

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

XLIV.

Über die elektrochemische Vertretbarkeit von Radioelementen

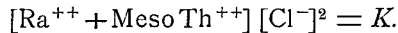
von

Fritz Paneth und Georg v. Hevesy.

(Mit 4 Textfiguren.)

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

Frederick Soddy¹ hat nach vergeblichen Versuchen, Mesothorium 1 und Radium durch fraktionierte Krystallisation voneinander zu trennen, das negative Resultat dahin gedeutet, daß diese beiden Elemente chemisch »praktisch identisch« seien; nach dieser Auffassung haben wir es hier nicht bloß mit chemischer Ähnlichkeit zu tun, sondern die Atome des einen Elementes können die des anderen in allen Beziehungen vertreten.² Zum Beispiel wird das Löslichkeitsprodukt, das für die gesättigte Lösung des bariumfreien Radium-Mesothoriumchlorids maßgebend ist, in der Form zu schreiben sein



¹ F. Soddy, Journ. chem. Soc., 1911, p. 72.

² Auf die »völlige Ähnlichkeit« dieser beiden Elemente hat auch W. Marckwald (Ber. d. D. chem. Ges., 43, 3420 [1910]) aufmerksam gemacht. Und schon früher hatten D. Strömholm und The Svedberg (Z. anorg. Chem. 63, 197 (1909)) bemerkt, daß Ra, Th X und Ac X »in rein chemischer Hinsicht außerordentlich ähnlich sind«, und ihnen ein- und denselben Platz im periodischen System zugewiesen. Diese beiden Forscher diskutierten auch schon die Möglichkeit, daß die gewöhnlichen Elemente »Gemische von mehreren gleichartigen Elementen von ähnlichen, aber nicht völlig identischen Atomgewichten« seien, eine Anschauung, die in letzter Zeit auf Grund neuer Überlegungen besonders von K. Fajans (Ber. d. D. chem. Ges., 46, 422 [1913]) vertreten wird.

Einen interessanten Fall dieser Vertretbarkeit zweier verschiedener Elemente beobachtete Ritzel;¹ die Adsorption von Uran *X* durch Tierkohle unterblieb bei Gegenwart von Thoriumsalzen vollständig. Auch dafür bietet die obige Anschauung eine plausible Erklärung: Das Adsorptionsvermögen der Kohle erstreckt sich in gleicher Weise auf Thorium- und Uran *X*-Atome; da die ersteren aber in großem Überschuß vorhanden sind, wird es praktisch vollständig von diesen abgesättigt.

Radium und Mesothorium, Uran *X* und Thorium stellen nicht die einzigen Fälle dieser Vertretbarkeit vor; nach neueren Untersuchungen² können die folgenden Elemente einander ersetzen:

UX, Th, Io, RaAc, RaTh	Gruppe IV	} der 12. Reihe des Systems von Mendelejew.
Ac, MesoTh II	» III	
MesoTh I, Ra, Ac X, Th X	» II	
Ra C ₁ , Ac C ₁ , Th C ₁ , Ra E, Bi	» V	} der 11. Reihe.
Ra B, Ac B, Th B, Ra D, Pb	» IV	
Ra C ₂ , Ac D, Th D, Tl	» III	

Nach theoretischen Überlegungen besteht eine Vertretbarkeit außerdem zwischen Ra *A*, Ac *A*, Th *A*, Ra *C'*, Ac *C'*, Th *C'*, Po (Gruppe VI der 11. Reihe).³

Es war von Interesse, zu untersuchen, ob sich die Soddy'sche Ansicht der Vertretbarkeit auch für die elektrolytischen Vorgänge empfiehlt; und im Zusammenhang damit sollten auch noch schwebende Fragen der Radioelektrochemie, namentlich die oft beobachtete Aktivierung der Anode und die plötzlich auftretende Abscheidung der *B*-Produkte bei außerordentlich edlen Potentialen geklärt werden. — Bekanntlich gilt die Zersetzungsspannung eines Elementes als eine für sein elektrochemisches Verhalten charakteristische Größe; daß in dieser Beziehung das Ra *D* sich ganz so verhält wie Blei, daß es sich nur oberhalb der Zersetzungsspannung des Pb, respektive PbO₂

¹ A. Ritzel, Zeitschr. phys. Chem., 14, 476 (1910).

² Eine Übersicht wurde gegeben von K. Fajans, Physik. Zeitschr., 14, 136 (1913), auch »Die Naturwissenschaften«, 1, 338 (1913) und von J. Soddy, Jahrb. d. Rad. u. E., 10, 188 (1913).

³ K. Fajans, l. c.

aus Radiobleilösungen abscheidet, und zwar in ungeändertem Konzentrationsverhältnis zum Blei, haben wir bereits in einer früheren Abhandlung gesehen.¹ Wir dehnten die Untersuchung auf das elektrochemische Verhalten des RaE und ThC in Gegenwart von Wismut, des ThB in Gegenwart von Blei, des RaA, B und C in Gegenwart von Wismut und Blei und auf Polonium aus. Wie gleich hier vorausgeschickt werden möge, ergab sich durchwegs eine Bestätigung der obigen Anschauung.

Der qualitative Nachweis, daß eine Vertretung von ThC durch Bi stattfindet, geht schon aus folgendem Versuch hervor. Taucht man eine Platinelektrode in eine $\frac{1}{100}$ n. HNO₃-Lösung, die ThB und C enthält, so scheidet sich innerhalb einer bestimmten Zeit eine gewisse Menge ThC ab, die nur von der Konzentration der Lösung, der Rührgeschwindigkeit und dem Elektrodenpotential abhängt. Enthält die Lösung aber nur einige Milligramm Bi, so sinkt die Ausscheidung des ThC außerordentlich; z. B. wurden in 1 Stunde an einer Platinelektrode, die +0.6 V gegenüber einer Normalkalomelektrode geladen war, aus einer reinen ThC-Lösung 4.6 relative Einheiten abgeschieden, aus derselben Lösung nach Zugabe von Wismut in derselben Zeit nur mehr 0.7 relative Einheiten. Ein solches Ergebnis läßt sich durchaus erwarten, falls eine Vertretung des ThC durch Bi stattfindet; denn die Konzentration des ThC+Bi steigt von etwa 10^{-8} mg auf 1 mg pro Liter, dadurch wird zwar die ausgeschiedene ThC+Bi-Menge jedenfalls erhöht, die absolute Menge an ThC, die ja allein in diesen Konzentrationen nachweisbar ist, aber erniedrigt. Wir sind dabei, die Abscheidung des ThC als Funktion des Mengenverhältnisses ThC+Bi auch quantitativ zu untersuchen.

Ganz analoge Verhältnisse zeigt die Elektrolyse des RaE in Gegenwart von Bi; auch diese Elemente können einander (im Einklang mit den chemischen Untersuchungen von Fleck)² elektrochemisch vertreten.

Bei der Bestimmung der Kurve der Zersetzungsspannung ermittelt man in der Regel die Stromstärke, die die Zelle

¹ Mitteil. a. d. Institut f. Radiumforschung, XLII.

² A. Fleck, Transactions of the Chem. Soc., 103, 381 (1913).

passiert, als Funktion des Elektrodenpotentials; bei der Aufnahme dieser Kurven wird stets vorausgesetzt, daß im wesentlichen der Strom durch das Ion geleitet wird, dessen Zersetzungsspannung man bestimmen will, und daß nur dann dauernd Strom hindurchgehen kann, wenn der erreichte Potentialsprung an der Kathode ebenso groß ist wie der, den das betreffende Metall beim Eintauchen in die Lösung zeigen würde. Diese Methode, Zersetzungsspannungen zu bestimmen, ist in der Radioelektrochemie nicht anwendbar, da die Konzentration der Radioionen nie groß genug ist, daß der Strom ausschließlich durch sie geleitet werden könnte. Wir untersuchten daher stets die unter genau gleich gehaltenen Bedingungen während 1 Stunde abgeschiedenen Mengen der Radioelemente als Funktion des Kathodenpotentials; beim Wert der Zersetzungsspannung tritt bei der ersten Methode ein plötzliches Steigen der Stromstärke, bei der zweiten ein plötzliches Steigen der ausgeschiedenen Mengen auf; ein weiterer Unterschied zwischen den zwei Arten von Zersetzungsspannungskurven besteht darin, daß man bei denen zweiter Art die Abscheidung auch bei höheren Potentialen als der Zersetzungsspannung untersuchen kann, während bei denen erster Art das Kathodenpotential auch bei Verstärkung des Stromes nicht weiter steigt.

Wir haben in Fig. 1 eine Zersetzungsspannungskurve zweiter Art für ThC+Bi in schwach salpetersaurer Lösung aufgenommen. Abszisse ist das Kathodenpotential, verglichen mit der Normalkalomelektrode nach der Kompensationsmethode; gemessen wurde die Kette $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|n.\text{KCl}|\text{KNO}_3$ gesättigt $|\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ gesättigt $+1/_{10000}$ n. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3|\text{Pt}$. Die Flüssigkeitspotentiale vernachlässigten wir, der dadurch bedingte Fehler kann aber nur gering sein, denn das Potential einer eingetauchten Bi-Platte betrug $E_{\text{Hg}} = -0.082$ V. Man sieht aus der Kurve, daß im Einklang mit der Theorie der Zersetzungsspannung¹ auch unterhalb derselben eine geringe Abscheidung von ThC stattfindet; bei -0.08 steigt die Menge des ausgeschiedenen ThC sehr rapid an und gleichzeitig damit

¹ Vergl. v. Hevesy, Phil. Mag., XXIII, 628 (1912).

tritt eine sichtbare Bi-Abscheidung auf, was zu erwarten ist, falls die beiden Elemente die gleiche Zersetzungsspannung

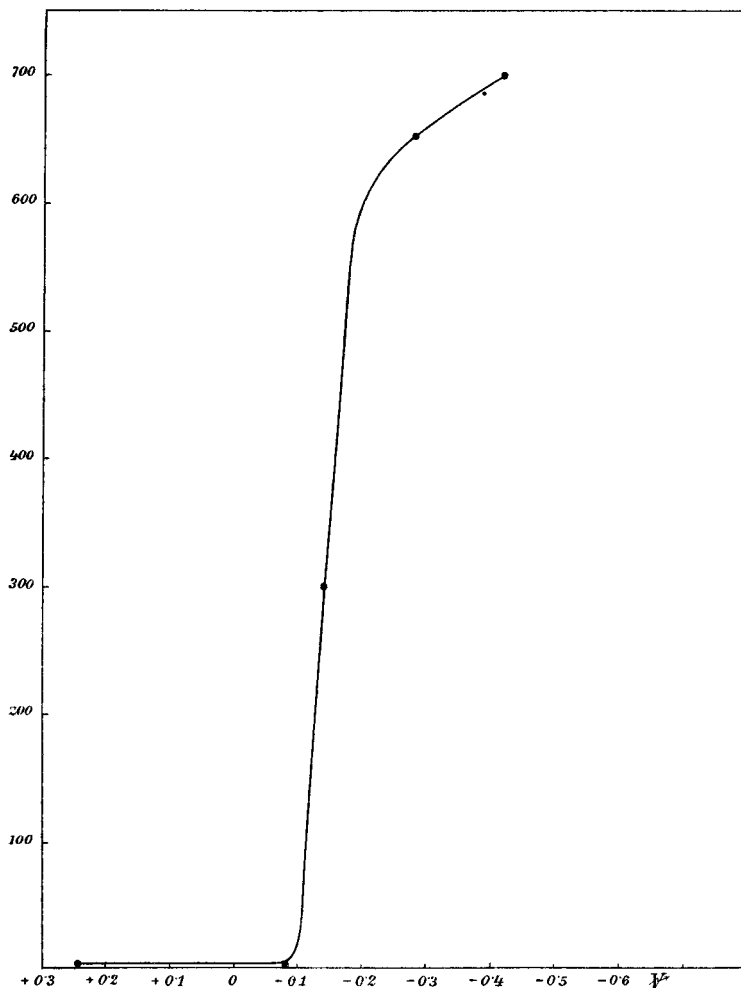


Fig. 1.

Kathodische Abscheidung von Th C aus wismuthältiger Lösung.

Abzisse: Potential der Kathode gegenüber der Lösung.

Ordinate: Abgeschiedene Menge Th C in willkürlichen Einheiten.

haben. Von etwa -0.3 an vermehrt sich die ausgeschiedene Menge Th C nur mehr wenig; hier muß sie bereits der Strom-

stärke proportional sein, was die Kurve auch andeutet; eine genaue Untersuchung der hier obwaltenden Verhältnisse ist aber schwer möglich, da die ausgeschiedene Bi-Menge die zur Messung verwendete α -Strahlung abschwächt und zu geringe Werte vortäuscht. Es geht aus diesen Überlegungen hervor, daß man (die Vertretbarkeit von Bi und Th C angenommen) die Abscheidungskurve des Bi (Menge des Bi als Funktion des Elektrodenpotentials) auch unterhalb der Zersetzungsspannung verfolgen kann, da ja das Bi durch das Th C indiziert wird.

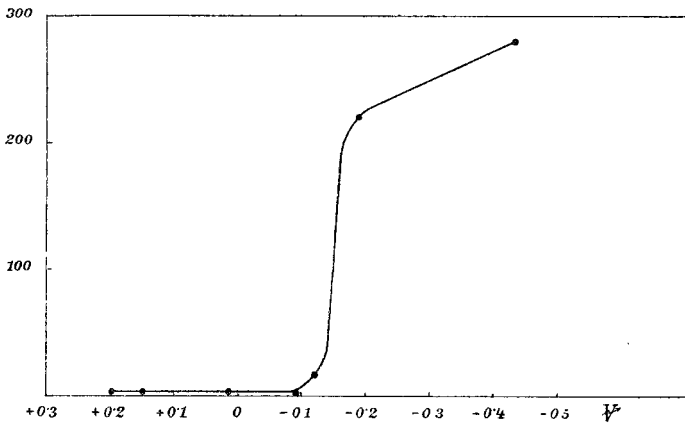


Fig. 2.

Kathodische Abscheidung von RaE aus wismuthältiger Lösung.

Abszisse: Kathodenpotential.

Ordinate: Abgeschiedene Menge Ra E.

Die Fig. 2 stellt eine Zersetzungsspannungskurve zweiter Art dar, aufgenommen für RaE+Bi; der Knick liegt auch in diesem Fall beim Bi-Potential, wieder eine Stütze für die Annahme der Gleichartigkeit der beiden Elemente. Daß die Ausscheidung des RaD gleichfalls sprunghaft beim Pb-, respektive PbO₂-Potential eintritt, haben wir bereits erwähnt. Versuche mit ThB+Pb zeigten, daß bei -0.33 V eine kaum merkliche Abscheidung von ThB stattfindet (etwa 0.1 relative Einheiten), daß aber bei -0.44 V gleichzeitig mit dem Auftreten eines sichtbaren Pb-Niederschlags auch ThB sich abscheidet. In einer bleifreien ThB-Lösung betrug die beim

Potential -0.33 V niedergeschlagene $\text{Th}B$ -Menge etwa 20 relative Einheiten, also viel mehr als bei Anwesenheit von Pb . Beide Beobachtungen sprechen für eine Vertretbarkeit des $\text{Th}B$ durch Pb in der für $\text{Th}C$ und Bi näher erörterten Weise.

Die Gleichartigkeit des $\text{Th}B$ und Pb läßt sich besonders anschaulich zeigen durch eine Untersuchung der anodischen

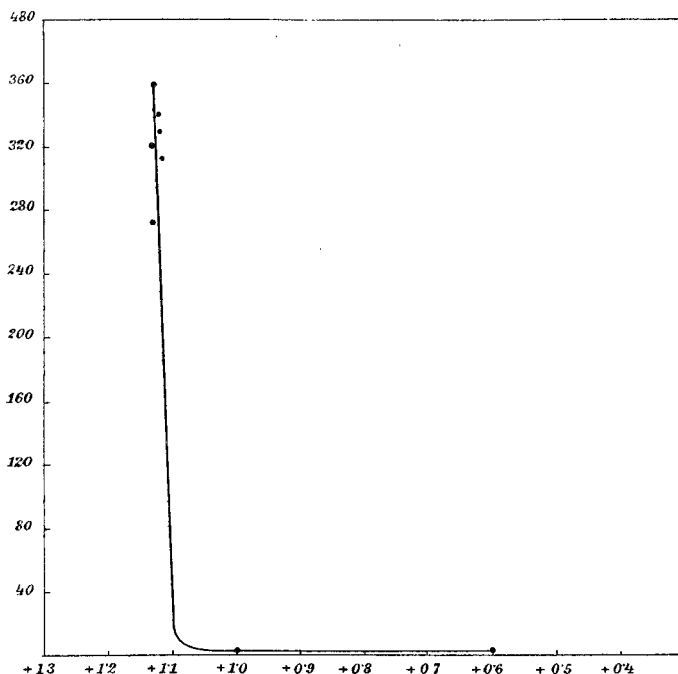


Fig. 3.

Anodische Abscheidung von $\text{Th}B$ aus bleifreier Lösung.

Abszisse: Potential der Anode gegenüber der Lösung.

Ordinate: Abgeschiedene Menge $\text{Th}B$.

Abscheidung des $\text{Th}B$ in bleifreier Lösung; Fig. 3 zeigt, daß diese zwischen 1.0 und 1.1 V plötzlich auftritt, einem Potential, das bekanntlich sehr nahe dem PbO_2 -Potential liegt. Bei kleineren Potentialen der Anode tritt nur eine schwache Abscheidung von $\text{Th}C$ auf, das (wie in einer früheren Abhandlung gezeigt wurde¹) bei edlen Potentialen stets, und zwar frei von

¹ G. v. Hevesy, Phil. Mag., XXIII, 628 (1912).

ThB abgeschieden wird. Erst bei einer äußerst anodischen Polarisation (wie sie in unserem Fall an einer stark belasteten Platinanode erzeugt wurde oder sich auch an einer MnO_2 -Einzelelektrode in Mangansalzlösung einstellt) beobachtet man wieder das gleichzeitige Auftreten von B und C. Diese fürs erste unerklärliche Tatsache läßt sich zwanglos dadurch deuten, daß bei den sehr anodischen Potentialen nicht mehr ThB-Metall, sondern ThB-Peroxyd sich ablagert, ganz analog den Verhältnissen beim Pb.

Daß es in der Radioelektrochemie in erster Linie auf das Elektrodenpotential ankommt, dagegen die Überführung durch den Strom und demgemäß der Unterschied zwischen Anode und Kathode ganz in den Hintergrund tritt, zeigen folgende Beobachtungen. Wenn man in eine Lösung von ThB und ThC drei Platinbleche von gleicher Größe eintaucht, von denen das eine zur Anode, das zweite zur Kathode gemacht wird und das dritte stromlos bleibt, und mit einer so geringen Stromstärke polarisiert, daß das Anodenpotential und der Potentialsprung zwischen dem stromlosen Platinblech und der Lösung der gleiche ist (bei unseren Versuchen war $E_{\text{Hg}} = +0.6 \text{ V}$), findet man auch keinen Unterschied zwischen den an den beiden Blechen abgeschiedenen Mengen. Da der Potentialsprung an der Kathode bei geringer Stromstärke gleichfalls noch positiv ist (verglichen mit der Kalomelektrode) und bei allmählich wachsender Stromstärke langsam zu negativen Werten herabsinkt, hat man es völlig in der Hand, durch Regulierung des Stromes eine kontinuierliche Reihe von Potentialsprüngen von stark anodischen Potentialen über das Potential der stromlosen Elektrode zu stark kathodischen Potentialen herzustellen. Der prinzipielle Unterschied zwischen Anode und Kathode verschwindet hier völlig; bezüglich der metallischen Abscheidung der Radioelemente verhält sich die Anode nicht anders als eine stark positiv polarisierte Kathode. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Elektrolyse des Poloniums; auch hier beobachtet man stets eine nicht unbeträchtliche Aktivierung der Anode; auch diese ist aber nur eine Folge des Potentialsprunges, denn auf einem in die Lösung getauchten stromlosen Platinblech, von dem wir festgestellt haben, daß es ein Potential

$E_{\text{Hg}} = +0.6 \text{ V}$ zeigt, schlägt sich dieselbe Poloniummenge nieder wie auf einer Anode, die zwischen $+0.6 \text{ V}$ und $+1.2 \text{ V}$

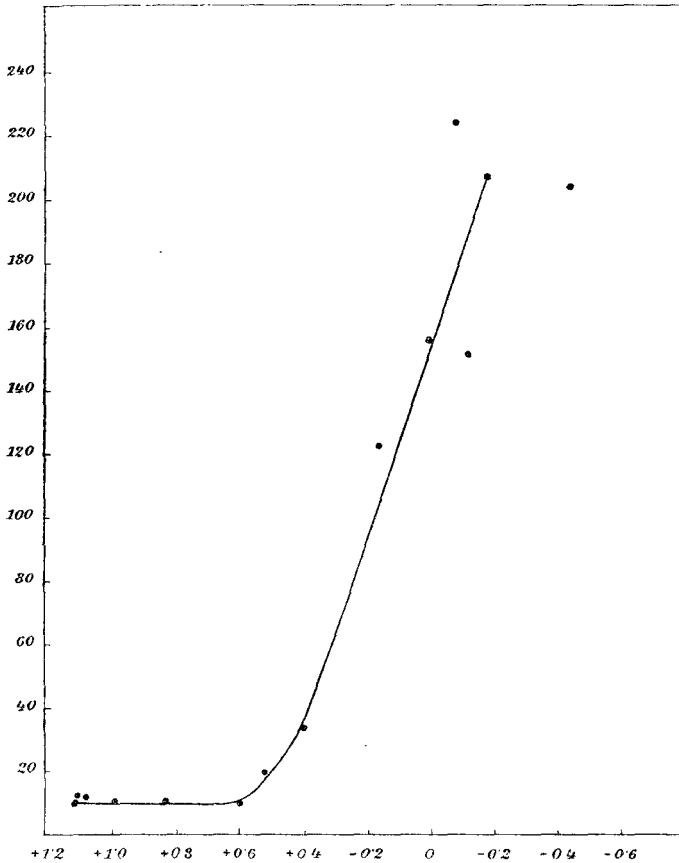


Fig. 4.

Kathodische Abscheidung von Polonium.

Abzisse: Potential der Kathode.

Ordinate: Abgeschiedene Menge Polonium.

polarisiert ist. Erst bei einer kathodischen Polarisation von etwas über $+0.5 \text{ V}$ tritt eine deutlich sprunghafte Zunahme der innerhalb einer bestimmten Zeit abgeschiedenen Poloniummenge auf (vergl. Fig. 4). Es liegt wohl nahe, diesen Sprung mit der Zersetzungsspannung des Po in Zusammenhang zu

bringen, doch wollen wir die Entscheidung dieser Frage aufschieben, bis wir die Ausscheidung verschiedener Metalle, wie z. B. des Bi und Pb, unterhalb der Zersetzungsspannung als Funktion ihrer Konzentration mit Hilfe von Radioindikatoren untersucht haben. Diese Untersuchung wird auch zu einer experimentellen Prüfung der Formel von K. F. Herzfeld¹ führen.

Wie in der Einleitung erwähnt, soll das RaA mit dem Polonium wesensgleich sein; diese Ansicht wird durch folgenden Versuch gestützt. Einer Lösung des aktiven Niederschlages von Ra wurden größere Mengen Pb und Bi zugesetzt; falls man die Elektrolyse erst etwa eine halbe Stunde nach Herstellung der Lösung beginnt (innerhalb welcher Zeit das RaA bekanntlich praktisch völlig zerfallen ist), so läßt sich bei einem Kathodenpotential von etwa $+0.3$ nach einer halben Stunde an der Kathode keine Abscheidung von RaB und nur eine ungemein geringe Menge RaC nachweisen; setzt man sie aber unmittelbar nach dem Lösen des aktiven Niederschlages in Gang, dann beobachtet man nach gleich langer Versuchsdauer eine trotz des sehr raschen Abfalls noch merkliche Abscheidung von RaA und eine bedeutende Abscheidung von RaB und C, welche beiden Produkte nur aus primär an der Kathode abgeschiedenem RaA entstanden sein können. Dieses scheidet sich demnach bei so geringen Kathodenpotentialen in großer Menge ab, daß wir darin einen Beweis für seine große Ähnlichkeit mit Polonium erblicken können.

Das Hinzufügen von Pb und Bi bei diesen Versuchen hatte den Zweck, die Abscheidung von RaB und RaC möglichst zurückzudrängen; diese findet, wie früher erwähnt, bei jedem Potential in geringen Mengen statt, wird aber durch die gleichzeitige Anwesenheit der stellvertretenden Elemente Pb und Bi stark verringert, ein Vorgang, der völlig analog ist der in der Einleitung erwähnten Verhinderung der Adsorption von Uran X durch die Anwesenheit von Thorium. Wir besitzen demnach hierin eine präparative Methode, die Reinheit elektrochemisch abgeschiedener Radioelemente bedeutend zu steigern. Man

¹ K. F. Herzfeld, Phys. Zeitschr., 14, 29 (1913).

kennt zwar verschiedene Methoden zur elektrochemischen Darstellung reiner Radioelemente, wie z. B. die so viel benützte Abscheidung von RaC oder ThC auf Nickel nach F. v. Lerch,¹ doch wird es sich in Fällen, wo es auf außerordentliche Reinheit des abgeschiedenen C ankommt (vergl. z. B. Physik. Zeitschr., 14, 55 [1913]), empfehlen, die Abscheidung des B noch durch Zusatz von Pb zurückzudrängen.

Zusammenfassung.

Die Annahme der Vertretbarkeit verschiedener Elemente bewährt sich auch auf elektrochemischem Gebiet: Die Zersetzungsspannung des ThC_1 und RaE ist die des Wismuts, des RaD und ThB die des Bleis, des RaA ungefähr die des Poloniums; die Ausscheidung des ThC_1 und RaE wird durch Wismut, die des ThB durch Blei zurückgedrängt.

Die Kenntnis dieser Tatsache erlaubt eine noch vollkommeneren Trennung einzelner Radioelemente als die bisher bekannten elektrochemischen Methoden.

Die bei der Elektrolyse von Po und anderen Radioelementen oft beobachtete anodische Abscheidung findet eine befriedigende Erklärung durch die Annahme, daß nur das Potential und nicht der Stromtransport hier maßgebend ist.

Die Abscheidung von ThB bei außerordentlich edlen Potentialen erklärt sich durch die Bildung von ThB -Superoxyd, das dieselbe Zersetzungsspannung hat wie PbO_2 .

¹ F. v. Lerch, Ann. d. Phys., 12, 745 (1903); Wien. Ber., 114, 553 (1905).