

123. Alfred Coehn: Ueber das elektrochemische Verhalten des Radiums.

(Eingeg. am 14. Febr. 1904; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

In der chemischen Gesellschaft zu Göttingen (Sitzungsprotocoll vom 12. Juni 1903) habe ich über eine elektrolytische Methode zur Trennung von Radium und Baryum berichtet. Die Mittheilung von Hrn. W. Marckwald¹⁾, dass er durch Natriumamalgam eine Anreicherung des Radium-Baryum-Präparates an activer Substanz erhalten habe, giebt mir Anlass, über meine damals vorgetragenen aber noch nicht abgeschlossenen Versuche einen vorläufigen Bericht zu geben.

1. Für die elektrolytische Abscheidung wasserzersetzender Metalle bieten sich drei verschiedene Wege: Elektrolyse nicht-wässriger Lösungen, Elektrolyse geschmolzener Salze und endlich Herabsetzung der Lösungstension der Metalle durch Bildung von Legirungen.

Ein mir gütigst von der Firma de Haën zur Verfügung gestelltes Präparat von Radium-Baryum-Bromid wurde in Alkohol, in Aceton und in Pyridin gelöst, und zwischen Platin-Elektroden elektrolytirt. Beide Elektroden erwiesen sich darauf am Elektromotor gemessen stark activ. Die Activität aber klang ab bis zum völligen Erlöschen nach einigen Tagen. Die Aussicht, Radium auf solchem Wege abzuscheiden, war auch schon aus dem Grunde sehr gering, weil das ihm chemisch nahestehende Baryum sich — im Gegensatz zu den leichter zu erhaltenden Alkalimetallen — aus derartigen Lösungen zwar nachweisbar, aber doch nur in geringen Spuren²⁾, abscheiden lässt. Auf die Elektrolyse geschmolzenen Salzes wurde wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen bisher nicht näher eingegangen.

2. Eingehend wurde die dritte Methode verfolgt. In wässriger Lösung wurde Baryum-Bromid mit Anwendung von Kathoden aus verschiedenem Material elektrolytirt, zwecks Prüfung, ob vielleicht ähnlich wie das Bredig und Haber³⁾ für eine Reihe von Metallen gefunden haben, sich Spuren des Alkalimetalles an den Kathoden abscheiden. Alle Metalle zeigten sich wieder stark activ, die Activität aber fiel regelmässig ab, sodass wir es also dabei nicht mit der Abscheidung von Radium zu thun haben, sondern nur mit inducirter Activität, deren elektrolytisches Verhalten von F. von Lerch⁴⁾ studirt worden ist. Bemerket sei, dass auch Palladium in diesem Falle kein anderes Resultat gab. Wurde dagegen Quecksilber als Ka-

¹⁾ Diese Berichte 37, 88 [1904].

²⁾ Näheres darüber in der demnächst erscheinenden Dissertation von Alexander Siemens.

³⁾ Diese Berichte 31, 2741 [1898]. ⁴⁾ Ann. d. Physik 12, 745 [1903].

thode verwendet, so nahm nach Unterbrechung der Elektrolyse, Abspülen und Trocknen die Activität der Elektrode nicht ab, sondern dauernd zu bis zu einem Maximum, und die Auflösung des Amalgams in verdünntem Bromwasserstoff lieferte dauernd actives Bromid: es war mithin am Quecksilber Radium niedergeschlagen.

3. Die elektrolytische Amalgambildung lässt sich zur Trennung wasserzersetzender Metalle anwenden. Bedingung dafür ist, dass die Tendenz zur Amalgambildung der zu trennenden Metalle eine genügend grosse Differenz aufweist. Die Prüfung der Möglichkeit solcher Trennung erfolgt in der Weise, dass das Entladungspotential des wasserzersetzenden Metalles an einer Quecksilberkathode gemessen wird¹⁾.

Von besonderem Interesse für die Frage war es, die elektrolytische Trennung durch Amalgambildung bei chemisch einander sehr nahestehenden Metallen zu versuchen: die Trennung der Erdalkalimetalle Baryum, Strontium, Calcium. Die Messung der Entladungsspannungen ergab, dass während die Metalle selbst — berechnet aus den Bildungswärmen²⁾ — sich in der Reihenfolge Calcium, Strontium, Baryum schwerer entladen müssen, die Abscheidung bei Amalgambildung in umgekehrter Reihenfolge vor sich geht. Es scheidet sich Strontium am Quecksilber um 0.2 Volt höher ab als Baryum, und Calcium um 0.25 Volt höher als Strontium. Der Spielraum von 0.2 Volt erweist sich zur Trennung völlig ausreichend. Das Entladungspotential des sich leichter abscheidenden Metalles steigt im Laufe der Elektrolyse, und zwar nach der Nernst'schen Formel um $\frac{0.058}{2} = 0.029$ Volt für die Verdünnung um eine Zehnerpotenz. Wir würden demgemäss, von gesättigten Lösungen ausgehend, durch die Elektrolyse bis zu einer Verdünnung unterhalb der Grenze der chemischen Nachweisbarkeit gelangen können, bevor das höher abscheidbare Metall sich entlädt. Die Versuche haben denn auch bewiesen, dass eine elektrolytische Trennung von Baryum, Strontium, Calcium durchführbar ist³⁾.

4. Nach der Stellung des Radiums im periodischen System (Ca = 40.1, Sr = 87.6, Ba = 137.4, Ra = 225) war hiernach mit einiger Wahrscheinlichkeit zu vermuthen, dass die Differenz zwischen Radium und Baryum noch grösser sein würde, als die zwischen Calcium und Strontium oder Strontium und Baryum, dass also die Abscheidung

¹⁾ Coehn und Dannenberg, Zeitschr. für physikal. Chem. 38, 609 [1901].

²⁾ Wilsmore, Zeitschr. für physikal. Chem. 35, 291 [1900].

³⁾ Coehn u. Kettembeil, Zeitschr. für anorgan. Chem. 38, 198 [1904].

des Radiums am Quecksilber um mehr als 0.25 Volt leichter erfolgt als die des Baryums. Nun gelten aber diese Zahlen für gesättigte Lösungen. Bei Verdünnung der Lösungen steigt die Entladungsspannung wie angegeben. In der für Radium sehr verdünnten, für Baryum stärker concentrirten Lösung unseres Präparates rückt also der Entladungspunkt des Radiums hinauf in die Nähe des Entladungspunktes von Baryum. Dadurch aber wird der Spielraum, in welchem man erwarten kann nur Radium ohne Baryum zu erhalten, stark verkleinert, und es ist erforderlich, mit ausserordentlich schwachen Strömen zu arbeiten, wenn man das Radium vor dem Baryum an Quecksilber abcheiden will.

Die geringe Concentration des Radiums in unseren Lösungen hat denn auch bisher die Versuche scheitern lassen, den Werth für das Entladungspotential des Metalles, diese wichtige elektrochemische Grösse, in welcher die chemische Individualität in mannigfachen Beziehungen zum Ausdruck gelangt, festzulegen. Es besteht aber nach dem Folgenden kein Zweifel, dass sich, sobald stärkere Lösungen zur Verfügung stehen, dieser Werth wird bestimmen lassen. Ein Beweis dafür, dass Radium am Quecksilber leichter herausgeht als Baryum, zeigt sich, wenn man eine Elektrode aus Baryumamalgam und eine solche aus reinem Quecksilber kurz bzw. durch ein Galvanometer geschlossen in eine Radium-Baryum-Lösung bringt. Es scheidet sich dann am Quecksilber Radium ab: das Quecksilber erweist sich nach dem Abspülen und Trocknen activ und die Activität nimmt dauernd bis zu einem Maximum zu.

Ein Versuch, bei höherer Temperatur geschmolzenes Wood'sches Metall als Kathode zu benutzen, zeigte — in Uebereinstimmung mit früheren Versuchen über Abscheidungen am Wood'schen Metall¹⁾ —, dass hier weder Baryum noch Radium abgeschieden wurde.

5. Für die Elektrolyse mit begrenzter Spannung wurde die folgende Versuchsanordnung verwendet. Ein Accumulator wurde durch einen Draht von ca. 10 Ohm geschlossen. Ein beweglicher Schleifcontact gestattete, verschiedene Spannungen abzunehmen. Um neben dem abgeschiedenen Metall möglichst geringe Mengen von Quecksilber zu haben, verwendete man als Kathode zunächst amalgamirtes Platin. Es erwies sich aber als ungeeignet, da keine Methode zur Amalgamation von Platin (elektrolytische Quecksilberabscheidung, Eintauchen in Kalium- oder Natrium-Amalgam und nachheriges Herauslösen des Alkalimetalles) das Platin mit Sicherheit völlig mit Quecksilber überzieht. Liegt aber Platin frei, so tritt bei niedrigem Potential nicht Amalgambildung am Quecksilber, sondern Wasserstoffentwicklung am Platin ein.

¹⁾ Zeitschr. für Elektrochemie 8, 591 [1902].

Vortrefflich aber und ohne solche Störung gelingt die Radiumabscheidung am amalgamirten Zink. Es wurden Stäbchen oder Drähte aus Zink mit Quecksilber überzogen und dann als Kathoden in die Lösung gebracht. Da sich an der Berührungsstelle von Luft und Flüssigkeit das Zinkamalgam leicht oxydirt, so wurde der Zinkstab vor dem Amalgamieren bis auf das kleine als Elektrode dienende Ende mit Paraffin überzogen, sodass die Eintrittsstelle in die Flüssigkeit noch durch Paraffin geschützt war.

Diese Zinkamalgam-Stäbe erweisen sich für mannigfache Versuche geeignet. Nachdem durch Elektrolyse mit einer Strommenge, die nur Abscheidung weit unterhalb der Wägungsmöglichkeit liefern konnte, Radium ausgefällt, gut mit destillirtem Wasser abgespült und das Wasser mit Filtrirpapier fortgenommen war, zeigten sich die Stäbe am Elektromotor activ. Die Activität nahm während mehrerer Tage zu und blieb dann constant. Die Stäbchen brachten einen Krystall von Baryum-Platin-Cyanür zum hellen Aufleuchten. Sie dürften zu Demonstrationzwecken besonders geeignet sein.

6. Um die Activität der elektrolytisch abgeschiedenen Substanz mit derjenigen der Ausgangssubstanz zu vergleichen, wurde das Amalgam mit sehr verdünnter Bromwasserstoff-Lösung behandelt. Da hierbei leicht Zink in Lösung ging, wurde für diese Messungen — deren zahlenmässige Ergebnisse zugleich mit den übrigen an anderer Stelle mitgetheilt werden sollen — eine Kathode aus reinem Quecksilber verwendet, das auf den Boden eines halbkugelförmigen Gläschälchens gebracht wurde und in welches als Zuleitung für den Strom ein gut amalgamirter Platindraht eintauchte, der bis auf ca. 0.5 mm in Glas eingeschmolzen war.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, darauf das Amalgam in verdünntem Bromwasserstoff zersetzt und endlich zur Trockne eingedampft. Es fand sich, dass die Activität eines solchen Präparates — nachdem sie ihr Maximum erreicht hatte — stets grösser war als die einer gleichen Menge von Ausgangssubstanz.

7. Als Anode für die Elektrolyse war zuerst auch Platin benutzt worden. Dies ist jedoch wenig vortheilhaft, da das entstandene Brom zur Kathode gelangt und dort durch Depolarisation das Entladungspotential des Wasserstoffs herabsetzt, was zur Folge hat, dass kein Amalgam abgeschieden wird. Die Anwendung eines Diaphragmas ist bei den geringen Mengen, mit welchen die Elektrolysen ausgeführt werden können, unthunlich. So wurde als Anode ein feinmaschiges Silberdrahtnetz verwendet, welches horizontal nur wenig unter der Flüssigkeitsoberfläche sich befand. An diesem wurde das Brom gebunden. Eine derartige Anode war nach der Elektrolyse stets stark activ, fast

in allen Fällen stärker als der Anfangsactivität der Kathode nach beendeter Elektrolyse entsprach. Während aber letztere Activität mehrere Tage lang bis zu ihrem Maximum anstieg, sank die Activität der Anode in etwa 24 Stunden bis zum Verschwinden: an der Kathode ist Radium abgeschieden, an der Anode nur inducirte Activität.

8. In der oben citirten Arbeit über elektrolytische Trennung von Baryum, Strontium, Calcium ist gezeigt worden, dass der Eintritt einer merklichen Ausbeute an Amalgam ausser von dem Entladungspotential noch von der Zersetzungs-Geschwindigkeit des Amalgams abhängt. Bis zu einem bestimmten Potential ist die Ausbeute auch bei merklichem Stromdurchgange Null, bis die Abscheidungs-Geschwindigkeit die Zersetzungs-Geschwindigkeit überschreitet. Dasselbe wurde hier wiedergefunden. Bei einem Strom von 10^{-6} Amp. auf ca. 4 qcm Kathodenfläche war nach einer halben Stunde kein Amalgam vorhanden, bei 10^{-4} Amp. war nach wenigen Minuten Amalgam-Bildung eingetreten. Dabei war aus dem Auftreten von Gasblasen zu ersehen gewesen, dass auch im ersten Falle nicht der Reststrom mehr die Leitung übernommen hatte.

War aber die kritische Spannung überschritten, so zeigte sich mit grosser Genauigkeit Proportionalität zwischen Activität der Abscheidung und durchgegangener Strommenge.

Zur Erzielung dauernder Amalgambildung muss also die Abscheidungsgeschwindigkeit die Zersetzungs-Geschwindigkeit überschreiten. So kommt es, dass man gezwungen ist, über das Entladungspotential beträchtlich hinauszugehen. Und da — wie oben erörtert — selbst bei grosser Differenz der Entladungspotentiale von Radium und Baryum in Folge der ungünstigen Concentrationsverhältnisse der untere Werth dem oberen genähert wird, so ist erklärlich, dass wohl ein Ueberwiegen des Radiums im Niederschlag gegenüber dem Baryum, bisher aber nicht eine elektrolytische Trennung des Radiums vom Baryum — entsprechend der bei Calcium, Strontium, Baryum — durchgeführt werden konnte. Die Aussicht dazu würde zunehmen, wenn es gelänge, die Zersetzungsgeschwindigkeit herabzusetzen. Anwendung tieferer Temperatur führte nicht weiter, wohl aber ist es möglich, sich zur elektrolytischen Amalgambildung nicht wässriger Lösungen zu bedienen.

Von den versuchten Lösungsmitteln erwies sich am besten geeignet der Methylalkohol. Allgemein zeigte sich hier die Amalgambildung bei weitem besser als in wässriger Lösung. Während sich die Amalgambildung in wässriger Lösung sehr bald an dem Aussehen des Quecksilbers kenntlich macht, bleibt dieses in Lösungen von Methylalkohol unverändert spiegelblank. Man erkennt erst nach Beendigung

der Elektrolyse und nach dem Zufügen von verdünntem wässrigem Bromwasserstoff an der heftigen Zersetzung, die stattgefunden Amalgambildung. In dieser Weise sind Versuche ausgeführt worden, die zu einer weitergehenden Anreicherung von Baryum an Radium geführt haben.

Die hieran sich knüpfenden Versuche, aus dem Amalgam durch Destillation das Quecksilber zu entfernen¹⁾ und dann durch weitere Temperaturerhöhung eine Scheidung von Radium und Baryum zu ermöglichen, haben ein bestimmtes Resultat bisher noch nicht ergeben.

9. In dem Radium-Baryum-Amalgam hat man zum ersten Mal das Radium in metallischer Form, und es lag nahe, Versuche darüber anzustellen, ob sein Verhalten in diesem Zustande sich von dem in seinen Verbindungen unterscheidet. Es wurde zunächst geprüft, ob die Activität des frisch hergestellten, metallischen Radiums wie die des in Verbindungen ausgefällten, erst langsam anwächst. Die oben erwähnten Amalgam-Präparate waren sämtlich an der Luft oder im Exsiccator getrocknet, sodass das Radium schliesslich als Hydroxyd bezw. als Carbonat an dem Quecksilber vorhanden war. Jetzt wurde das aus methylalkoholischer Lösung hergestellte Amalgam, nachdem es mit Methylalkohol gewaschen, aber nicht getrocknet war, in ein Glasgefäss gebracht, dessen Boden von einem kurzen Platindraht durchsetzt war. Seitlich war ein Stopfen eingesetzt, durch welchen ein zweiter Platindraht, der zur Isolation in ein Bernsteinrohr eingekittet war, hindurchgeführt wurde. Die Drähte führten zum Elektrometer bezw. zur Erde. Ein oben eingefügter, von zwei Glasröhren durchsetzter Stopfen ermöglichte Durchführung von Wasserstoff durch das Gefäss. Der Methylalkohol verdampfte, und das Gefäss blieb mit Wasserstoff gefüllt. Das Amalgam erhielt sich in Folge dessen blank, das Radium also metallisch. Die Messung am Elektrometer ergab, dass beim metallischen Radium, ebenso wie bei den Radiumverbindungen, während mehrerer Tage Zunahme der Activität bis zu einem Maximum erfolgt.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

¹⁾ Vergl. M. Guntz, Sur la préparation du baryum. Bulletin de la Soc. chim. [3] 29, 438 [1903].