

# Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

XLIII.

## Über Radioelemente als Indikatoren in der analytischen Chemie

von

**Fritz Paneth und Georg v. Hevesy.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

In der vorhergehenden Abhandlung XLII ist gezeigt worden, daß alle Versuche, Ra *D* von Blei zu trennen, bisher fehlgeschlagen sind, ja daß nicht einmal eine Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses beobachtet werden konnte. Mischt man also eine bestimmte Menge Ra *D* einer bestimmten Menge einer Bleisalzlösung zu, so gilt, wenn einmal vollständige Vermischung der beiden Stoffe stattgefunden hat, das gleiche Konzentrationsverhältnis auch für beliebig kleine Mengen Blei, die man der Lösung entnimmt. Da Ra *D* nun infolge seiner Aktivität in unvergleichlich viel geringerer Menge bestimmt werden kann als Blei, so kann es zum qualitativen und quantitativen Nachweis des Bleies, dem es zugefügt wurde, dienen; das Ra *D* wird zum »Indikator« des Bleies.

Die untere Grenze der qualitativen Nachweisbarkeit des Bleies beträgt nach der empfindlichsten mikrochemischen Reaktion<sup>1</sup> [Fällung von  $K_2PbCu(NO_2)_6$ ]  $3 \cdot 10^{-9}$  g; die für die quantitative liegt wesentlich höher und schwankt mit der gestellten Aufgabe; z. B. konnte die Löslichkeit des Bleicarbonats aus Leitfähigkeitsbestimmungen noch festgestellt werden,

---

<sup>1</sup> F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie (1911), p. 80.

dagegen war beim Bleichromat Kohlrausch<sup>1</sup> nur mehr imstande, eine ungefähre Schätzung anzugeben. Mit Hilfe von Ra *D* als Indikator können diese Löslichkeiten mit Leichtigkeit auf direktem Weg ermittelt werden; begnügt man sich mit der Messung der  $\beta$ -Strahlung des Ra *E*, das nach wenigen Wochen mit dem Ra *D* ins Gleichgewicht kommt, so läßt sich mit Hilfe eines gewöhnlichen, nicht besonders empfindlichen Elektroskops immerhin noch eine Menge von  $10^{-10}$  g Ra *D* messen. Wartet man die Bildung einer zur Berechnung der Gleichgewichtsmenge ausreichenden Quantität Ra *F* ab, so kann man aus der  $\alpha$ -Strahlung noch  $10^{-12}$  g Ra *D* quantitativ feststellen. Im Radioblei aus Pechblende kommen auf 1 g Blei ungefähr  $10^{-7}$  g Ra *D*, es läßt sich also mit Hilfe der  $\beta$ -Strahlung noch 1 mg Radioblei nachweisen; da es sich aber bei den oben besprochenen Löslichkeiten um noch viel geringere Größenordnungen handelt, mußten wir künstlich ein Radioblei durch Zusatz von relativ großen Mengen Ra *D* zu Bleinitrat herstellen.

### 1. Bestimmung der Löslichkeit des Bleichromats.

Ungefähr  $\frac{1}{5}$  Curie Emanation wurden in verschlossenem Kolben über destilliertem Wasser zerfallen gelassen und die dadurch erhaltene Lösung von etwa  $10^{-6}$  g Ra *D* in Wasser einer Lösung von rund 10 mg PbCl<sub>2</sub> in Wasser zugefügt. Hierauf wurde das Blei mit Kaliumchromat quantitativ gefällt, abfiltriert, vom Filter in eine Stöpselflasche gespült und mit etwa 100 cm<sup>3</sup> destillierten Wassers im Thermostaten bei 25° stets über 24 Stunden geschüttelt. Sodann wurde abfiltriert, die ersten Teile des Filtrats wegen möglicher Änderung der Konzentration infolge von Adsorption durch das Filter weggegossen und 70 cm<sup>3</sup> des restlichen Filtrats auf einem uhrglasförmigen Nickelschälchen auf dem Wasserbad zur Trockene gedampft. Die Aktivität des Schälchens wurde, nachdem Gleichgewicht zwischen Ra *D* und *E* eingetreten war, gemessen. Die Berechnung geschah folgendermaßen: 1 cm<sup>3</sup> der zur Aktivierung des Bleies verwendeten Ra *D*-Lösung zeigte (gleichfalls nach Ein-

<sup>1</sup> F. Kohlrausch. Zeitschr. phys. Chem., 64, 159 (1908).

treten des Gleichgewichtes) eine  $\beta$ -Aktivität von  $16 \cdot 90$  relativen Einheiten, die gesamte Lösung, die  $120 \text{ cm}^3$  betrug, demnach  $2030$  Einheiten. Diese Aktivität war auf  $9 \cdot 69 \text{ mg}$  Bleichlorid oder  $11 \cdot 35 \text{ mg}$  Bleichromat verteilt worden, so daß eine relative Einheit Ra *D* mit  $\frac{11 \cdot 35}{2030} = 0 \cdot 00559 \text{ mg}$  Bleichromat verbunden war. Die  $70$  eingedampften Kubikzentimeter der Lösung hatten dem Schälchen eine Aktivität von  $0 \cdot 15$  Einheiten verliehen, es mußten also  $0 \cdot 15 \times 0 \cdot 00559 = 0 \cdot 000839 \text{ mg}$  Bleichromat darin enthalten sein. Daraus berechnet sich die Löslichkeit des Bleichromats bei  $25^\circ$  in einem Liter zu  $\frac{1000}{70} \cdot 0 \cdot 000839 = 0 \cdot 012 \text{ mg}$  oder  $1 \cdot 2 \times 10^{-5} \text{ g}$ .

Ein zweiter Versuch mit demselben Bodenkörper ergab auch  $1 \cdot 2 \times 10^{-5} \text{ g}$ . Die ersten Versuche, die wir mit geringeren Ra *D*-Mengen ausführten und deren Genauigkeit dementsprechend eine viel kleinere war, lieferten Werte, die zwischen  $3 \cdot 10^{-5}$  und  $6 \cdot 10^{-5} \text{ g}$  schwankten. Das Bleichromat ist demnach das am schwersten lösliche Bleisalz; bloß die Löslichkeit des Bleiphosphats ist von derselben Größenordnung.

Es liegen keine Angaben über die Löslichkeit des Bleichromats vor, von einer Schätzung von F. Kohlrausch<sup>1</sup> abgesehen, die auf Grund einer Leitfähigkeitsmessung einer gesättigten Bleichromatlösung angestellt wurde; Kohlrausch nimmt die Löslichkeit zu  $10^{-4} \text{ g}$  pro Liter an.

## 2. Bestimmung der Löslichkeit des Bleisulfids.

Zu diesen Versuchen wurden  $9 \cdot 69 \text{ mg}$  Bleichlorid (auf Sulfid umgerechnet  $8 \cdot 36 \text{ mg}$ ) mit  $140 \text{ cm}^3$  einer anderen Ra *D*-Lösung aktiviert, die  $66 \cdot 2$  relative Einheiten pro Kubikzentimeter enthielt. Hierauf wurde mit einer Lösung von heißem  $\text{Na}_2\text{S}$  in der Siedehitze das Blei quantitativ als  $\text{PbS}$  gefällt, abfiltriert, ausgewaschen und mit destilliertem Wasser in gleicher Weise wie beim Bleichromat beschrieben, geschüttelt. Das Filtrat, dessen erste Partien auch hier weggegossen wurden, war vollständig klar und farblos; es enthielt, auf den Liter

<sup>1</sup> F. Kohlrausch, l. c.

umgerechnet, 415 relative Einheiten Ra *D*. Eine relative Einheit entspricht hier  $\frac{8.36}{140.66 \cdot 2} = 9.0 \cdot 10^{-4} \text{ mg}$  Bleisulfid, in einem Liter waren also bei 25° in Lösung  $415 \cdot 9.0 \cdot 10^{-4} = 0.37 \text{ mg}$  oder  $3.7 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ . Dieselbe Lösung noch einmal filtriert, ergab den gleichen Wert; andere Versuche lieferten die Werte 300 und 320 relative Einheiten im Liter, also  $2.70$  und  $2.88 \times 10^{-4} \text{ g}$  Bleisulfid.

Möglicherweise ist ein Teil des in Lösung befindlichen Bleies nicht als Sulfid, sondern infolge einer hydrolytischen Spaltung als Hydroxyd in Lösung gegangen, wie das von O. Weigel<sup>1</sup> angenommen wird. Für diese Ansicht würde sprechen, daß die vollständig klare, mit PbS durch Schütteln gesättigte Lösung sich beim Einleiten von H<sub>2</sub>S ganz schwach trübt. Wir haben deshalb auch die Löslichkeit von PbS in mit H<sub>2</sub>S gesättigtem Wasser bestimmt; die Lösung, aus der das PbS ausgefällt wird, kann nicht direkt zur Bestimmung der Löslichkeit verwendet werden, da ein Teil des PbS kolloidal durchs Filter läuft; das einmal abfiltrierte PbS ist hingegen von den kleinen dispersen Teilchen bereits befreit und diese entstehen auch beim Schütteln der Lösung mit destilliertem oder mit H<sub>2</sub>S gesättigtem Wasser nicht von neuem. In der mit H<sub>2</sub>S und PbS gesättigten Lösung beträgt die Konzentration des H<sub>2</sub>S etwa das Tausendfache von der des PbS. Die Löslichkeit des letzteren ist kleiner als im Fall des destillierten Wassers; auf den Liter umgerechnet, betrug die relative Aktivität der Lösung 148 und 173, demgemäß die gelöste Menge 1.33, respektive  $1.56 \times 10^{-4} \text{ g}$ . Es läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob hier eine Löslichkeitsverminderung infolge Vergrößerung der S-Ionenkonzentration vorliegt oder eine Verhinderung der Hydrolyse; der erste Fall ist jedoch unwahrscheinlich, denn die Löslichkeitserniedrigung ist eine im Verhältnis zur großen H<sub>2</sub>S-Konzentration nur sehr geringe. Für die analytische Praxis kommt diese Frage übrigens nicht in Betracht; hier ist es nur von Interesse, die Menge des PbS zu kennen, die sich in einem klaren Filtrat in Lösung befindet;

<sup>1</sup> O. Weigel, Zeitschr. phys. Chem., 55, 293 (1907).

hierfür geben unsere Versuche bei Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{S}$  im Durchschnitt den Wert  $3 \times 10^{-4} \text{ g}$ , in mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigter Lösung  $1.5 \times 10^{-4} \text{ g}$ . Läuft das Filtrat trüb durchs Filter, so sind die PbS-Mengen natürlich größer. Wir beobachteten in einem Fall 1 bis 2 *mg* pro Liter.

W. Biltz<sup>1</sup> ermittelte die Löslichkeit des PbS nach einer ultramikroskopischen Methode; vermischt man zwei einen Niederschlag erzeugende äquivalente Lösungen bei einer Serie von Versuchen in immer steigender Verdünnung und betrachtet die erhaltenen Gemische im Ultramikroskop, so bemerkt man auch jenseits der Grenze makroskopischer Verschiedenheiten, wie die Anzahl der suspendierten Niederschlagsteilchen immer geringer wird, bis von einer bestimmten Verdünnung ab das Gemisch leer oder von den Komponenten nicht mehr verschieden erscheint. Dieser Grenzwert des Verschwindens eines ungelösten Überschusses entspricht der Löslichkeit des erzeugten Stoffes, des Bleisulfids. Biltz findet für die Löslichkeit des PbS bei Zimmertemperatur 1.3 *mg* pro Liter. Nach ihm wird die Bestimmung bei den Sulfiden dadurch erschwert, daß sie in großer Verdünnung nahezu optisch leere kolloidale Lösungen bilden; durch Zusatz aussalzender, nicht gleichioniger Elektrolyte werden zwar Einzelteilchen erzeugt, dadurch kann jedoch gleichzeitig eine Vergrößerung der Löslichkeit verursacht werden. Die nach der ultramikroskopischen Methode bestimmte Löslichkeit ist demnach wahrscheinlich etwas zu groß. Entsprechend fand O. Weigel,<sup>2</sup> der die Löslichkeit des PbS aus der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung unter der Voraussetzung, daß das ganze in Lösung gegangene PbS hydrolytisch gespalten ist, berechnet, daß von frisch gefälltem PbS 0.86 *mg* pro Liter in Lösung gehen. Das frisch gefällte PbS erleidet jedoch eine Umwandlung und nach Ablauf von etwa 20 Stunden beträgt die Löslichkeit nur noch 0.43 *mg* pro Liter. Das von uns benutzte PbS war bereits umgewandeltes und die gefundene Löslichkeit von  $3 \times 10^{-4} \text{ g}$  stimmt mit dem Weigelschen Wert sehr gut überein.

<sup>1</sup> W. Biltz, Zeitschr. f. phys. Chem., 58, 288 (1907).

<sup>2</sup> O. Weigel, l. c.

Ra *D* ist nicht das einzige Radioelement, das als Indikator für Blei dienen kann; aus sorgfältigen Untersuchungen von Fleck<sup>1</sup> geht hervor, daß auch das Thorium *B*, Radium *B* und Aktinium *B* von Blei untrennbar ist. Die beiden letzteren kommen für unsere Zwecke wohl nicht in Betracht, das Thorium *B* mit seiner Periode mit 10·6 Stunden könnte aber wohl auch mit Erfolg zur Indikation des Bleies verwendet werden.

Wir kennen außer Blei noch andere Elemente, bei denen eine Indikation durch Radioelemente ausführbar ist. Wismut kann durch Thorium *C* oder noch besser durch Ra *E* indiziert werden, Thorium durch Uran *X*, Radioaktinium, Radiothorium oder am besten durch Ionium, Aktinium durch Mesothorium 2. Die anderen noch theoretisch denkbaren Fälle, z. B. die Indikation des Radiums durch Aktinium *X* oder Thorium *X*, des Thalliums<sup>2</sup> durch Ra *C*<sub>2</sub>, Aktinium *D* oder Thorium *D* dürften kaum von praktischem Wert sein, im ersteren Fall wegen der ohnedies leichten Nachweisbarkeit des Radiums mit Hilfe seiner Emanation, im letzteren wegen der kurzen Lebensdauer der Indikatoren.

Ein Nachteil der Indikatormethoden besteht darin, daß die Messung zur Vermeidung von Absorption der Strahlen des Indikators in sehr dünnen Schichten stattfinden muß, was allerdings bei Löslichkeitsbestimmungen ohnedies realisiert ist; bei unseren Versuchen war etwa  $\frac{1}{1000}$  mg Bleichromat auf einer Fläche von 10 cm<sup>2</sup> ausgebreitet. Ein Vorteil besteht darin, daß unabhängig von etwaigen Verunreinigungen nur die Menge des indizierten Elementes gemessen wird, während bei anderen sehr vervollkommenen mikroanalytischen Bestimmungsmethoden, z. B. der Mikrowage, immer die Gefahr besteht, daß man unsichtbare Verunreinigungen mit untersucht. Die Empfindlichkeit der Indikatormethoden ist außerdem noch bedeutend größer und kann, vorausgesetzt, daß genügende Mengen radioaktiver Substanz zur Verfügung stehen, fast unbegrenzt gesteigert werden.

---

<sup>1</sup> A. Fleck, Proc. Chem. Soc., XXIX, 7 (1913).

<sup>2</sup> K. Pajans, Phys. Zeitschr., 14, 136 (1913). -- F. Soddy, Chem. News, 107, 97 (1913).

**Zusammenfassung.**

Es wurde mit Hilfe von Ra *D* als Indikator des Bleies die Löslichkeit des Bleichromats bei 25° zu  $1 \cdot 2 \cdot 10^{-5} g$  pro Liter, die des Bleisulfids bei 25° in reinem Wasser zu  $3 \cdot 10^{-4}$ , in H<sub>2</sub>S-gesättigtem Wasser zu  $1 \cdot 5 \cdot 10^{-4} g$  pro Liter bestimmt.

Ferner wurde auf andere Verwendungsmöglichkeiten radioaktiver Elemente als Indikatoren hingewiesen.

---