

## Untersuchungen von Fällungsreaktionen zur Spurenanreicherung

### V. Über die Auswahl der von schwerlöslichen Silberniederschlägen als Kationen mitgerissenen Spurenelemente \*

E. JACKWERTH und G. GRAFFMANN

unter experimenteller Mitarbeit von J. LOHMAR

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund

Eingegangen am 25. Februar 1970

*Investigations on Precipitation Reactions for the Enrichment of Trace Elements. V. On the Selection of Trace Cations Co-precipitated with Insoluble Silver Precipitates.* In view of an analytical application of precipitating main components we have investigated the sorption reactions of many elements upon the silver precipitates AgCl, AgBr, AgI, AgSCN, AgCN, AgBrO<sub>3</sub>, and AgIO<sub>3</sub> under identical conditions. Particularly the rate of sorption during the precipitation reaction was pursued. The reversibility of the sorption reactions and the maximum amount of trace elements, adsorbed by a precipitate under constant conditions were found out. The variety of adsorbed elements and their co-precipitated amounts are listed in tables.

Because of the surface charge of the silver halogenides and silver thiocyanate trace elements are bound as a rule by adsorption; cations by negatively, anions by positively charged precipitates. In general the sorption reaction is reversibel, when the direction of charge is reversed.

It was not yet possible to identify the mechanism of the sorption of elements at AgCN, AgBrO<sub>3</sub>, and AgIO<sub>3</sub>. Because of the absence of a measurable surface charge it is evident that "adsorption" in the meaning of Hahn cannot be the cause for the sorption of trace elements by these precipitates. The "logarithmic distribution law" of Doerner and Hoskins (formation of mixed crystals) is realized only in a few cases. It is not possible to interpret the variety of co-precipitated trace elements by employing only the well known precipitation rules of Fajans and Hahn.

*Zusammenfassung.* Im Hinblick auf eine analytische Anwendung von Matrixfällungen zur Spurenanreicherung wurde das Sorptionsverhalten zahlreicher Elemente gegenüber den Silberniederschlägen AgCl, AgBr, AgJ, AgSCN, AgCN, AgJO<sub>3</sub> und AgBrO<sub>3</sub> unter einheitlichen Versuchsbedingungen untersucht. Im einzelnen wurde der Sorptionsgrad im Verlauf der Fällungsreaktionen verfolgt; die Reversibilität der Sorptionsreaktionen sowie die von den Niederschlägen unter konstanten Fällungsbedingungen maximal adsorbierbaren Spuren Mengen wurden ermittelt. Anzahl, Auswahl und mitgerissener Anteil der Spurenelemente sind in Tabellen wiedergegeben.

Von den Silberhalogeniden und von Silberthiocyanat werden Spurenelemente in der Regel aufgrund der Oberflächenladung der Niederschläge adsorptiv gebunden, Kationen von negativ geladenen, Anionen von positiv geladenen Niederschlägen. Der Sorptionsvorgang ist bei Ladungsumkehr im allgemeinen reversibel.

Der Mechanismus für die Sorption an AgCN, AgJO<sub>3</sub> und AgBrO<sub>3</sub> konnte nicht geklärt werden. Wegen des Fehlens einer meßbaren Oberflächenladung scheidet „Adsorption“ im Sinne von Hahn als Ursache für die Spurensorption an diesen Niederschlägen aus. Das „logarithmische Verteilungsgesetz“ nach Doerner und Hoskins (Mischkristallbildung) ist nur in wenigen Fällen befriedigend erfüllt. Die Auswahl der von den untersuchten Niederschlägen mitgerissenen Spurenelemente kann mit Hilfe der bekannten Fällungsregeln von Fajans bzw. Hahn allein nicht erklärt werden.

#### Einleitung

Seit nunmehr fünf Jahrzehnten ist aus den Arbeiten von Metzner [12], Paneth [13], Fajans [2] und Hahn [5] und deren Mitarbeitern bekannt, daß bei der

Ausfällung der schwerlöslichen Silberhalogenide sowie anderer Silberniederschläge in der Lösung vorhandene Spurenelemente mitgerissen werden können. Diese Entdeckung fand zur Abtrennung radioaktiver Folgeprodukte bald großes Interesse, da ein Mitreißen schon weit vor Erreichen des Löslichkeits-

\* IV. Mitt.: diese Z. **247**, 149 (1969).

produktes einer Spurenverbindung einsetzt. Gleichzeitig beschäftigten sich verschiedene Autoren mit den Gesetzmäßigkeiten, die für die Bindung der Spuren an einen Niederschlag verantwortlich sind, und die ihre wohl umfassendste Formulierung im Hahnschen Adsorptions- bzw. Mitfällungssatz gefunden haben [7]. Dabei unterscheidet Hahn scharf zwischen „Adsorption“ als ladungsbedingter Anlagerung der Spurenionen an die entgegengesetzt geladene Oberfläche eines Niederschlages unter Bildung einer „schwerlöslichen Verbindung“ und „Mitfällung“ als Einbau ins Kristallgitter, sofern Mischkristallbildung möglich ist („Anbau“ bzw. „Einbau“) [6]. Im Laufe der Zeit zeigte es sich, daß diese anhand des Verhaltens weniger Radioisotope verallgemeinernd aufgestellten Regeln eine Reihe von Ausnahmen besitzen, die zum Teil schon von Fajans u. Hahn selbst erkannt wurden [2, 7].

Für die Anwendung in der Spurenanalyse sind die Fällungsregeln nur bedingt brauchbar, da sie lediglich Hinweise geben, wo mit Sorption von Spurenelementen zu rechnen ist. Für die Beurteilung etwa von Fällungsreaktionen mit größeren Niederschlagsmengen sind darüber hinaus aber auch *quantitative* Kenntnisse z.B. über den Sorptionsgrad von Spuren wichtig, der bisher nur empirisch anhand von Modellanalysen ermittelt werden kann. Dabei hat sich gezeigt, daß Spurenelemente, je nach Fällungsbedingungen, in sehr unterschiedlichem Ausmaß mitgerissen werden, mitunter in so geringem Umfang, daß diese Sorption, sofern sie reproduzierbar ist, bei einer Spurenanreicherung ohne wesentliche Beeinträchtigung der Analyse vernachlässigt werden kann [10].

Schon bei unseren ersten Versuchen über das Verhalten einiger Elemente bei der Fällung von Silberchlorid wurde festgestellt, daß auch in diesem System eine Vorhersage über die Sorption allein mit Hilfe der Fällungsregeln zu unsicher ist [10]. Aus diesem Grund erschien es uns wünschenswert, das Sorptionsverhalten einer größeren Zahl von Spuren-Kationen gegenüber verschiedenen zur quantitativen Fällung von Silber geeigneten Niederschlägen ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgJ}$ ,  $\text{AgSCN}$ ,  $\text{AgCN}$ ,  $\text{AgBrO}_3$  und  $\text{AgJO}_3$ ) zu untersuchen. Entsprechende Versuche mit Spuren-Anionen stehen noch aus.

Die Auswahl der von uns näher untersuchten Spurenelemente erfolgte vor allem unter dem Gesichtspunkt ihrer Bedeutung für die Reinheitskontrolle von Silberpräparaten. Zusätzlich wurden einige Elemente aufgenommen, die uns für vergleichende Sorptionsversuche interessant erschienen.

### Allgemeine Gesichtspunkte und Versuchsbedingungen

Die bisher aus der Literatur bekannten Ergebnisse über das Sorptionsverhalten von Spurenelementen an Silberniederschlägen stehen untereinander nicht immer in Übereinstimmung. Ursache dafür sind die häufig stark voneinander abweichenden Versuchsbedingungen der einzelnen Autoren. Um in dieser Arbeit zu vergleichbaren Ergebnissen über die Sorption einer größeren Zahl von Elementen an verschiedenen schwerlöslichen Silberverbindungen zu gelangen, wurden alle Versuche unter folgenden einheitlichen Gesichtspunkten durchgeführt:

a) Der Fällungsvorgang wurde in Einzelschritte aufgelöst, wie in früheren Arbeiten von uns bereits beschrieben ist [8]. Dabei wurde das Fällungsmittel sowohl im unter- als auch im überstöchiometrischen Bereich der Fällungsreaktion verwendet. Die Zugabe erfolgte bei Zimmertemperatur durch Zulauf der Fällungsmittel-Lösung aus einer Bürette unter Durchmischen.

b) Als Fällungsmittel wurden die Lösungen folgender Natriumsalze verwendet:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaJ}$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{NaBrO}_3$  und  $\text{NaJO}_3$ . Obwohl im Hinblick auf die analytische Anwendung einer solchen Matrixfällung die entsprechenden Säuren zur Gewinnung eines ballastfreien Spurenkonzentrats besser als Fällungsmittel geeignet sind, wurden die oben genannten Natriumsalze benutzt, um den Einfluß *wechselnder* Acidität hier zu eliminieren, der gesondert untersucht wurde.

c) Bei allen Fällungsversuchen wurden die Probelösungen angesäuert, so daß sie nach Zusatz des Fällungsmittels einheitlich 0,25 M salpetersauer waren. Diese Säurekonzentration wurde gewählt, um auch leicht hydrolysierende Ionen untersuchen zu können. Die Acidität stellt sicher, daß als Ursache für eine eventuelle Sorption von Spurenelementen ihr Vorliegen als kolloidale Hydroxide von vornherein auszuschließen ist. Über den Einfluß der Acidität auf die Adsorption wurde von uns bereits in einer früheren Arbeit berichtet [9].

d) Mit Ausnahme der Versuchsreihen zur Bestimmung der Adsorptionskapazität der Niederschläge enthielten alle Probelösungen vor der Fällung 250 µg Spurenelement. Alle Suspensionen wurden 3 min intensiv geschüttelt, dann zentrifugiert. Die klaren Lösungen wurden analysiert. Analysenvorschriften siehe [4].

Unter diesen Gesichtspunkten wurde das Sorptionsverhalten der einzelnen Kationen gegenüber den ausgewählten Niederschlägen in je 3 Versuchsreihen mit unterschiedlicher Versuchsanordnung geprüft.

### Versuchsreihe I. Fällung des Silbers mit den verschiedenen Anionen

**Arbeitsvorschrift.** Lösungen mit je 10 mMol Silbernitrat (etwa 1 g  $\text{Ag}^+$ ) als Matrix und 250  $\mu\text{g}$  Spurenelement wurden mit steigenden Mengen (1–15 mMol) Fällungsmittel versetzt. Zur Fällung wurden 1 M Lösungen von NaCl, NaBr usw. bzw. 0,33 M  $\text{NaJO}_3$  verwendet. Nach Zugabe des Fällungsmittels betrug das Volumen der 0,25 M salpetersauren Suspensionen einheitlich 60,0 ml. Der Verlauf der Sorption ist im folgenden tabellarisch wiedergegeben, wobei der jeweils in Lösung verbliebene Anteil der einzeln eingesetzten Spurenelemente in Abhängigkeit vom Fällungsmittelzusatz angegeben wird.

Bei einigen Versuchen wurden die Rollen von Matrix und Fällungsmittel vertauscht, d. h. 10 mMol Natriumsalz wurden in Gegenwart der Spuren mit 1–15 mMol  $\text{AgNO}_3$  gefällt. Die weitere Arbeitsvorschrift gilt sinngemäß. Sofern diese Versuchsanordnung gewählt wurde, ist sie im weiteren Text mit „Versuchsreihe Ia“ gekennzeichnet.

### Versuchsreihe II. Prüfung auf Reversibilität der Sorption

Von den Silberhalogeniden ist bekannt, daß sie eine Oberflächenladung tragen, deren Vorzeichen durch den jeweils im Überschuß vorhandenen Reaktionspartner bestimmt ist. Die Niederschläge lassen sich in reversibler Reaktion umladen. In dieser Versuchsreihe wurde geprüft, wieweit auch die Sorption von Spurenelementen parallel zur Umladung der Niederschläge reversibel ist. Der typische Verlauf einer solchen, weitgehend reversiblen Reaktion ist für  $\text{TI}^+$  bei der  $\text{AgCl}$ -Fällung in Abb. 1 dargestellt.

**Arbeitsvorschrift.** Der Versuchsablauf entspricht zunächst dem der Versuchsreihe I, wobei 10 mMol  $\text{Ag}^+$  jedoch einheitlich mit 13 mMol Natriumsalzlösung gefällt wurden. Nach 3 min Schütteln wurde den Suspensionen zur Umladung erneut Silbernitratlösung zugesetzt (0–13 mMol). Dann wurde mit Wasser zu je 75,0 ml ergänzt. Die Suspensionen wurden wiederum 3 min geschüttelt, zentrifugiert und analysiert. Der nach vollständigem Ablauf einer solchen

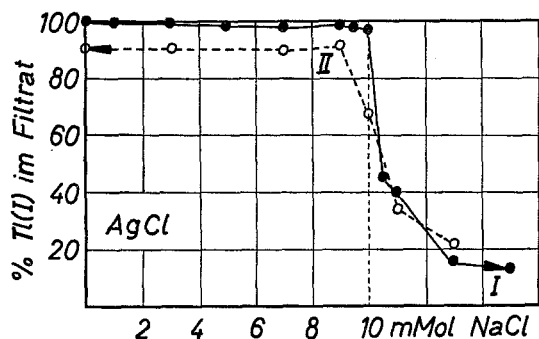


Abb. 1. Sorption von  $\text{TI}^+$  im Verlauf der Fällung von  $\text{AgCl}$ . (I Fällung von 10 mMol  $\text{Ag}^+$  mit NaCl nach Versuchsreihe I; II Prüfung auf Reversibilität der Sorption nach Versuchsreihe II)

Sorptions-Desorptionsreaktion in Lösung maximal wiedergefundene Anteil der ursprünglich eingesetzten Spurenmenge ist in den Tabellen angegeben.

### Versuchsreihe III. Bestimmung der Sorptionskapazität

**Arbeitsvorschrift.** Diese Versuchsanordnung ist weitgehend identisch mit der der Versuchsreihe I, wobei jedoch mit konstantem Fällungsmittelüberschuß (15 mMol Natriumsalz) gearbeitet wurde. Die eingesetzte Spurenmenge wurde innerhalb jeder Reihe im Bereich von 100  $\mu\text{g}$  bis 200 mg variiert. Je nach Konzentration wurden Zentrifugat oder Niederschlag analysiert.

Sofern eine *adsorptive* Absättigung der Niederschläge beobachtet wurde, ist die unter unseren Versuchsbedingungen adsorbierbare Spurenmenge in den Tabellen mit angegeben<sup>1</sup>. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Zahlenangaben in den Tabellen nur im Zusammenhang mit unseren Versuchsbedingungen Gültigkeit haben; sie liefern aber eine Vergleichsmöglichkeit für das individuelle Verhalten der einzelnen Spuren. Dasselbe gilt wohl auch im Hinblick auf stark wechselnde Spurenkonzentrationen, obgleich wir in einigen, speziell untersuchten Fällen gefunden haben, daß auch bei einer 1–2 Größenordnungen geringeren Konzentration, als hier angewandt, eine entscheidende Änderung des Sorptionsgrades nicht eintritt.

### Zusammenstellung der Versuchsergebnisse

#### 1. Silberchlorid

Unter den mitgeteilten Versuchsbedingungen bleiben folgende Spurenelemente über den gesamten Verlauf der Fällung von  $\text{AgCl}$  zu mehr als 95% in Lösung:

$\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ .

In der Tab. 1 sind die von  $\text{AgCl}$  mitgerissenen Kationen zusammengestellt.

Zusätzlich zu den in den Tabellen wiedergegebenen Elementen wird auch  $\text{Au}^{3+}$  von  $\text{AgCl}$  mitgerissen. Wegen der Schwierigkeit, brauchbare halogenidfreie  $\text{Au(III)}$ -Lösungen herzustellen, wurde hier nur die Versuchsreihe Ia mit  $\text{H[AuCl}_4]$  durchgeführt. Abb. 2 zeigt den Sorptionsverlauf, der vermuten läßt, daß die Bildung des  $\text{AuCl}_4^-$ -Anions in Konkurrenz zur Adsorption des  $\text{Au}^{3+}$ -Kations steht. Starke Adsorption findet man nur in unmittelbarer Umgebung des Äquivalenzpunktes. Bemerkenswert ist dabei, daß die im Äquivalenzpunkt zunächst adsorbierten Gold(III)-Ionen bei Silberüberschuß in die nun praktisch halogenidfreie Lösung zurückkehren.

<sup>1</sup> Zu den Schwierigkeiten bei der Deutung von Nebenreaktionen s. die nachfolgende Diskussion.

Tabelle 1

| Sorbiertes Element | Versuchsreihe I                                             |     |     |    |     |     |     |      |    |    |    | Versuchsreihe II                                     | Versuchsreihe III                            |
|--------------------|-------------------------------------------------------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|------|----|----|----|------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Me                 | Fällungsmittelzusatz (mMol NaCl/10 mMol AgNO <sub>3</sub> ) |     |     |    |     |     |     |      |    |    |    | Nach Ag <sup>+</sup> -Zusatz wieder in Lösung (% Me) | Adsorptionskapazität (mg Me an 10 mMol AgCl) |
|                    | 1                                                           | 3   | 5   | 7  | 9   | 9,5 | 10  | 10,5 | 11 | 13 | 15 |                                                      |                                              |
|                    | (% Me nach AgCl-Fällung in Lösung)                          |     |     |    |     |     |     |      |    |    |    |                                                      |                                              |
| Pb <sup>2+</sup>   | 99                                                          | 98  | 98  | 97 | 99  | 99  | 100 | 73   | 52 | 22 | 13 | 99                                                   | etwa 10                                      |
| Cd <sup>2+</sup>   | 99                                                          | 99  | 97  | 95 | 93  | 93  | 92  | 87   | 71 | 45 | 36 | 94                                                   | etwa 5                                       |
| Pd <sup>2+</sup>   | 96                                                          | 87  | 83  | 72 | 69  | 73  | 3   | 4    | 8  | 15 | 21 | 70                                                   | etwa 10                                      |
| Hg <sup>2+</sup>   | 100                                                         | 100 | 99  | 99 | 85  | 59  | 4   | 5    | 6  | 7  | 9  | 98                                                   | etwa 10                                      |
| Tl <sup>+</sup>    | 99                                                          | 100 | 100 | 97 | 100 | 99  | 98  | 45   | 40 | 23 | 16 | 90                                                   | etwa 2,5                                     |
| Tl <sup>3+</sup>   | 100                                                         | 97  | 85  | 86 | 72  | 73  | 22  | 4    | 4  | 2  | 2  | 75                                                   | etwa 2,5                                     |
| Bi <sup>3+</sup>   | 100                                                         | 100 | 94  | 88 | 84  | 77  | 80  | 52   | 30 | 7  | 4  | 88                                                   | etwa 2,3                                     |

Tabelle 2

| Sorbiertes Element | Versuchsreihe I                                             |    |    |    |    |     |    |                 |    |    |     | Versuchsreihe II                                     | Versuchsreihe III                            |
|--------------------|-------------------------------------------------------------|----|----|----|----|-----|----|-----------------|----|----|-----|------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Me                 | Fällungsmittelzusatz (mMol NaBr/10 mMol AgNO <sub>3</sub> ) |    |    |    |    |     |    |                 |    |    |     | Nach Ag <sup>+</sup> -Zusatz wieder in Lösung (% Me) | Adsorptionskapazität (mg Me an 10 mMol AgBr) |
|                    | 1                                                           | 3  | 5  | 7  | 9  | 9,5 | 10 | 10,5            | 11 | 13 | 15  |                                                      |                                              |
|                    | (% Me nach AgBr-Fällung in Lösung)                          |    |    |    |    |     |    |                 |    |    |     |                                                      |                                              |
| Pb <sup>2+</sup>   | 98                                                          | 86 | 78 | 74 | 55 | 53  | 49 | 77 <sup>a</sup> | 29 | 3  | < 1 | 40                                                   | etwa 25                                      |
| Cd <sup>2+</sup>   | 98                                                          | 96 | 97 | 98 | 92 | 87  | 94 | 92              | 88 | 80 | 75  | <sup>a</sup>                                         | <sup>a</sup>                                 |
| Pd <sup>2+</sup>   | 98                                                          | 94 | 83 | 72 | 66 | 59  | 58 | 1               | 3  | 6  | 11  | 55                                                   | etwa 16                                      |
| Hg <sup>2+</sup>   | 100                                                         | 94 | 89 | 80 | 76 | 67  | 4  | 19              | 22 | 63 | 81  | 98                                                   | <sup>b</sup>                                 |
| Tl <sup>+</sup>    | 99                                                          | 99 | 94 | 98 | 97 | 96  | 96 | 15              | 20 | 34 | 38  | 90                                                   | <sup>c</sup>                                 |
| Tl <sup>3+</sup>   | 98                                                          | 99 | 92 | 91 | 82 | 80  | 79 | 12              | 22 | 35 | 46  | 85                                                   | <sup>b</sup>                                 |
| Bi <sup>3+</sup>   | 99                                                          | 95 | 84 | 78 | 69 | 61  | 65 | 2               | 2  | 1  | < 1 | 50                                                   | etwa 12                                      |

<sup>a</sup> Der in der Nähe des Äquivalenzpunktes gefundene ungewöhnliche Verlauf der Sorption ist reproduzierbar. Setzt man Pb<sup>2+</sup> erst nach der AgBr-Fällung zu, so bleibt die „Spitze“ aus.

<sup>b</sup> Wegen der starken Komplexbildung des Spurenelements mit überschüssigem Bromid in Konkurrenz zur Adsorption ist eine Angabe über die Sorptionskapazität nicht möglich. (Siehe auch [8].)

<sup>c</sup> Adsorption von Tl<sup>+</sup> und Ausfällung von TlBr gehen stetig ineinander über.

<sup>d</sup> Wegen der relativ geringen Adsorption nicht untersucht.

## 2. Silberbromid

Folgende Ionen bleiben über den gesamten Verlauf der AgBr-Fällung zu mehr als 95% in Lösung:

Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>.

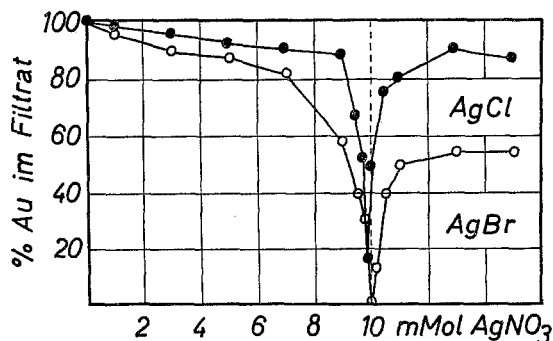


Abb. 2. Sorption von Au<sup>3+</sup> im Verlauf der Fällung von AgCl bzw. AgBr. (Fällung von 10 mMol Cl<sup>-</sup> bzw. Br<sup>-</sup> mit AgNO<sub>3</sub> nach Versuchsreihe Ia)

Tab. 2 enthält Angaben über die von AgBr mitgerissenen Kationen. Die in nur geringem Umfang (maximaler Sorptionsgrad < 10%) sorbierten Ionen Cr<sup>3+</sup> und Sn<sup>4+</sup> sind nicht mit aufgenommenen. Für Au<sup>3+</sup> gilt sinngemäß das bei der AgCl-Fällung Gesagte; Abb. 2 zeigt den Sorptionsverlauf von Gold an AgBr (Versuchsreihe Ia).

## 3. Silberjodid

Über den gesamten Verlauf der AgJ-Fällung bleiben folgende Ionen zu mehr als 95% in Lösung:

Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>. Die von AgJ mitgerissenen Kationen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Cr<sup>3+</sup>, Rh<sup>3+</sup> und Sn<sup>4+</sup>, die zu maximal 10% mitgerissen werden, sind nicht mit aufgeführt.

In der Tabelle fehlen weiterhin Angaben über die Adsorptionskapazität: Wegen der Bildung anionischer Jodokomplexe in Konkurrenz zur Adsorp-

Tabelle 3

| Sorbiertes<br>Element Me          | Versuchsreihe I                                            |     |     |     |     |     |     |      |     |     |                  | Versuchsreihe II<br>Nach Ag <sup>+</sup> -Zusatz<br>wieder in Lösung<br>( <sup>o</sup> / <sub>o</sub> Me) |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                   | Fällungsmittelzusatz (mMol NaJ/10 mMol AgNO <sub>3</sub> ) |     |     |     |     |     |     |      |     |     |                  |                                                                                                           |
|                                   | 1                                                          | 3   | 5   | 7   | 9   | 9,5 | 10  | 10,5 | 11  | 13  | 15               |                                                                                                           |
|                                   | (°/o Me nach AgJ-Fällung in Lösung)                        |     |     |     |     |     |     |      |     |     |                  |                                                                                                           |
| Pb <sup>2+</sup>                  | 100                                                        | 99  | 99  | 98  | 94  | 95  | 95  | 52   | 21  | 4   | 4                | 85                                                                                                        |
| Cd <sup>2+</sup>                  | 100                                                        | 100 | 100 | 100 | 100 | 95  | 95  | 88   | 89  | 95  | 97               | <sup>a</sup>                                                                                              |
| Pd <sup>2+</sup>                  | 100                                                        | 99  | 100 | 91  | 92  | 87  | 85  | 2    | 2   | 19  | 47               | 95                                                                                                        |
| Hg <sup>2+</sup>                  | 100                                                        | 100 | 100 | 99  | 98  | 92  | < 1 | 9    | 17  | 64  | 83               | 100                                                                                                       |
| Cu <sup>2+</sup>                  | 100                                                        | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 65   | 20  | 3   | < 1 <sup>b</sup> | 100 <sup>b</sup>                                                                                          |
| Tl <sup>+</sup> /Tl <sup>3+</sup> | 100                                                        | 100 | 100 | 100 | 99  | 98  | 99  | < 1  | < 1 | < 1 | < 1              | 97 <sup>b</sup>                                                                                           |
| Bi <sup>3+</sup>                  | 96                                                         | 95  | 96  | 98  | 96  | 96  | 94  | 12   | 22  | 58  | 77               | 100                                                                                                       |
| Th <sup>4+</sup>                  | 100                                                        | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 93   | 90  | 89  | 88               | <sup>a</sup>                                                                                              |

<sup>a</sup> Wegen der geringen Sorption nicht näher untersucht.<sup>b</sup> Kupfer wurde als Cu<sup>2+</sup> eingesetzt; es wird vermutlich als Cu<sup>+</sup> sorbiert. Entsprechendes gilt für Tl<sup>3+</sup>.

Tabelle 4

| Sorbiertes<br>Element<br>Me       | Versuchsreihe I                                              |     |     |     |     |     |     |      |     |     |                  | Versuchs-<br>reihe II                                | Versuchs-<br>reihe III                                   |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
|                                   | Fällungsmittelzusatz (mMol NaSCN/10 mMol AgNO <sub>3</sub> ) |     |     |     |     |     |     |      |     |     |                  | Nach Ag <sup>+</sup> -<br>Zusatz wieder<br>in Lösung | Adsorptions-<br>kapazität (mg<br>Me an 10 mMol<br>AgSCN) |
|                                   | 1                                                            | 3   | 5   | 7   | 9   | 9,5 | 10  | 10,5 | 11  | 13  | 15               | (% Me)                                               |                                                          |
|                                   | (°/o Me nach AgSCN-Fällung in Lösung)                        |     |     |     |     |     |     |      |     |     |                  |                                                      |                                                          |
| Pb <sup>2+</sup>                  | 100                                                          | 99  | 100 | 98  | 97  | 96  | 97  | 93   | 87  | 80  | 75               | 93                                                   | etwa 3                                                   |
| Cd <sup>2+</sup>                  | 100                                                          | 100 | 100 | 98  | 97  | 96  | 93  | 72   | 67  | 63  | 62               | 100                                                  | etwa 1                                                   |
| Pd <sup>2+</sup>                  | < 1                                                          | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1  | < 1 | < 1 | < 1 <sup>a</sup> | < 1                                                  | <sup>a</sup>                                             |
| Hg <sup>2+</sup>                  | 92                                                           | 77  | 59  | 38  | 16  | 4   | < 1 | 29   | 31  | 47  | 56               | < 1                                                  | <sup>b</sup>                                             |
| Ni <sup>2+</sup>                  | 100                                                          | 100 | 99  | 100 | 95  | 95  | 89  | 62   | 58  | 56  | 58               | 95                                                   | etwa 5                                                   |
| Co <sup>2+</sup>                  | 99                                                           | 98  | 99  | 98  | 99  | 95  | 95  | 77   | 71  | 68  | 75               | 99                                                   | etwa 1                                                   |
| Cu <sup>2+</sup>                  | 100                                                          | 100 | 100 | 98  | 94  | 93  | 90  | 25   | 20  | 17  | 21 <sup>c</sup>  | 90                                                   | etwa 2 <sup>c</sup>                                      |
| Tl <sup>+</sup> /Tl <sup>3+</sup> | 98                                                           | 97  | 97  | 96  | 87  | 86  | 49  | 44   | 41  | 40  | 39 <sup>c</sup>  | 80                                                   | <sup>d</sup>                                             |
| Bi <sup>3+</sup>                  | 100                                                          | 100 | 100 | 98  | 96  | 88  | 89  | 82   | 82  | 74  | 72               | 98                                                   | etwa 3                                                   |
| Fe <sup>3+</sup>                  | 100                                                          | 100 | 100 | 100 | 99  | 96  | 85  | 72   | 73  | 74  | 75               | 96                                                   | etwa 1                                                   |
| In <sup>3+</sup>                  | 100                                                          | 98  | 97  | 97  | 95  | 94  | 88  | 47   | 41  | 44  | 51               | 95                                                   | <sup>b</sup>                                             |
| Th <sup>4+</sup>                  | 100                                                          | 100 | 99  | 100 | 100 | 99  | 100 | 93   | 90  | 89  | 88               | 99                                                   | <sup>e</sup>                                             |

<sup>a</sup> Über die Besonderheiten bei der Sorption von Pd<sup>2+</sup> an schwerlöslichen Silberniederschlägen s. [9].<sup>b</sup> Wegen der Komplexbildung mit überschüssigem Thiocyanat in Konkurrenz zur Adsorption der Kationen ist eine Angabe über die Adsorptionskapazität nicht möglich. Zu Hg<sup>2+</sup> s. auch Diskussion.<sup>c</sup> Kupfer wurde als Cu<sup>2+</sup> eingesetzt; es wird vermutlich als Cu<sup>+</sup> sorbiert. Entsprechendes gilt für Tl<sup>3+</sup>.<sup>d</sup> Adsorption von Tl<sup>+</sup> und Ausfällung von TlSCN gehen stetig ineinander über.<sup>e</sup> Wegen der geringen Sorption nicht näher untersucht.

tion der Kationen lassen sich für Cd<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> und Bi<sup>3+</sup> keine Angaben machen. Bei Pb<sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup> und Cu<sup>+</sup> gehen Adsorption der Spuren sowie Fällung ihrer schwerlöslichen Jodide unter den Bedingungen der Versuchsreihe III stetig ineinander über. Näheres siehe die folgende Diskussion.

#### 4. Silberthiocyanat

Über den gesamten Verlauf der AgSCN-Fällung bleiben folgende Kationen zu mehr als 95% in Lösung:

Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>.

Eine geringe, aber wenig reproduzierbare Sorption wurde bei Cr<sup>3+</sup>, Rh<sup>3+</sup> und Sn<sup>4+</sup> gefunden. In Tab. 4 sind die übrigen von AgSCN mitgerissenen Spurenelemente zusammengestellt. Wegen der relativ schwachen Sorption der meisten der aufgeführten Kationen wird eine Sättigung der Oberfläche des AgSCN-Niederschlages nur in wenigen Fällen erreicht. Die Angaben über die Sorptionskapazität liefern daher nur einen groben Anhalt.

#### 5. Silbercyanid

Unter den mitgeteilten Versuchsbedingungen bleiben folgende Kationen zu mehr als 95% in Lösung:

Tl<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Th<sup>4+</sup>.

Zu mehr als 90% bleiben Cd<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup> in Lösung. Nach unseren Untersuchungen werden die Ionen Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Tl<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> und Sn<sup>4+</sup> in unterschiedlichem Ausmaß von AgCN mitgerissen. Bei den Versuchen ergaben sich jedoch einige Schwierigkeiten: So wurden für Ga, In, Tl und Sn stark schwankende Ergebnisse erhalten, besonders bei den Proben mit Cyanidüberschuß. Bei der Zugabe von NaCN als Fällungsmittel entstehen starke örtliche pH-Schwankungen, so daß die oben genannten hydrolyseempfindlichen Ionen als Hydroxide leicht ausfallen können. Einmal gebildet, lösen sie sich in der schwach salpetersauren Lösung nur langsam wieder auf. Möglicherweise werden diese Hydroxide in kolloidaler Form vom Niederschlag okkludiert. Aus diesem Grunde kann der von AgCN mitgerissene Anteil nur ungenau angegeben werden. In der Versuchsreihe I werden bei Cyanidüberschuß Ga<sup>3+</sup> und Sn<sup>4+</sup> zu etwa 10%, Tl<sup>3+</sup> zu etwa 20% und In<sup>3+</sup> zu annähernd 70% sorbiert. Gut reproduzierbare Werte wurden lediglich bei den Sorptionsversuchen mit Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> und Pd<sup>2+</sup> erhalten. Tab.5 enthält die Meßergebnisse. Da diese Ionen nicht aufgrund ladungsbedingter Adsorption vom Niederschlag gebunden werden (s. Diskussion), wurden Versuche zur Ermittlung der Sorptionskapazität nicht durchgeführt.

#### 6. Silberjodat

Im Hinblick auf die Sorption von Spurenelementen nimmt Silberjodat unter den in dieser Arbeit behandelten schwerlöslichen Silberverbindungen eine Sonderstellung ein: Bei der Fällung von AgJO<sub>3</sub> werden mit wenigen Ausnahmen alle untersuchten Spurenelemente vom Niederschlag mitgerissen. Auffällig ist weiterhin, daß die Sorption in keinem Fall in nennenswertem Umfang reversibel ist. Von den

eingesetzten Kationen bleiben lediglich Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> zu mehr als 95% in Lösung.

Ladungsbedingte Adsorption scheidet nach den Versuchsergebnissen als Erklärung für das beobachtete Verhalten der Elemente aus. Die bei Adsorptionsvorgängen zu beobachtende Absättigung der Oberfläche eines Niederschlags (Verlauf entsprechend einer Langmuir-Isotherme) wurde hier in keinem Fall gefunden. Tab.6 enthält die Sorptionswerte der von AgJO<sub>3</sub> mitgerissenen Kationen.

#### 7. Silberbromat

Silberbromat sorbiert im Gegensatz zu den bisher behandelten Silberniederschlägen, besonders zu Silberjodat, nur sehr wenige Ionen. Die Mehrzahl der untersuchten Spurenelemente bleibt bei der AgBrO<sub>3</sub>-Fällung zu mehr als 95% in Lösung:

Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Tl<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>.

In geringem Umfang werden Hg<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup> und Th<sup>4+</sup>, in starkem Maße wird lediglich Pb<sup>2+</sup> von AgBrO<sub>3</sub> mitgerissen. Über den gesamten Verlauf der Fällung nimmt die Sorption dieser Ionen stetig zu, wobei der in der Versuchsreihe I maximal gemessene Sorptionsgrad bei Hg<sup>2+</sup> 15%, bei Bi<sup>3+</sup> 25%, bei Th<sup>4+</sup> 10% und bei Pb<sup>2+</sup> 75% beträgt.

#### Diskussion

Als Ergebnis der vorliegenden Arbeit zeigt sich, daß die Auswahl und der mitgerissene Anteil von Spurenelementen bei den einzelnen Silberniederschlägen sehr verschieden sein können, wobei das unterschiedliche Sorptionsverhalten der Spurenelemente den Schluß nahelegt, daß mehrere Mechanismen für die Sorption verantwortlich sein können. Es ist interessant, die Ergebnisse dieser Arbeit mit den bekannten Mitfällungsgesetzen zu vergleichen.

Tabelle 5

| Sorbirtes<br>Element Me | Versuchsreihe I                                             |     |     |     |     |     |     |      |    |    |                 | Versuchsreihe II<br>Nach Ag <sup>+</sup> -Zusatz<br>wieder in Lösung<br>(% Me) |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|----|----|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------|
|                         | Fällungsmittelzusatz (mMol NaCN/10 mMol AgNO <sub>3</sub> ) |     |     |     |     |     |     |      |    |    |                 |                                                                                |
|                         | 1                                                           | 3   | 5   | 7   | 9   | 9,5 | 10  | 10,5 | 11 | 13 | 15              |                                                                                |
|                         | ( % Me nach AgCN-Fällung in Lösung)                         |     |     |     |     |     |     |      |    |    |                 |                                                                                |
| Pd <sup>2+</sup>        | < 1                                                         | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | 3    | 5  | 11 | 28 <sup>a</sup> | < 1 <sup>a</sup>                                                               |
| Co <sup>2+</sup>        | 99                                                          | 97  | 97  | 92  | 91  | 91  | 90  | 90   | 85 | 75 | 63 <sup>b</sup> | 90                                                                             |
| Cu <sup>2+</sup>        | 98                                                          | 96  | 97  | 87  | 83  | 79  | 79  | 74   | 74 | 63 | 43 <sup>c</sup> | 80                                                                             |

<sup>a</sup> Über den hier vorliegenden besonderen Sorptionsmechanismus für Pd<sup>2+</sup> s. [9].

<sup>b</sup> Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen findet man bei der Versuchsanordnung Ia bei Silberüberschuß eine vollständige Sorption des Kobalts, vermutlich als [Co(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>.

<sup>c</sup> Über die Wertigkeit des sorbierten Kupfers läßt sich wie bei AgJ und AgSCN keine sichere Aussage machen; vermutlich liegt es auch hier einwertig vor.

Tabelle 6

| Sorbiertes<br>Element Me      | Versuchsreihe I                                                                  |     |     |     |     |     |    |      |     |     |     | Versuchsreihe II<br>Nach Ag <sup>+</sup> -Zusatz<br>wieder in Lösung<br>( <sup>o</sup> / <sub>o</sub> Me) |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|----|------|-----|-----|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                               | Fällungsmittelzusatz (mMol NaJO <sub>3</sub> /10 mMol AgNO <sub>3</sub> )        |     |     |     |     |     |    |      |     |     |     |                                                                                                           |
|                               | 1<br>( <sup>o</sup> / <sub>o</sub> Me nach AgJO <sub>3</sub> -Fällung in Lösung) | 3   | 5   | 7   | 9   | 9,5 | 10 | 10,5 | 11  | 13  | 15  |                                                                                                           |
| Pb <sup>2+</sup>              | 100                                                                              | 99  | 94  | 88  | 58  | 64  | 31 | 6    | < 1 | < 1 | < 1 | 13                                                                                                        |
| Cd <sup>2+</sup>              | 100                                                                              | 100 | 100 | 97  | 93  | 67  | 53 | 40   | 34  | 28  | 16  | 25                                                                                                        |
| Pd <sup>2+</sup>              | 98                                                                               | 95  | 95  | 76  | 64  | 55  | 17 | 2    | < 1 | < 1 | < 1 | < 1                                                                                                       |
| Hg <sup>2+</sup>              | 97                                                                               | 91  | 90  | 58  | 36  | 6   | 1  | 2    | 2   | 3   | 4   | 12                                                                                                        |
| Cu <sup>2+</sup>              | 100                                                                              | 99  | 99  | 95  | 94  | 92  | 87 | 86   | 79  | 78  | 71  | 75                                                                                                        |
| UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | 95                                                                               | 88  | 86  | 77  | 69  | 51  | 68 | 50   | 26  | 14  | 20  | 20                                                                                                        |
| Tl <sup>+</sup>               | 89                                                                               | 90  | 94  | 91  | 92  | 92  | 93 | 85   | 66  | 62  | 54  | 75                                                                                                        |
| Tl <sup>3+</sup>              | 93                                                                               | 88  | 81  | 73  | 40  | 22  | 16 | 11   | 9   | 7   | 6   | 15                                                                                                        |
| Bi <sup>3+</sup>              | 100                                                                              | 87  | 78  | 66  | 37  | 19  | 10 | < 1  | < 1 | < 1 | < 1 | 17                                                                                                        |
| Fe <sup>3+</sup>              | 100                                                                              | 100 | 96  | 100 | 91  | 69  | 42 | 4    | 3   | 3   | 3   | 20                                                                                                        |
| Ga <sup>3+</sup>              | 100                                                                              | 100 | 100 | 100 | 87  | 80  | 73 | 68   | 42  | 18  | 21  | 38                                                                                                        |
| In <sup>3+</sup>              | 100                                                                              | 100 | 95  | 100 | 70  | 70  | 39 | 19   | 5   | < 1 | < 1 | 15                                                                                                        |
| La <sup>3+</sup>              | 100                                                                              | 100 | 96  | 94  | 88  | 81  | 60 | 47   | 31  | 14  | 5   | 16                                                                                                        |
| Ce <sup>3+</sup>              | 100                                                                              | 100 | 88  | 90  | 87  | 82  | 59 | 48   | 19  | 6   | 9   | 12                                                                                                        |
| Ce <sup>4+</sup>              | 100                                                                              | 93  | 100 | 97  | 86  | 82  | 54 | 37   | 19  | 8   | 4   | 4                                                                                                         |
| Cr <sup>3+</sup>              | 100                                                                              | 100 | 100 | 100 | 100 | 93  | 62 | 28   | 11  | 1   | 5   | 8                                                                                                         |
| Th <sup>4+</sup>              | 100                                                                              | 100 | 97  | 86  | 62  | 48  | 14 | 13   | 9   | 10  | 9   | 20                                                                                                        |
| Sn <sup>4+</sup>              | 100                                                                              | 100 | 98  | 91  | 73  | 69  | 31 | < 2  | < 2 | < 2 | < 2 | < 1                                                                                                       |

Tatsächlich paßt die an den Silberhalogeniden gefundene Sorption von Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Tl<sup>3+</sup> und Bi<sup>3+</sup> sowie zusätzlich zu diesen die von Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> und Th<sup>4+</sup> an AgSCN bis auf wenige Ausnahmen weitgehend in das von Hahn entwickelte Modell der ladungsbedingten Adsorption: die genannten Spuren-Kationen werden dann vom Niederschlag adsorptiv gebunden, wenn dieser durch überschüssige Halogenid- bzw. Thiocyanationen *negativ* aufgeladen ist.

Der Sorptionsgrad, über den die Hahnschen Regeln keine Aussagen machen, wird im allgemeinen mit steigender überschüssiger Halogenid- bzw. Thiocyanatkonzentration größer, sofern das Spuren-Kation nicht durch Nebenreaktionen in einen anionischen Komplex genügender Stabilität überführt wird.

Daß AgCl, AgBr, AgJ und AgSCN tatsächlich eine Oberflächenladung tragen, deren Vorzeichen vom jeweils überschüssigen Reaktionspartner bestimmt wird, ist seit den klassischen Versuchen von Lottermoser bekannt. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, den experimentellen Nachweis für Ladung und Ladungsrichtung zu führen [3]. Ausgehend von einer Diskussionsbemerkung von E. Wicke, Münster, haben wir die Aufladung der oben genannten Niederschläge auch unter unseren standardisierten Versuchsbedingungen durch einfache Flotationsversuche nachweisen können. Es zeigt sich nämlich, daß die Niederschläge AgCl, AgBr, AgJ, AgSCN und in neutraler Lösung auch AgCN, sofern sie durch überschüssige Ag<sup>+</sup>-Ionen positiv aufgeladen sind, ent-

gegen der Schwerkraft von dem anionischen Schaum geeigneter Alkylbenzolsulfonate getragen werden. Bei Umladung der Niederschläge sinken die Teilchen augenblicklich zu Boden. Durch überschüssiges Halogenid negativ aufgeladene Niederschläge lassen sich mit Hilfe des kationischen Schaums der Invertseife „Zephrol“ (Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid) flotieren, während positiv geladene zu Boden sinken.

Der Sorptionsvorgang für die untersuchten Spurenelemente ist an den Silberhalogeniden und Silberthiocyanat bei Änderung der Ladungsrichtung weitgehend reversibel. So können die zunächst adsorbierten Spurenkationen durch Zusatz überschüssigen Silbers wieder desorbiert werden. Allerdings ergeben sich bei den verschiedenen Silberniederschlägen Unterschiede im Grad der Reversibilität. Der desorbierte Anteil ist eigenartigerweise bei AgCl, AgJ und AgSCN im allgemeinen größer als bei AgBr. Außerdem ist in der Regel nur der Teil der sorbierten Spurenmenge reversibel ablösbar, der erst im Äquivalenzpunkt in meist scharfer Reaktion mitgerissen wird.

Die geladenen Niederschläge besitzen nur eine begrenzte aktive Oberfläche, so daß ein Spurenelement nicht in beliebigem Umfang von einer bestimmten Niederschlagsmenge adsorptiv gebunden werden kann. Ließ sich die Adsorptionskapazität von AgCl für die Mehrzahl der hier untersuchten Spuren bestimmen, so war dies bei entsprechenden Versuchen mit AgBr und AgJ nur in wenigen Fällen möglich, da meist gleichzeitig Nebenreaktionen ablaufen (Aus-

fällung bzw. Komplexbildung der Spurenkationen mit überschüssigem Bromid oder Jodid). Die Adsorptionskapazität von AgSCN ist vergleichsweise nur gering. Auffällig ist, daß die maximal adsorbierbaren Mengen der Spurenelemente nicht äquivalent sind, auch nicht bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Ionenwertigkeiten: Trotz nahezu gleicher Atomgewichte von Pb, Hg, Tl und Bi ist die Adsorptionskapazität von AgCl für diese Elemente ohne erkennbare Gesetzmäßigkeit unterschiedlich. Ebenso bemerkenswert ist die Tatsache, daß der Wert der Adsorptionskapazität kein Maß für die Stärke darstellt, mit der die einzelnen Spurenelemente von AgCl festgehalten werden [8].

Schwierigkeiten bei der Deutung des Sorptionsmechanismus treten in den Fällen auf, in denen ein Spurenelement mit dem Fällungsmittel, etwa Halogenid, selbst eine schwerlösliche Verbindung bildet, deren Löslichkeitsprodukt der Rechnung nach unter den Versuchsbedingungen überschritten wird. Allein aus der Reversibilität der Sorptionsreaktion darf man noch nicht den Schluß ziehen, das Spurenelement werde aufgrund ladungsbedingter Adsorption vom Niederschlag festgehalten. Es wäre nämlich denkbar, daß bei Halogenidüberschuß die Spurenverbindung neben Silberhalogenid zwar ausfällt, sich aber bei nachträglicher Zugabe von überschüssigem Silber wieder auflöst, weil die Silberverbindung schwerer löslich ist. Dies gilt z. B. schon für TlCl und BiOCl bei wenig erhöhter Spurenkonzentration. Eine Entscheidung über den Sorptionsmechanismus läßt sich in solchen Fällen häufig jedoch mit Hilfe der Versuchsreihe III (Bestimmung der Adsorptionskapazität) treffen: Sofern man nämlich bei einer reversiblen Sorptionsreaktion eine Absättigung des Niederschlags messen kann (Verlauf entsprechend einer Langmuir-Isotherme), liegt Adsorption vor.

Wir sind der Ansicht, daß immer dann mit Adsorption als Ursache zu rechnen ist, wenn ein Ion in reversibler Reaktion von einem geladenen Niederschlag mitgerissen wird, ohne Rücksicht auf das Löslichkeitsprodukt. Während ein Spurenelement bei beliebig kleiner Konzentration bereits adsorbiert wird, setzt eine Eigenfällung erst ein, wenn das Löslichkeitsprodukt überschritten wird. Die Eigenfällung eines Spurenelementes beginnt wegen des vorher ablaufenden Adsorptionsvorgangs aber erst bei einer höheren Spurenkonzentration, als man aus dem Löslichkeitsprodukt der Rechnung nach erwarten sollte.

Die bis hierher diskutierten Ergebnisse über die Sorption an AgCl, AgBr, AgJ und AgSCN lassen sich

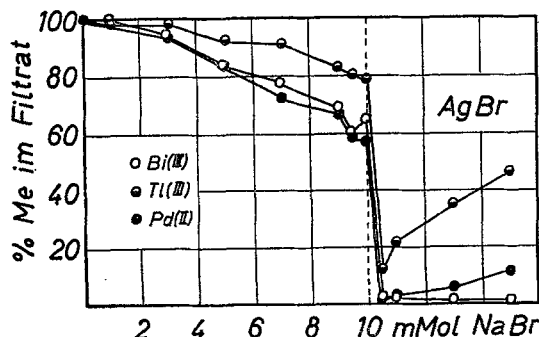


Abb. 3. Sorption von  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Tl}^{3+}$  im Verlauf der Fällung von AgBr. (Fällung von 10 mMol  $\text{Ag}^+$  mit NaBr nach Versuchsreihe I)

gut anhand des Modells der ladungsbedingten Adsorption verstehen. Allerdings reicht diese Vorstellung nicht ohne weiteres zum vollständigen Verständnis aller an diesen Niederschlägen gefundenen Sorptionseffekte aus. So liefert die Theorie zunächst keine befriedigende Erklärung für die häufig zu beobachtende Sorption von Spuren-Kationen auch von positiv geladenen Niederschlägen. Besonders ausgeprägt findet man dies bei Silberbromid. Von diesem Niederschlag werden etwa  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$  zu 20–50% schon vor Erreichen des Äquivalenzpunktes der Fällung von Silber mit Bromid mitgerissen (Abb. 3).

Dieser Anteil der Spurenelemente bleibt bei Umladung des Niederschlags irreversibel gebunden. Allerdings findet man diese Art der Sorption nur dann, wenn das Spurenelement schon bei der Fällung des Silbers zugegeben ist; setzt man unter sonst gleichen Bedingungen das Spurenelement einem „vorgefertigten“ Niederschlag zu, so beobachtet man vor Erreichen des Äquivalenzpunktes keine Sorption. Durch Fällung bei erhöhter Temperatur [10] sowie durch längeres Schütteln der Suspension nimmt der Anteil ebenfalls ab.

Zur Erklärung dieses Effektes könnte man diskutieren, daß ein Spurenelement nicht allein adsorbiert, sondern auch in das Silberhalogenid-Gitter eingebaut werde, also Mischkristalle bilde. Unter den Voraussetzungen unserer Fällungsbedingungen sollte man aber erwarten, daß dann das von Doerner u. Hoskins abgeleitete „logarithmische Verteilungsgesetz“ [1] befolgt werde<sup>2</sup>:

$$\log \frac{C_S (\text{gesamt})}{C_S (\text{Lösung})} = \lambda \cdot \log \frac{C_M (\text{gesamt})}{C_M (\text{Lösung})}$$

<sup>2</sup> Die Voraussetzungen für die Gültigkeit des Nernstschen „homogenen Verteilungsgesetzes“ sind hier nur wenig, die für das „logarithmische Verteilungsgesetz“ immerhin angenähert erfüllt.



$C_{S(\text{gesamt})}$  = Gesamtkonzentration des Spurenelements;  
 $C_{S(\text{Lösung})}$  = Konzentration des Spurenelements in Lösung;  
 $C_{M(\text{gesamt})}$  = Gesamtkonzentration der Matrix;  
 $C_{M(\text{Lösung})}$  = Konzentration der Matrix in Lösung;  
 $\lambda$  = „logarithmischer Verteilungskoeffizient“.

Tatsächlich zeigen aber entsprechende Rechnungen, daß der Verteilungskoeffizient nicht, wie gefordert, konstant ist, sondern meist zunächst größer und in der Nähe des Äquivalenzpunktes wieder kleiner wird.

Gegen die Annahme eines Gittereinbaus spricht auch die Beobachtung, daß aus der Vielzahl der untersuchten Spuren immer nur solche Kationen von positiv geladenen Silberhalogeniden mitgerissen werden, die bei der anschließenden Umladung des Niederschlages im Äquivalenzpunkt in scharfer Reaktion auch adsorbiert werden. Nach unserer Ansicht liegt die Ursache für die Sorption von Spurenkationen an positiv geladenen Silberhalogeniden in den von uns gewählten Versuchsbedingungen begründet: Bei Zugabe des Fällungsmittels entstehen starke örtliche Konzentrationsunterschiede und somit auch kurzfristig negativ geladene Silberhalogenidpartikel, die zur Adsorption der Spurenkationen fähig sind. Wegen des weiteren schnellen Wachstums der Partikel können die adsorbierten Spuren okkludiert werden, ohne daß echte Mischkristalle gebildet werden. Diese Annahme erklärt jedoch noch nicht die an „positiv“ geladenem AgBr durchweg stärker ausgeprägte Sorption im Vergleich zu AgCl, AgJ und AgSCN. Sie erklärt ferner nicht, warum nur einige, nicht alle adsorbierbaren Spurenelemente schon vor dem Äquivalenzpunkt mitgerissen werden.

Bemerkenswert ist die Stellung der von den Silberhalogeniden adsorbierten Spurenelemente im Periodensystem. Bis auf Pd und Cd, die neben Silber in der 5. Periode stehen, findet man Au, Hg, Tl, Pb und Bi nebeneinander in der 6. Periode. Besonders auffällig bei dieser Auswahl ist, daß alle diese Elemente nicht nur gut adsorbiert, sondern auch schon unter stöchiometrischen Bedingungen als Halogenverbindungen, besonders als Jodokomplexe, von Äthern, Estern, Ketonen bzw. höheren Aminen sehr gut extrahiert werden. Als weiteres als Jodid extrahierbares Element fehlt in dieser Reihe der adsorbierbaren Ionen nur das  $\text{In}^{3+}$ , das allerdings schon weniger gut als die oben genannten Elemente extrahiert wird [11]. Wir haben in diesem Zusammenhang das Sorptionsverhalten von Indium genau geprüft, konnten aber eine meßbare Sorption weder an AgCl noch an AgBr und AgJ feststellen.

Die Parallele zwischen Adsorption und Extraktion gilt sinngemäß auch für die von Silberthiocyanat

mitgerissenen Kationen. Zwar sind diese weiter über das Periodensystem verstreut, doch werden viele der als Thiocyanatverbindungen gut extrahierbaren Spuren auch relativ gut adsorbiert. Eine Ausnahme machen lediglich  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Tl}^{+}$ , die adsorbiert, aber schlecht extrahiert werden. Andererseits sollte man erwarten, daß die als Thiocyanate gut extrahierbaren Ionen  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  und  $\text{Ga}^{3+}$  in gleicher Weise von AgSCN mitgerissen werden. Aber auch hier ergab eine Überprüfung des Sorptionsverhaltens ein negatives Ergebnis. Möglicherweise ist die Adsorption dieser Elemente so schwach, daß sie bei schon geringer Thiocyanat-Konzentration nicht mehr in Konkurrenz zur Bildung wenig dissoziierter Moleküle oder anionischer Komplexe treten kann [8]. Entsprechendes kann man für Indium und die Silberhalogenide diskutieren.

Die weitgehende Übereinstimmung zwischen starker Adsorption und guter Extraktion kann wohl nicht als zufällig angesehen werden und geht wahrscheinlich auf gleiche Ursachen zurück. Leider kann man bis heute weder bei der Extraktion noch bei der Adsorption einen Wert für den Verteilungskoeffizienten auch theoretisch anhand bekannter Atom-, Ionen- oder Moleküleigenschaften berechnen. Offensichtlich bestimmen mehrere Molekül- bzw. Ionen-eigenschaften gleichzeitig das jeweilige Adsorptions- bzw. Extraktionsverhalten eines Elements.

Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die von Paneth, Fajans und Hahn aufgestellten Regeln für die Auswahl der von geladenen Niederschlägen adsorbierten Spurenelemente, so wundert es nicht, daß das dort genannte Kriterium (Schwerlöslichkeit der Spurenverbindung) allein nicht hinreichend ist. Anhand dieser Regeln ist z. B. nicht zu erklären, warum etwa  $\text{Tl}^{3+}$  oder  $\text{Cd}^{2+}$  von AgCl und AgBr adsorbiert werden, obgleich weder  $\text{TlCl}_3$  noch  $\text{TlBr}_3$  sowie  $\text{CdCl}_2$  bzw.  $\text{CdBr}_2$  schwerlösliche Verbindungen sind. Läßt man in diesen Fällen als weitere Ursache für die Sorption auch eine geringe Dissoziation der Spurenverbindung gelten — ein Argument, das Hahn in einer seiner Arbeiten zur Ergänzung der Adsorptionsregel anführt — so müßte man mit der gleichen Begründung auch eine Adsorption etwa von Indium erwarten. Ausnahmen von der Gültigkeit des Hahnschen Adsorptionssatzes findet man auch bei der AgSCN-Fällung: Die Mehrzahl der von AgSCN adsorbierten Spurenelemente bildet gut lösliche Thiocyanate. Wollte man auch hier die geringe Dissoziation der verschiedenen Thiocyanate als Ursache für die Adsorption gelten lassen, so müßte man auch eine Adsorption z. B. von  $\text{Zn}^{2+}$  an AgSCN erwarten. Man

kann in diesem Zusammenhang wohl sagen, daß die Begriffe „Schwerlöslichkeit“ und „geringe Dissoziation“ so wenig definiert sind, daß mit Hilfe der Adsorptionsregel eine sichere Vorhersage des Sorptionsverhaltens eines Elementes nicht möglich ist.

Die an AgSCN beobachteten Sorptionseffekte können jedoch nicht in allen Fällen als ladungsbedingte Adsorption angesehen werden. So findet man bei  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Pd}^{2+}$  einen vom üblichen grundsätzlich abweichenden Sorptionsverlauf.  $\text{Hg}^{2+}$  wird über den gesamten Fällungsbereich stetig zunehmend mitgerissen und befindet sich am Äquivalenzpunkt vollständig am Niederschlag,  $\text{Pd}^{2+}$  sogar schon bei Beginn der Fällung (Tab.4). Während  $\text{Hg}^{2+}$  bei Thiocyanatüberschuß teilweise wieder komplex in Lösung geht, bleibt  $\text{Pd}^{2+}$  vollständig am Niederschlag. In beiden Fällen ist die Sorption nicht reversibel, so daß *Adsorption* als Erklärung ausscheidet.

Die Sorption von  $\text{Hg}^{2+}$  an AgSCN gehorcht jedoch, wie sich zeigen läßt, gut dem „logarithmischen Verteilungsgesetz“ (Mischkristallbildung). Allerdings darf man wegen der Komplexbildung des Quecksilbers nur die Meßwerte vor dem Äquivalenzpunkt zugrunde legen. Abb. 4 zeigt als gepunktete Linie den Verlauf einer berechneten Sorptionskurve für einen logarithmischen Verteilungskoeffizienten des Quecksilbers von  $\lambda = 0,78$  und außerdem die experimentell ermittelten Meßwerte. Wie man sieht, ist das Verteilungsgesetz für diesen Fall gut erfüllt. Allein aus dieser Tatsache darf man aber noch nicht ableiten, daß  $\text{Hg}^{2+}$  mit AgSCN Mischkristalle bildet. Dies läßt sich am Beispiel der Sorption von  $\text{Ni}^{2+}$  an AgSCN zeigen, die ebenfalls gut dem „logarithmischen Verteilungsgesetz“ folgt. In Abb. 4 sind die mit  $\lambda = 0,22$  berechnete Sorptionskurve sowie die gemessenen Einzelwerte für  $\text{Ni}^{2+}$  eingezeichnet.

Die gute Übereinstimmung zwischen gemessener und berechneter Sorptionskurve ist um so bemerkenswerter, als aus anderen Versuchen gefolgert werden kann, daß  $\text{Ni}^{2+}$  nicht ins Gitter eingebaut, sondern adsorptiv an AgSCN gebunden ist. Dies ist keine Ausnahme, da auch andere von AgSCN adsorbierte Ionen ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Th}^{4+}$ ) in ihrem Sorptionsverlauf dem Doerner-Hoskins-Gesetz folgen, wenngleich die Übereinstimmung nicht ganz so gut ist wie beim  $\text{Ni}^{2+}$ . Allein die Tatsache, daß formal das „logarithmische Verteilungsgesetz“ erfüllt ist, rechtfertigt also noch keine sichere Aussage über den Sorptionsmechanismus.

Bei der Deutung der Sorptionsvorgänge an AgCN,  $\text{AgBrO}_3$  und besonders  $\text{AgJO}_3$  stößt man im Rahmen der in dieser Arbeit angewandten Methoden auf

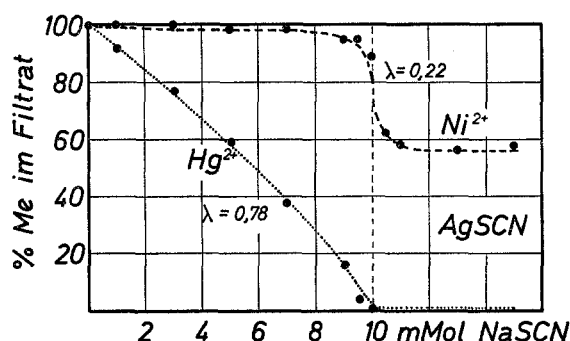


Abb.4. Sorption von  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  im Verlauf der Fällung von AgSCN nach Versuchsreihe I. Meßwerte und berechnete Sorptionskurven

Schwierigkeiten. Im Gegensatz zu den Silberhalogeniden und Silberthiocyanat konnte mit Hilfe von Flotationsversuchen sowohl mit normalen, als auch mit Invertseifen unter unseren Fällungsbedingungen keine Aufladung der Niederschläge  $\text{AgBrO}_3$  und  $\text{AgJO}_3$  durch den jeweils im Überschuß vorhandenen Reaktionspartner nachgewiesen werden. Lediglich bei der AgCN-Fällung, jedoch nur in neutraler Lösung, wurde eine Aufladung beobachtet. Zwar findet man bei Fajans die Angabe, daß  $\text{AgJO}_3$  bei Fällung mit Silberüberschuß eine positive Ladung trage [3], aus dem negativen Ergebnis unserer Flotationsversuche kann man jedoch den Schluß ziehen, daß die Aufladung von  $\text{AgJO}_3$ , sofern überhaupt vorhanden, wesentlich geringer sein muß, als die der Silberhalogenide. Entsprechend weniger ist demnach mit ladungsbedingter Adsorption an  $\text{AgJO}_3$  zu rechnen.

In Übereinstimmung damit findet man, daß Sorptionsvorgänge an  $\text{AgJO}_3$  (ebenso auch an AgCN und  $\text{AgBrO}_3$ ) kaum reversibel sind. Darüber hinaus wurde in keinem Fall eine Absättigung der Niederschlags-Oberfläche mit einem Spurenelement im Sinne einer Langmuir-Isotherme gefunden. Interessant beim Vergleich der Niederschläge AgCN,  $\text{AgBrO}_3$  und  $\text{AgJO}_3$  untereinander ist ferner, daß von den ersten beiden nur sehr wenige, von  $\text{AgJO}_3$  dagegen fast alle der in dieser Arbeit untersuchten Elemente mitgerissen werden.

Über die Besonderheiten bei der Sorption von  $\text{Pd}^{2+}$  an AgCN wurde von uns bereits an anderer Stelle berichtet [9]. Die Sorption der übrigen Kationen an AgCN läßt sich nur schwer verstehen. So wird möglicherweise  $\text{Cu}^{2+}$  durch Cyanid reduziert und  $\text{Co}^{2+}$  in den „robusten“ Komplex  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  mit dreiwertigem Kobalt überführt. Bei hydrolyseempfindlichen Ionen muß wegen des alkalischen Fällungsmittels auch mit einer Okklusion der Hydroxide gerechnet werden.

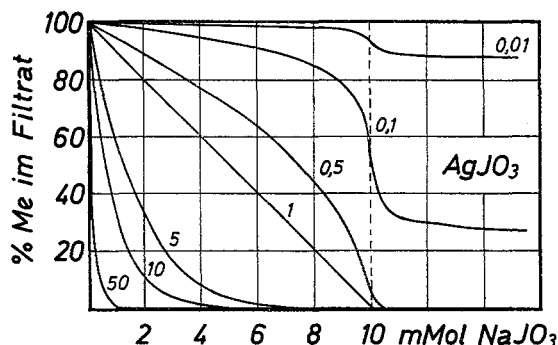


Abb. 5. Theoretischer Verlauf der Sorption von Spurenkationen an  $\text{AgJO}_3$  für vorgegebene logarithmische Verteilungskoeffizienten

Ähnlich große Schwierigkeiten ergeben sich bei der Deutung der Sorptionsvorgänge an  $\text{AgJO}_3$ . Da nicht alle Schwermetalljodate leicht löslich sind — Zahlenangaben fehlen vielfach — kann nicht ausgeschlossen werden, daß in einigen Fällen das Löslichkeitsprodukt überschritten und das ausgefallende Jodat von  $\text{AgJO}_3$  okkludiert wird. Mechanische Okklusion durch  $\text{AgJO}_3$  kann jedoch nicht die Sorption der Mehrzahl der in dieser Arbeit untersuchten Spurenelemente befriedigend erklären. Das gleiche gilt für die Mischkristallbildung, wenn man sie als alleinige Ursache für die Sorption so vieler verschiedener Spurenelemente ansehen wollte.

Für den Fall der Mischkristallbildung sollte man erwarten, daß das Verteilungsgesetz von Doerner u. Hoskins wenigstens angenähert erfüllt ist (s. Fußnote S. 88). Zur Veranschaulichung dieser Gesetzmäßigkeit haben wir den theoretischen Verlauf von Sorptionskurven für verschiedene  $\lambda$ -Werte unter Berücksichtigung des Löslichkeitsproduktes von  $\text{AgJO}_3$  in Abb. 5 dargestellt.

Die Sorption vieler Spurenelemente an Silberjodat zeigt jedoch nur eine wenig befriedigende Übereinstimmung zwischen gemessener und gerechneter

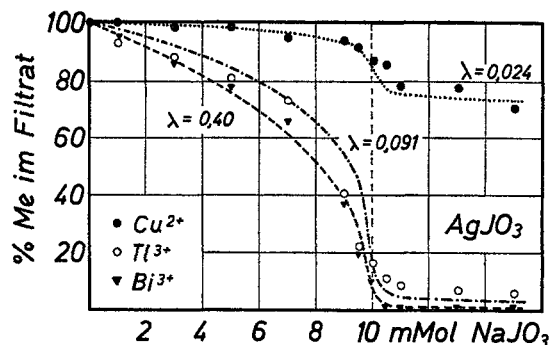


Abb. 6. Sorption von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$  im Verlauf der Fällung von  $\text{AgJO}_3$  nach Versuchsreihe I. Meßwerte und berechnete Sorptionskurven

Kurve. Noch am besten erfüllt ist das Verteilungsgesetz für  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$  (Abb. 6).

Über die an  $\text{AgJO}_3$  tatsächlich ablaufenden Sorptionsvorgänge erlauben die in dieser Arbeit angewandten Methoden somit leider keine über bloße Beschreibung hinausgehende sichere Aussage.

#### Literatur

1. Doerner, H. A., Hoskins, W. M.: J. Am. Chem. Soc. **47**, 662 (1925).
2. Fajans, K., Beer, P.: Ber. Deut. Chem. Ges. **46**, 3486 (1913).
3. — Erdey-Gruz, T.: Z. Physik. Chem. A **158**, 97 (1932).
4. Graffmann, G.: Dissertation, Bochum 1969.
5. Hahn, O.: Ber. Deut. Chem. Ges. **59**, 2014 (1926).
6. — Z. Angew. Chem. **43**, 871 (1930).
7. — Imre, L.: Z. Physik. Chem. **144**, 161 (1929).
8. Jackwerth, E., Graffmann, G.: diese Z. **241**, 96 (1968).
9. — — Lohmar, J.: diese Z. **247**, 149 (1969).
10. — Schmidt, W.: diese Z. **225**, 352 (1967).
11. — Specker, H.: diese Z. **177**, 327 (1960).
12. Metzener, W.: Ber. Deut. Chem. Ges. **46**, 979 (1913).
13. Paneth, F.: Physik. Z. **15**, 924 (1914).

Priv.-Doz. Dr. E. Jackwerth  
Institut für Spektrochemie  
und angewandte Spektroskopie  
D-4600 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11