



Doctoral Thesis

Kinetik der Adsorptionserscheinungen bei der Bildung analytischer Niederschläge

Author(s):

Vontobel, Hans

Publication Date:

1936

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000099003> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Kinetik der Adsorptionserscheinungen bei der Bildung analytischer Niederschläge

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der Technischen Wissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

HANS VONTOBEL

dipl. Ingenieur-Chemiker aus Zürich

Referent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Baur

schlag entstand. Es bildete sich nur die dunkelrote Lösung der Al-Alizarin S-Verbindung, die dann plötzlich ausflockte unter vollständiger Entfärbung der Lösung. Bei weiterer Fällung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ bleibt aller Farbstoff im Niederschlag. Er kann aber auch nicht aus dem Niederschlag entfernt werden, ohne denselben vollständig zu lösen.

Wollte man nun auf diese Art eine Trennung der obigen Farbstoffe versuchen, so glaube ich, würde man durch die Ausfällung mit wenig $\text{Al}(\text{OH})_3$ ohne große Schwierigkeit zum Ziele kommen.

12. Zusammenfassung.

1. Die neueren Tatsachen über das Mitreißen von Ionen bei der Fällung von Niederschlägen werden besprochen. Es wird auf bestehende Unsicherheiten und Mängel derselben aufmerksam gemacht.

2. Aus dem Fällungsverlauf von Zn- und Ni-Oxalat und von SrCrO_4 wurden folgende Regeln über die Impfwirkung von Kristallkeimen formuliert:

a) In einer übersättigten Lösung ist die Wirkung eines Kristallkeimes um so größer, je höher die Übersättigung war, bei welcher der Keim erzeugt wurde. Ein in verdünnterer Lösung gewachsener Keim ist in einer konzentrierteren Lösung nur wenig wirksam.

b) Durch die Zertrümmerung eines Keimes werden an demselben aktive Flächen freigelegt. Bei Fällungen im Reagensglas bewirkt das bekannte „Reiben mit dem Glasstab“ eine Zertrümmerung vorhandener, nicht sichtbarer Kristallkeime und fördert dadurch den Verlauf der weiteren Ausfällung.

3. Um bei Versuchen über das Mitfallen von Fremdionen zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen, ist es erforderlich, das Tempo der Fällung möglichst genau zu definieren und dieses, wenn möglich, während der Fällung konstant zu halten. Hierzu müssen Simultanfällungen verwendet werden.

4. Es werden zwei Versuchsanordnungen für Simultanfällungen angegeben:

a) Simultanfällung bei konstanter Übersättigung und konstantem Volumen.

b) Simultanfällung für sehr langsame Fällungen bei nahezu konstanter Übersättigung.

5. Beim Mitreißen von Fremdionen durch einen entstehenden Niederschlag kann Aufnahme derselben ins Gitter (durch Gitterlösung und Mischkristallbildung) und Bildung von Einschlüssen durch die wachsenden Kristalle des Niederschlages unterschieden werden.

6. Bei Fällung von BaSO_4 aus Lösungen mit zunehmendem KNO_3 -Gehalt konnte gezeigt werden, daß ein merklicher Anionenaustausch und zugleich ein schwächerer Kationenaustausch gegenüber dem BaSO_4 eintritt.

7. Es wurde eine neue, hochempfindliche elektrometrische Methode zur Bestimmung von kleinen Mengen Nitrat in BaSO_4 ausgearbeitet.

8. Mit den unter 4. erwähnten Versuchsanordnungen wurde das Mitgehen von zahlreichen Ionen in entstehende BaSO_4 -Niederschläge untersucht. Eine Reihe von AgCl - und Al(OH)_3 -Fällungen wurden Farbstoffmitfällungsversuchen gewidmet.

9. Bei verschiedenen Fällungen zeigt es sich, daß die Mitfällung vorübergehend rückläufig werden kann infolge Rekrystallisation des gefällten Niederschlages.

10. Aus dem Verlauf der Mitfällung ist zu schließen, daß dieselbe unmittelbar nach der Bildung der Niederschlagskeime am größten ist.

11. Durch die Adsorption von Fremdionen wird das Wachstum der Niederschlagskeime gehemmt⁴⁶. Aus der verminderten Korngröße des Niederschlages gegenüber einer analogen Fällung aus reinem Wasser, also aus dem Grad der Hemmung des Kristallwachstums kann vielfach der Grad der Fremdionenadsorption (nicht aber der gesamten Fremdionenmitfällung) roh geschätzt werden.

12. Bei der Mitfällung von Kristallviolett an AgCl konnte gezeigt werden, daß der spontane Adsorptionsrückgang nicht genau beim Äquivalenzpunkt der AgCl -Fällung eintritt, sondern erst bei einem geringen Überschuß an AgNO_3 in der Lösung.