

Traceruntersuchungen zum Adsorptionsverhalten von $[^{212}\text{Pb}]$ Blei an Silberhalogeniden

Von Christian Wimmer und Robert Schwankner

1. Einführung

Die auf G. v. Hevesy [1—3] zurückgehende Methodik der radioaktiven Markierung (Tracertechnik) kann im Rahmen eines modernen Praktikumsunterrichts zur Demonstration der Leistungsfähigkeit radioanalytischer Methoden ebenso herangezogen werden, wie zum Studium der Adsorptionsverhältnisse an der Grenzschicht Ionenkristall/Elektrolyt [4].

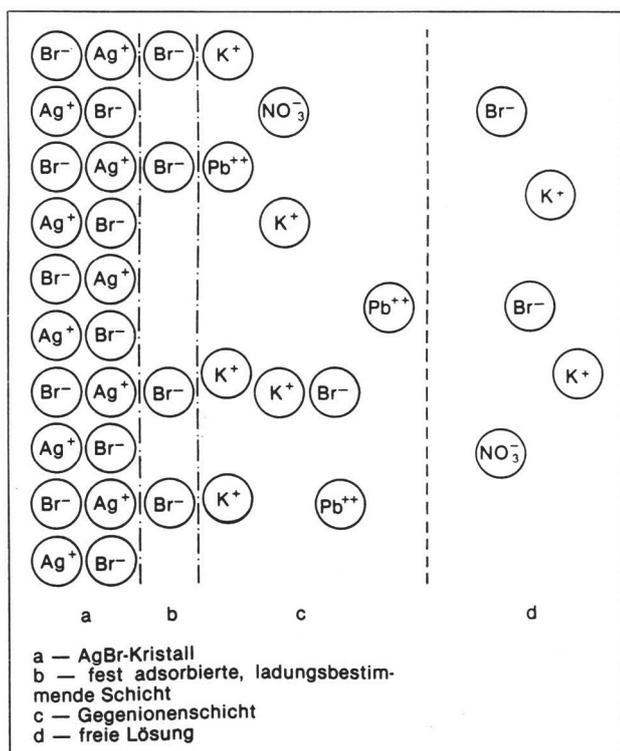
In den zwanziger Jahren beschäftigten sich *Fajans* et al. mit der Adsorption von Thorium B ($[^{212}\text{Pb}]$ Blei) sowie von Farbstoff-Ionen an polaren Silberhalogeniden [5, 6].

Aus diesen Arbeiten ging neben einem vertieften Verständnis der Oberflächenladung polarer Kristalle, was später zum *Hahnschen* Fällungssatz führte [7, 8], die Erkennung des Titrationsumschlags bei der Silberhalogenid- und Pseudohalogenidtitration durch Farbänderung eines Adsorptionsindikators [vgl. z. B. 9] mit ausgedehntem delokalisierten π -System hervor („Titration nach *Fajans*“).

2. Fällungstheorie

Die vorliegende Arbeit will mit Hilfe des leicht zugänglichen Radiotracers $[^{212}\text{Pb}]$ Blei Einblicke in das Adsorptionsverhalten geladener Niederschläge der homologen Reihe der Silberhalogenide eröffnen. Io-

Abb. 1. Ausschnitt eines Silberbromidkristalls mit negativ geladener Oberfläche



nenkristalle adsorbieren vorliegende Ionen dann, wenn sie an ihrer Oberfläche eine dem jeweiligen Adsorptiv entgegengesetzte Ladung aufweisen. (Der *Hahnsche* Fällungssatz stellt außerdem die Forderung, daß die formal entstehende Oberflächenverbindung in dem gegebenen Medium schwerlöslich sein muß [7].) Um eine Aufladung des Kristalls zu erreichen, wird bei der Fällung vom exakt stöchiometrischen Verhältnis abgewichen. Es bildet sich so eine ladungsbestimmende Doppelschicht an der Kristalloberfläche aus, deren Struktur durch die Konzentration der Fällungskomponenten determiniert ist, und die eine Fernwirkung in den Elektrolyten ausüben kann (vgl. Abb. 1) [10].

3. Zur Experimentiertechnik

3.1 Tracergewinnung

Die problemlose Präparation einer ausreichenden Menge an $[^{212}\text{Pb}]$ Blei, welches mit einer Halbwertszeit von 10,6 Stunden nur ein Minimum an Strahlenschutz aufwand erfordert, erfolgt bequem mittels elektrostatischer Nukliddeposition [11, 12] oder mit der „constant flow“-Radon-Präparationsmethode [13]. Eine detaillierte Bauanleitung eines geeigneten Nuklidgenerators mit Thorium(IV)-oxid-Beschickung findet sich in [3, 14], seine Radioemanationseigenschaften werden in [15] besprochen.

Die Deposition von $[^{212}\text{Pb}]$ Blei erfolgt dabei auf Platin- bzw. Tantalblech, wovon es mit verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen trägerfrei ablösbar ist.

3.2 Fällungsoperationen

Von 5 Elektroden ($\sim 3 \text{ cm}^2$), welche bei einer elektrostatischen Gleichspannung von $U = 1,8 \text{ kV}$ 24 Stunden exponiert werden, wird das $[^{212}\text{Pb}]$ Blei in einem 500-ml-Rundkolben in 100 ml Salpetersäure ($c = 2 \text{ mol/l}$) durch ca. 10minütiges Erhitzen knapp unter die Siedetemperatur abgelöst und die so erhaltene Tracerlösung dann in einen zweiten Rundkolben überführt. Alle Glasgefäße, die mit dem Tracer in Berührung kommen, sind vorher peinlichst zu säubern und mit konzentrierter Salpetersäure (p. a.) auszuspülen, um Staub auf oxidativem Wege zu entfernen sowie Oberflächenhydroxylgruppen abzusättigen, womit unkontrollierbare Adsorptionsverluste minimiert werden.

Nach dem Abkühlen werden die erforderlichen Aliquote entnommen und auf Reagenzgläser verteilt, in welchen die Silbernitrat-Lösung ($c = 0,2 \text{ mol/l}$) bereits vorgelegt ist. Anschließend wird ein Halogenidniederschlag durch Zugabe des entsprechenden Kaliumsalzes in wäßriger Lösung ($c = 0,2 \text{ mol/l}$) erzeugt, welcher möglichst vollständig in Goochtiegeln

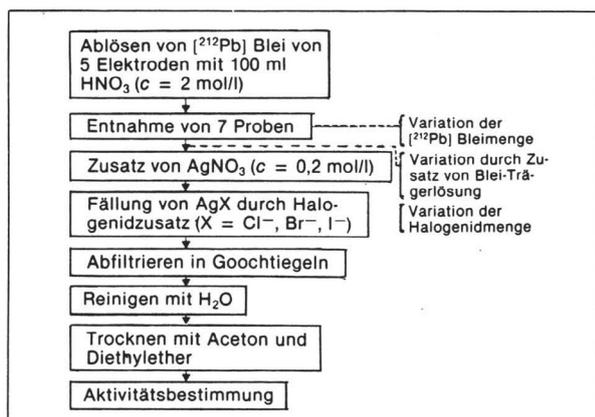


Abb. 2. Flußdiagramm zu den Tracerversuchen (speziell S. 4.)

über eingelegtes Filterpapier abgenutscht wird; nachgewaschen bzw. getrocknet wird der Reihe nach mit 10 ml Deionat, 10 ml Aceton und 2 ml Diethylether (Abb. 2). Die Aktivitätsbestimmung erfolgt mit einem Geiger-Müller-Endfensterzählrohr (z. B. Valvo 18505), wobei der Tiegelinhalt mittels Laborlift möglichst nahe an das Glimmerfenster herangefahren werden soll (Achtung! Bei Berührung mit dem Niederschlag besteht Kontaminationsgefahr). Die Lichtschutzschicht (Graphit) am Glimmerfenster ist vor Versuchsbeginn vorsichtig mit Aceton und Watte zur Reduzierung der Belegung zu entfernen.

Die Meßzeit beträgt pro Probe fünf Minuten; da eine Versuchsreihe aus 4–7 Proben besteht, kann auf Halbwertzeitkorrekturen verzichtet werden.

4. Einfluß der Oberflächenladung

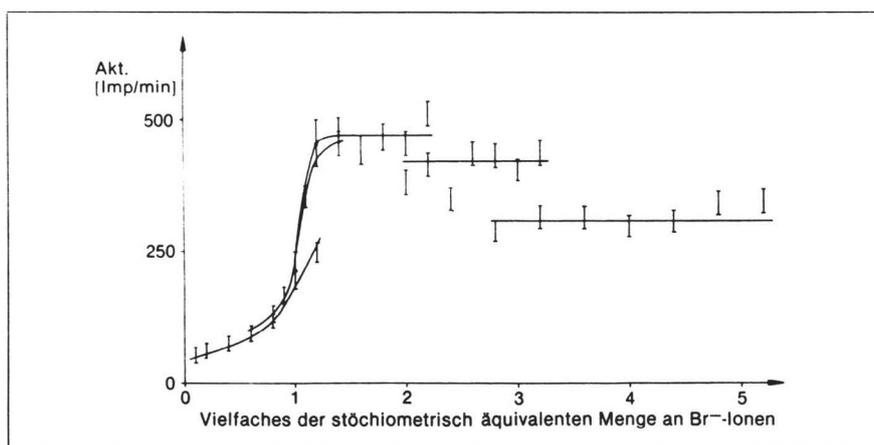
Zum Studium des Einflusses variierender Oberflächenaufladung wurden bei steigender Halogenidzugabe 34 Fällungen wie folgt ausgeführt.

5 ml Silbernitrat-Lösung ($c = 0,2 \text{ mol/l}$), 2 ml $[^{212}\text{Pb}]$ Blei-Aliquot (s. 3.), Kaliumbromid-Lösung ($c = 0,2 \text{ mol/l}$), über die Bromidvorgabe gibt Tab. 1 Auskunft.

Das Ergebnis der Aktivitätsauswertung ist Abb. 3 zu entnehmen. Da sich die Versuchsdauer über zwei Halbwertzeiten des Tracers erstreckte, wurden, um eine übergreifende Auswertung zu ermöglichen, die fünf Fällungsreihen (6- bzw. 7er-Blöcke) überlappend gestaltet.

Im Bereich stark positiver bzw. stark negativer Kristallaufladung (Fällungsverhältnis $\neq 1$) zeigt der Kur-

Abb. 3. Oberflächentitration an Silberbromid



Tab. 1. Ansätze zur Oberflächentitration

Fällungsgruppennummer	Eingesetzte Menge an Kaliumbromid in ml ($c = 0,2 \text{ mol/l}$)						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0,5	1	2	3	4	5	/
2	3	4	4,5	5	5,5	6	7
3	5	6	7	8	9	10	11
4	10	11	12	13	14	15	16
5	14	16	18	20	22	24	26

venverlauf keine drastische Veränderung. Um den Äquivalenzpunkt steigt die relative Aktivität durch adsorbierte $[^{212}\text{Pb}]$ Blei-Kationen um eine Größenordnung. Dies zeigt eine vollständige Umkehrung der Adsorptionsverhältnisse innerhalb eines sehr engen Konzentrationsbereichs an (Umladung der Kristalloberfläche).

5. Okklusion

Es wurden mehrfach an einem stöchiometrisch deutlich negativ geladenen Silberbromidkristall Untersuchungen zu den Fällungsbedingungen vorgenommen. Variiert wurde dabei der Zeitpunkt der Tracerzugabe [3]. Wurde der Tracer als zweite Komponente, also vor der Niederschlagsbildung, zugesetzt, so wurde im Vergleich zum Einsatz als Drittkomponente eine deutlichere Steigerung der $[^{212}\text{Pb}]$ Blei-Aktivität beobachtet. Bei zehn Fällungen, wobei zwischen Zugabe der Drittkomponenten und Filtration 300 Sekunden gewartet wurde, betrug die Aktivitätszunahme im Mittel $20 \pm 2\%$.

Dieser Anteil ist als teilweise Okklusion des Tracers während der Niederschlagsbildung zu interpretieren.

6. Variation des Tracerangebots

Zu jeweils 5 ml Silbernitrat-Lösung ($c = 0,2 \text{ mol/l}$) wurden zwischen 0,2 und 4,0 ml variierende Tracermengen zugesetzt. Mit 7,5 ml Kaliumbromid-Lösung ($c = 0,2 \text{ mol/l}$) wurden Niederschläge mit konstant negativer Oberflächenladung gefällt und analog 3.2 aufgearbeitet.

Abb. 4 zeigt eine lineare Abhängigkeit zwischen zugesetzter und adsorbierter (sowie okkludierter) Tracermenge.

Wie Abschätzungen zur Ausbeute von Thoriumkühen

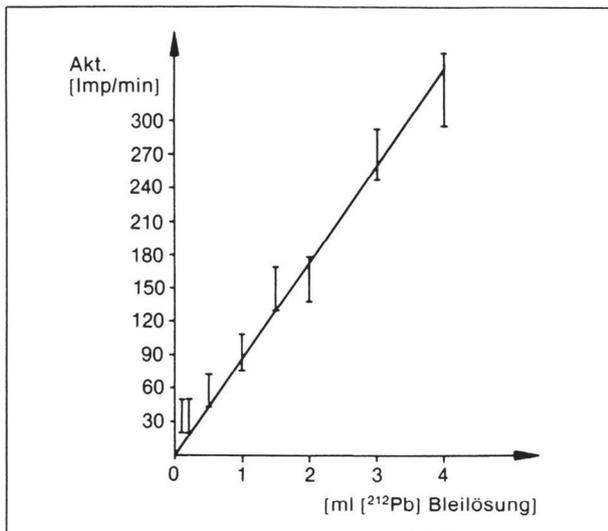


Abb. 4. Variation des Tracerzusatzes

gezeigt haben ($\sim 10^9$ Kerne/Elektrode Sättigungsaktivität [8]) ist man unter den gegebenen Bedingungen weit vom Sättigungsbereich entfernt.

7. Co-Adsorption von inaktiven Bleiisotopen (Trägerung)

Ein Niederschlag mit formal negativer Oberflächenladung (7,5 ml Kaliumbromid-Lösung ($c = 0,2$ mol/l), 5,0 ml Silbernitrat-Lösung ($c = 0,2$ mol/l)) wird mit je 2 ml Tracerlösung ($[^{212}\text{Pb}]\text{Blei}$), welche mit 0 . . . 4,8 ml Bleinitrat-Lösung ($c = 11$ mg Pb^{2+} /ml) isotopisch verdünnt ist, gefällt. Um die Adsorptionsplätze konkurrieren jetzt sowohl der Tracer ($[^{212}\text{Pb}]\text{Blei}$, $\sim 10^{-15}$ mol) sowie die als Makrokomponente (isotopischer Träger) zugesetzten Bleiisotope ($\text{Blei}_{\text{communé}}$:

natürliches Isotopenverhältnis: $[^{204}\text{Pb}]\text{Blei}$: 1,4%; $[^{206}\text{Pb}]\text{Blei}$: 24,1%; $[^{207}\text{Pb}]\text{Blei}$: 22,1%; $[^{208}\text{Pb}]\text{Blei}$: 52,4%; in toto $\sim 10^{-4}$ mol).

Die adsorbierte $[^{212}\text{Pb}]\text{Bleimenge}$ ist statistisch gesehen umgekehrt proportional zur Menge an eingesetztem stabilem Blei (Abb. 5).

8. Adsorptionsverhalten in der homologen Reihe der schwerlöslichen Silberhalogenide

Zum Studium des Adsorptionsverhaltens der Silberhalogenide gegenüber $[^{212}\text{Pb}]\text{Blei}$ wurden bei konstantgehaltenem Halogenidüberschuß Silberchlorid-, -bromid- und -iodidniederschläge gefällt. Die 2,0 ml Tracerlösung wurden als Zweitkomponente der Fällung zugesetzt.

Tab. 2 zeigt das Ergebnis von je fünf Fällungen. Silberbromid zeigt die ausgeprägteste Adsorptionsbereitschaft gegenüber $[^{212}\text{Pb}]\text{Blei}$ -Ionen, weshalb es auch für alle weiteren Untersuchungen herangezogen

Tab. 2. Adsorptionsfähigkeit von Silberhalogeniden gegenüber $[^{212}\text{Pb}]\text{Blei}$

	AgCl	AgBr	AgI
Impulsrate [%]	73	100	10

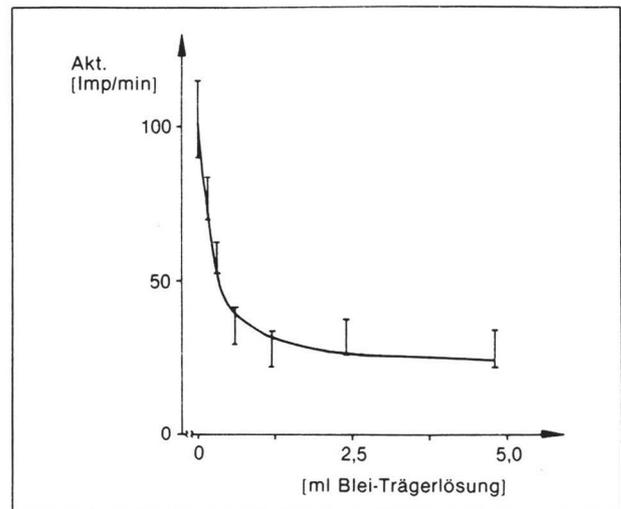


Abb. 5. Co-Adsorption von stabilen Bleiisotopen (natürliches Isotopengemisch)

worden ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein $[^{212}\text{Pb}]\text{Blei}$ -Ion auf einen Oberflächenplatz negativer Ladung trifft, steigt mit dem Ionenradius des ladungsbestimmenden Anions.

Folglich sollte Silberiodid das ausgeprägteste Adsorptionsverhalten zeigen. Das gegenteilige Versuchsergebnis, das die Auswertung der Iodidfällung liefert, ist möglicherweise auf die Tracermobilisierung als Tetraiodoplumbat(II)-Ion ($[\text{PbI}_4]^{2-}$) zurückzuführen, dessen Adsorption elektrostatisch gehindert ist.

Literatur

- [1] G. v. Hevesy, Über die Anwendung von radioaktiven Indikatoren in der Biologie. *Biochemische Zeitschrift* **173**, 175 (1926)
- [2] H.-R. Schütte, Radioaktive Isotope in der organischen Chemie und Biochemie. Weinheim 1966
- [3] R. Schwankner, Radiochemie-Praktikum. Paderborn-München-Wien-Zürich 1980
- [4] V. Majer, Trace Chemistry of Aqueous Solutions. Amsterdam-Oxford-New York 1980
- [5] K. Fajans und W. Beckerath, Oberflächenkraft bei heteropolaren Kristallgittern — Adsorption von Bleiisotopen an kolloidalen Silberhalogeniden. *Z. Phys. Chem.* **97**, 478 (1921)
- [6] K. Fajans und T. Erdey-Grüz, Über die Adsorption von Ionen insbesondere der Radioelemente und Farbstoffe an salzartigen Verbindungen. *Z. phys. Chem.* **158**, 97 (1931)
- [7] O. Hahn, Applied Radiochemistry. Ithaca-New York 1936
- [8] R. Schwankner, Ausgewählte Geräte, Versuche und Methoden zur Demonstration radiochemischer Experimente II. *Praxis (Chemie)* **26**, 57 (1977)
- [9] G. Jander und K. F. Jahr, Maßanalyse. Berlin 1966
- [10] R. Schwankner, Radiochemie im Experiment. GSF/K86, Neherberg 1980
- [11] E. Rutherford und F. Soddy, The Radioactivity of Thorium Compounds. *J. chem. Soc.* **81**, 321 (1902)
- [12] M. Eiswirth, R. Schwankner, F. Weigel und V. Wishevsky, Electrostatic Radionuclide Separation. *J. Chem. Educ.* **59**, 608 (1982)
- [13] Ch. Wimmer und R. Schwankner, Die Rutherford'sche Thoriumkuh — Gammaskopische Produktidentifizierung und alternative Bauformen. *Praxis (Chemie)* **32**, 154 (1983)
- [14] R. Schwankner, Nuklidgeneratoren I. *MNU* **35**, 385 (1982)
- [15] R. Schwankner und M. Eiswirth, Themen zur Festkörperchemie — Modellvorstellungen und Anwendungsaspekte. Köln 1984
- [16] J. E. Starik, Grundlagen der Radiochemie. Berlin 1963

Anschriften der Verfasser:

cand. chem. Christian Wimmer, Weinbergstraße 2, 8221 Seon; Dipl.-Chem. Robert J. Schwankner, Institut für Physikalische Chemie, Universität München, Sophienstraße 11, 8000 München 2