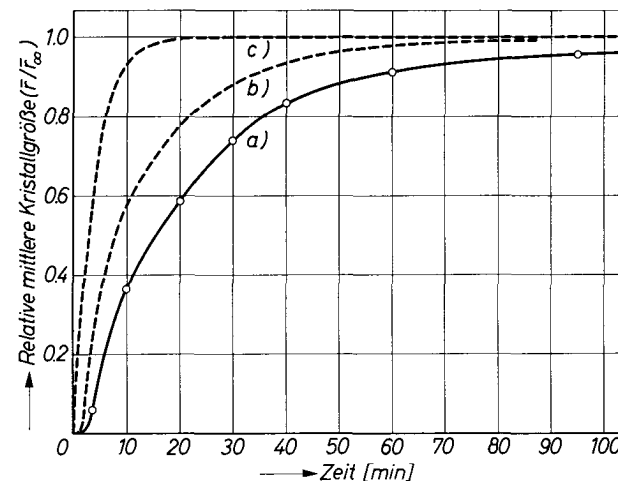
Tabelle 1. Halbwertzeiten für die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Barium-sulfat/Lösung und für die Rekrystallisation der Bariumsulfatkristalle

Zeit zwischen Fällungsbeginn und Aktivitätszugabe (Minuten)	Halbwertzeit für die Oberflächenreaktion (Minuten)	Halbwertzeit für die Rekrystallisation (Minuten)
10	3,2	7 000
20	5,5	5 500
30	4,0	4 400
40	5,5	6 100
60	7,0	6 800
90	4,0	5 200

Tabelle 2. OSTWALDSche Reifung: Bruchteil des Bodenkörpers, der an dem Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper teilnimmt

Zeit nach Beginn der Fällung (Minuten)	$\frac{\Delta m}{m}$
10	0,24
20	0,11
30	0,08
40	0,07
60	0,08
90	0,05

neue feste Phase praktisch noch nicht vorhanden ist, d.h. mit dem Auge und mit nephelometrischen Methoden noch nicht erkennbar ist. Das beruht darauf, daß auch während der Keimbildung und im Frühstadium des Kristallwachstums ein Isotopenaustausch stattfindet. Die relative mittlere Kristallgröße ist in Abb. 6 aufgetragen. Der Umfang der OSTWALDSchen Reifung kann aus Tab. 2 entnommen werden; hier ist der Bruchteil des Bodenkörpers angegeben, der durch

Abb. 6. Relative mittlere Kristallgröße als Funktion der Zeit. Die entsprechenden Kurven für die Fällung aus  $10^{-2}$  und  $10^{-3}$  m Lösungen sind gestrichelt eingezeichnet (Kurve a): Fällung aus  $4 \cdot 10^{-4}$  m Lösungen, Kurve b): Fällung aus  $10^{-3}$  m Lösungen, Kurve c): Fällung aus  $10^{-2}$  m Lösungen)

die Reifung erfaßt wird. Die Werte, die nach Beendigung der Fällung gemessen werden, entsprechen der Oberflächenschicht der Kristalle, die an dem heterogenen Isotopenaustausch teilnimmt.

## 6. Diskussion

Während des Kristallwachstums und nach Beendigung der Fällung wurden für die Halbwertzeit der Oberflächenreaktion im Mittel etwa 5 Minuten gefunden (Tab. 1). Berechnet man zum Vergleich die Halbwertzeit für die Diffusion der Ionen aus der Lösung an die Oberfläche der Kristalle, so findet man Werte, die um mehr als zwei Größenordnungen niedriger sind. Daraus folgt, daß sowohl während des Kristallwachstums als auch nach Beendigung der Fällung die Diffusion der Ionen aus der Lösung zur Oberfläche der

Kristalle nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, sondern die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit vorausgehenden Befunden<sup>1,2</sup>. Mit ungefähr der gleichen Halbwertszeit wie die Oberflächenreaktion während des Kristallwachstums verläuft auch die OSTWALDSche Reifung, die demnach ebenfalls durch die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung bestimmt wird. Kristallwachstum und OSTWALDSche Reifung laufen erheblich langsamer ab als bei der Fällung aus 0,001 m Lösungen, wie insbesondere aus Abb. 6 und Tab. 2 hervorgeht.

Erwartungsgemäß verläuft auch die Rekristallisation dieser gut ausgebildeten Kristalle sehr langsam. Bei der Fällung aus 0,01 m Lösungen wurden für die Halbwertszeit der Rekristallisation im Mittel 84 Minuten gefunden<sup>1</sup>, bei der Fällung aus 0,001 m Lösungen im Mittel 2000 Minuten<sup>2</sup> und bei der Fällung aus  $4 \cdot 10^{-4}$  m Lösungen im Mittel 6000 Minuten (Tab. 1). Die Halbwertszeit der Rekristallisation ist somit ein sehr empfindliches Maß für die Perfektion der Kristalle. Bei der verhältnismäßig rasch ablaufenden Fällung aus 0,01 m Lösungen entstehen infolge der starken Übersättigung der Lösung sehr unvollkommene Kristalle, die eine hohe Tendenz zur Rekristallisation zeigen (geringe Halbwertszeit). Bei der verhältnismäßig langsam ablaufenden Fällung aus  $4 \cdot 10^{-4}$  m Lösungen dagegen entstehen infolge der niedrigen Übersättigung aus anfänglich sehr kleinen unregelmäßig begrenzten Kristallen langsam regelmäßig ausgebildete große Kristalle (Abb. 2).

## Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung

### IX. Papierchromatographische Trennung

Von

A. FABRIKANOS und K. H. LIESER

Lehrstuhl für Kernechemie, Eduard-Zintl-Institut, Technische Hochschule Darmstadt

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. Februar 1966)

Die papierchromatographische Trennung während der Fällung von Bariumsulfat erlaubt eine quantitative Aufteilung in die mit der Lösungsfront wandernden Bestandteile einerseits und den am Startpunkt verbleibenden Bodenkörper andererseits.

#### 1. Einleitung

Die meisten der zur Untersuchung von Fällungsreaktionen verwendeten experimentellen Methoden sind verhältnismäßig unempfindlich und geben nur ein summarisches Bild von dem Fällungsvorgang. Der wesentliche Vorteil der radiochemischen Methode<sup>1</sup> besteht darin, daß der Stoffaustausch zwischen der Lösung und dem Bodenkörper während des Fällungsvorganges verfolgt werden kann. Mit Hilfe der bisher verwendeten Apparatur<sup>2</sup> (Filtration durch ein Membranfilter) wurden für das Stadium des Kristallwachstums und das Stadium der Reifung quantitative Ergebnisse erhalten. Verhältnismäßig große experimentelle Schwierigkeiten bereitet die Untersuchung im Frühstadium des Kristallwachstums. Die Trennung von Lösung und

<sup>1</sup> K. H. LIESER und A. FABRIKANOS, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 246, 278, 398, 406. — K. H. LIESER und H. WERTENBACH, Z. physik. Chem. Neue Folge **34** (1962) 1. — A. FABRIKANOS und K. H. LIESER, Z. physik. Chem. Neue Folge **34** (1962) 16, 29.

<sup>2</sup> K. H. LIESER und A. FABRIKANOS, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 246.