

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

LXVII.

Zur Elektrochemie des Poloniums

von

Georg v. Hevesy und Fritz Paneth.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Der metallische und stark elektronegative Charakter des Poloniums bringt es mit sich, daß zu seiner Trennung und Konzentrierung die elektrochemischen Methoden am geeignetsten sind. Wir haben bei einer früheren Gelegenheit ein Verfahren angegeben, Polonium elektrochemisch in möglichst guter Ausbeute darzustellen.¹ Wir haben auch die Abhängigkeit der abgeschiedenen Mengen vom Kathodential untersucht und das Vorhandensein einer sprunghaften Änderung festgestellt.²

Die Diskussion der Frage, ob man aus diesem Punkt mit Sicherheit auf die Zersetzungsspannung des Poloniums schließen könne, ließen wir offen, da wir zuerst untersuchen wollten, in welcher Weise sich bei Radioelementen, deren chemische Natur bekannt ist, der Knickpunkt bei Zunahme der Konzentration von der extremen Verdünnung des reinen Radioelementes bis zu normaler Konzentration verschiebt. Über diese Untersuchung haben wir in der vorhergehenden

¹ Diese Sitzungsber. 122, 1049 (1913).

² Diese Sitzungsber. 122, 1037 (1913).

Abhandlung¹ berichtet; bei Radium *E* sowohl wie bei Thorium *B*, deren Zersetzungsspannung in normaler Lösung bekanntlich gleich der ihrer Isotopen Wismut und Blei ist, fanden wir, daß unter Berücksichtigung der Nernst'schen Formel für die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von der Konzentration die Berechnung des Normalpotentials aus der Zersetzungsspannung der Lösung des reinen Radioelementes mit ziemlicher Genauigkeit durchführbar ist. Wir wiederholten unsere Versuche mit Polonium, um den Knickpunkt mit möglichster Bestimmtheit festzustellen; diesmal wendeten wir auch der Anode unsere Aufmerksamkeit zu, was aus dem Grund erforderlich schien, daß stets auch hier eine Aktivität auftritt, die sehr mit den Stromverhältnissen variiert und bei der noch keine Gesetzmäßigkeiten aufgefunden worden waren.

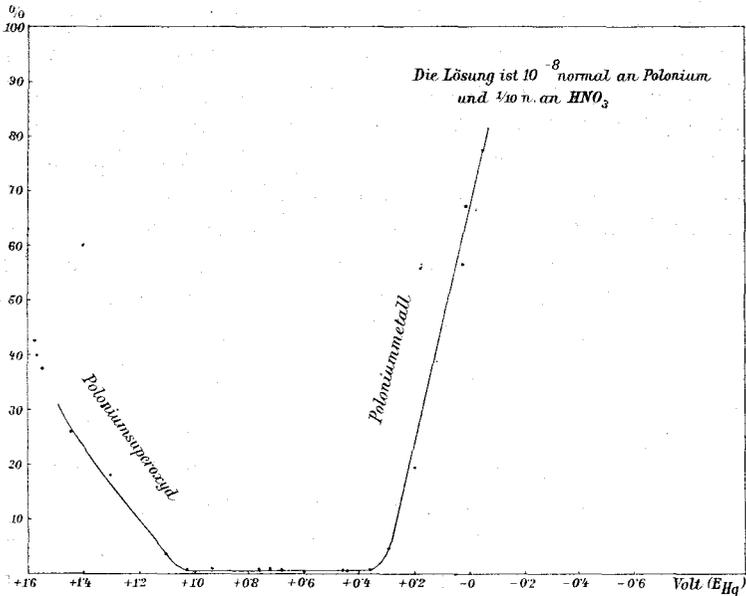
Wir benutzten diesmal bei der Elektrolyse Goldelektroden, und zwar aus folgendem Grunde: bei der Destillation hatten wir gefunden², daß sich auf diesem Metall fast kein Polonium niederschlägt, falls gleichzeitig Platin- oder Palladiumbleche in dieselbe Röhre gehängt waren; dadurch auf die Möglichkeit einer besonderen Neigung des Poloniums, sich mit Platin zu verbinden, aufmerksam gemacht, verwendeten wir versuchsweise gleichzeitig Platin- und Goldelektroden bei der Elektrolyse und fanden, daß sich unter gleichen Bedingungen in der gleichen Zeit merklich mehr Polonium auf Platin niederschlägt als auf Gold; das Verhältnis war 3:2. Beim Ablösen wiederum konnte mit Salpetersäure das Polonium vom Gold bis auf $\frac{1}{2}\%$ entfernt werden, während am Platin bei gleicher Behandlung noch 13% blieben. Auch diese Beobachtungen sprechen dafür, daß sekundäre Reaktionen zwischen Polonium und Kathodenmaterial bei Gold weniger hervortreten als bei Platin. Drittens möchten wir noch auf die Bestimmung der Reichweiten des Poloniums auf verschiedenen Metallen hinweisen³, die gleichfalls diesen Schluß zu bekräftigen scheinen.

¹ Diese Sitzungsber. vom 9. Juli 1914; Physikal. Zeitschrift, 15, 797, (1914).

² Diese Sitzungsber. 122, 1050 (1913).

³ St. Meyer, V. Hess und F. Paneth, diese Sitzungsber. vom 9. Juli 1914.

Die Untersuchung wurde auf folgende Weise ausgeführt. Anode und Kathode bestanden aus quadratzentimetergroßen Goldflächen, der Elektrolyt aus 25 cm^3 $1/10$ normaler Salpetersäure, welcher, nachdem das gewünschte, mittels Kompensationsapparat gemessene Elektrodenpotential sich eingestellt hatte, so viel einer starken, aus Emanation gewonnenen Poloniumlösung zugesetzt wurde, daß die Lösung an Polonium 10^{-8} normal wurde. Die Bewegung der Flüssigkeit besorgte ein Stickstoffstrom. Nach 24 Stunden wurde die



Abscheidung des Poloniums.

Elektrolyse unterbrochen, die Elektroden vorsichtig abgespült und galvanometrisch ihre Aktivität gemessen. Die Ergebnisse sind durch beifolgende Kurve dargestellt, wo auf der Abszisse das Kathodenpotential, bezogen auf die Normalkalomelektrode, auf der Ordinate die prozentische Abscheidung aufgetragen ist.

Man sieht, daß sich bei jedem Potential eine geringe Abscheidung zeigt, daß aber bei Erhöhung der Elektrodenpotentiale durch Steigerung der Stromstärke sowohl kathodisch ($E_{\text{Hg}} = 0.35$ Volt) wie anodisch ($E_{\text{Hg}} = 1.05$ Volt) eine sprunghafte Zunahme der ausgeschiedenen Mengen stattfindet.

Daß die kathodische Abscheidung auch oberhalb der Zersetzungsspannung kaum 60% überschreitet, ist nicht so zu verstehen, daß der Rest in Lösung bleibt, sondern die fehlende Menge ist hier auf der Anode niedergeschlagen.

Der kathodische Sprung entspricht nach dem oben Gesagten der Zersetzungsspannung des Poloniumnitrats in 10^{-8} -normaler Lösung, das Vorhandensein des anodischen Sprunges beweist das Auftreten einer wohldefinierten Verbindung an der Anode, und da sich in diesem Bereich von bekannten Substanzen nur die Superoxyde des Bleies und Mangans abscheiden, sind wir wohl zu der Annahme berechtigt, daß hier das Superoxyd des Poloniums vorliegt. Die Zweiwertigkeit des Poloniums in Lösung vorausgesetzt, die durch Diffusionsversuche im Falle einer Poloniumchloridlösung nachgewiesen wurde¹, berechnet sich das Normalpotential des Poloniums zu ungefähr $0.35 + 8 \cdot 0.028 = 0.57$ Volt, liegt also in der nächsten Nähe des Silberpotentials, was die leichte Abscheidbarkeit des Poloniums erklärt. Ebenso berechnet sich das Normalpotential des Poloniumsuperoxyds gegen Poloniumnitrat in $\frac{1}{1000}$ normaler HNO_3 zu $+0.89$ Volt; hierbei ist angenommen, daß eine Verdünnung um eine Zehnerpotenz das Elektrodenpotential nicht um den theoretischen Wert 0.028 , sondern nur um 0.020 verschiebt.² Das entsprechende Normalpotential des Bleisuperoxyds ist 0.82 Volt (extrapoliert aus einer Bestimmung in $\frac{1}{1000}$ normaler Bleinitratlösung).

Bekanntlich ist die Abscheidung der Superoxyde sehr abhängig von der Säurekonzentration und so variiert die Verteilung des Poloniums zwischen beiden Elektroden jedenfalls auch stark mit dieser. Es gelingt leicht, durch Wahl schwacher Ströme die kathodische Zersetzungsspannung zu überschreiten, ohne die anodische zu erreichen; ebenso ist es möglich, durch geeignete Versuchsanordnungen die anodische Abscheidung stärker zu machen als die kathodische. Genaue Vorschriften wollen wir erst geben, wenn wir die besten Bedingungen festgestellt haben.

¹ G. v. Hevesy, Phys. Zeitschrift, 14, 49 (1913).

² Siehe die Messungen an Bleisuperoxydketten von A. C. Cumming und R. Abegg (Zeitschr. für Elektrochemie, 13, 19 [1907]).

Die fraktionierte Abscheidung des Poloniums als Superoxyd kann als Kunstgriff dienen, wenn es sich um seine Trennung von Edelmetallen, wie Quecksilber, Gold, Platin usw. handelt, da sich letztere bei der Elektrolyse nicht anodisch niederschlagen. Da das Polonium große Neigung zur Hydrolyse und so zur Kolloidbildung zeigt, muß man die Verwendung neutraler oder zu schwach saurer Lösungen vermeiden; wir elektrolysierten meist in $\frac{1}{10}$ normaler Salpetersäure.

Die obigen Werte der Zersetzungsspannung wollen wir nur als vorläufige gelten lassen, da wir hoffen, aus Emanation genügend Polonium zu gewinnen, um das Elektrodenpotential direkt messen zu können. Allerdings muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß die starke Aktivität des in zusammenhängender Schicht abgeschiedenen Po die Messungen vielleicht stören wird.

Zusammenfassung.

Es wird eine Zersetzungsspannungskurve des Poloniums mitgeteilt und daraus auf ein Normalpotential des Poloniummetalls von $+0.57$ Volt und auf die Existenz eines Poloniumsuperoxyds geschlossen, dem ein Normalpotential von $+0.89$ Volt zukommt.

Es wird empfohlen, die Elektrolyse des Poloniums in $\frac{1}{10}$ normaler Salpetersäure vorzunehmen und dabei Goldelektroden zu verwenden, weil sich von diesen das Polonium leicht quantitativ wieder herunterlösen läßt.