

# Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

LXVI.

## Zur Frage der isotopen Elemente

von

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

(Mit 4 Textfiguren).

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

### 1. Der Begriff der Isotopie.

Bekanntlich haben die analytisch-chemischen Trennungsmethoden im Fall einiger Radioelemente völlig versagt; es ist niemand gelungen, Radium *D* von Blei, Mesothorium von Radium, Ionium von Thorium zu trennen, ja es war in diesen (sowie noch zahlreichen andern) Fällen nicht einmal möglich, eine noch so geringe Anreicherung zu erzielen. Je mehr vergebliche Versuche bekannt wurden, desto mehr Anhänger gewann die Ansicht, daß es sich hier um eine prinzipielle Untrennbarkeit handle, von ganz anderer Art, als sie z. B. bei den schwer trennbaren seltenen Erden vorliegt. F. Soddy<sup>1</sup> war der erste, der dieser Ansicht scharfen Ausdruck gab durch die Bezeichnung solcher Elemente als »chemisch und physikalisch praktisch identisch« und der auch systematisch nach neuen Fällen solcher Untrennbarkeit unter den Radioelementen suchen ließ.<sup>2</sup> Besonders auffallend bei den untrenn-

---

<sup>1</sup> Journ. chem. Soc. (1911), p. 72.

<sup>2</sup> A. Fleck, Chem. Soc., 103, 381 (1913).

baren Elementen war die Tatsache, daß sie öfters wesentlich verschiedene Atomgewichte haben, was, seitdem die Identität der  $\alpha$ -Teilchen mit Heliumatomen bekannt war, sich in vielen Fällen mit Sicherheit berechnen ließ; z. B. muß das allgemein als Blei angesehene Endprodukt der Uranreihe, das »Radium G«, ein anderes Atomgewicht haben als das gewöhnliche Blei.<sup>1</sup> Eine Bestätigung der Richtigkeit dieser Schlüsse haben die neuerdings ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen erbracht,<sup>2</sup> die bewiesen, daß tatsächlich das Blei aus Pechblende ein merkbar tieferes Atomgewicht hat als das gewöhnliche Blei und das Blei aus Thoriummineralien.

Der Frage der »Identität« verschiedener Elemente wurde eine erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet, als es gelang, auf dieser Grundlage die Radioelemente in das periodische System einzuordnen.<sup>3</sup> K. Fajans<sup>4</sup> hat im Zusammenhang damit darauf hingewiesen, daß diese Anschauung im ganzen periodischen System durchführbar ist und daß möglicherweise auch die gewöhnlichen Elemente Gemische sind. Eine solche Gruppe von Elementen, die denselben Platz im periodischen System einnehmen, hat Fajans mit dem Namen »Plejade« bezeichnet, die einzelnen Glieder wurden von Soddy »isotope« Elemente genannt. Das Fehlen eines Ioniumspektrums in Ionium-Thoriumpräparaten<sup>5</sup> war kaum anders zu erklären, als durch die Annahme, daß isotope Elemente nicht nur in ihren chemischen Eigenschaften, sondern auch in ihrem Spektrum keine Verschiedenheiten zeigen.

Die Lehre von den isotypen Elementen fand bei Chemikern und Physikern nur schwer Eingang; bei den ersteren wohl hauptsächlich deswegen, weil sie seit Aufstellung des perio-

<sup>1</sup> S. z. B. G. v. Hevesy, *Physik. Zeitschrift*, *14*, 61 (1913).

<sup>2</sup> Th. W. Richards und M. Lemberg; siehe K. Fajans (*Zeitschr. f. Elektrochemie*, *14*, 449 [1914]) auf dessen Veranlassung diese Untersuchung ausgeführt wurde; O. Hönigsmid (ebenda p. 452); M. Curie, *C. R.* *158*, 1676 (1914); F. Soddy, *Journ. Chem. Soc.*, *105*, 1402 (1914).

<sup>3</sup> A. S. Russel, *Chem. News*, *107*, 49 (1913); K. Fajans, *Physik. Z.* *14*, 136 (1913); F. Soddy, *Chem. News*, *107*, 97 (1913).

<sup>4</sup> *Chem. Ber.* *46*, 422 (1913).

<sup>5</sup> F. Exner und E. Haschek, diese *Sitzungsber.* *121*, 175 (1912); A. S. Russell und R. Rossi, *Proc. Roy. Soc.* *87*, 478 (1912).

dischen Systems gewohnt waren, das Atomgewicht als Fundamenteigenschaft der Elemente anzusehen, bei den letzteren aus dem Grunde, weil kein Fall bekannt war, in dem zwei verschiedene Elemente dasselbe Spektrum zeigten und eine solche Annahme auch mit den herrschenden Vorstellungen von der Entstehung der Spektrallinien schwer vereinbar schien.<sup>1</sup> Diese Bedenken wurden beseitigt und gleichzeitig unsere ganze Vorstellung vom Wesen isotoper Elemente wesentlich vertieft durch die von E. Rutherford<sup>2</sup> und N. Bohr<sup>3</sup> entwickelten Anschauungen über die Konstitution der Atome und durch die Versuche von H. Moseley<sup>4</sup> über die Röntgenspektren der Elemente. Nach dem Rutherford'schen Atommodell ist die Masse des Atoms auf einem verschwindend kleinen Raum in seinem Mittelpunkt vereinigt, positiv geladen, und die Anzahl dieser positiven Ladungen und nicht das Atomgewicht ist in erster Linie für die Eigenschaften des betreffenden Elements bestimmend. Denn mit der Größe der Ladung des positiven Kerns ist auch die Anzahl der Elektronen gegeben, die den Raum zwischen Kern und Oberfläche des Atoms einnehmen und von ihrer Zahl und Anordnung hängen alle chemischen und physikalischen Eigenschaften des Elementes ab; ausgenommen sind nur Gravitation und Radioaktivität. Es sind verschiedene Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß der Kern aus Wasserstoff- und Heliumatomen besteht, doch sind unsere Kenntnisse über seinen Aufbau und seine Stabilitätsbedingungen noch sehr mangelhaft. Eine Instabilität des Kernes hat die radioaktiven Erscheinungen zur Folge und es ist mit der Rutherford-Bohr'schen Theorie sehr gut vereinbar, daß die Kerne zweier Atome gleiche Ladungszahl und gleiche physikalische und chemische Eigenschaften, aber verschiedene Masse und Stabilität haben (z. B. Radium *D* und Blei).

Eine annähernde Ermittlung der Ladungszahl der Kerne wird ermöglicht durch die Versuche über Streuung der

---

<sup>1</sup> A. Schuster, *Nature*, 91, 30 (1913).

<sup>2</sup> *Phil. Mag.*, 21, 669 (1911).

<sup>3</sup> *Ebenda*, 26, 1 (1913).

<sup>4</sup> *Ebenda*, 26, 1024 (1913).

$\alpha$ -Teilchen von H. Geiger und E. Marsden<sup>1</sup> und genauer durch die vor kurzem ausgeführte Untersuchung von H. Moseley über Röntgenstrahlenspektren. Die Kenntnis der Wellenlängen der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Elementes erlaubt unter gewissen Voraussetzungen die Berechnung der Kernladung und dabei ergab sich, daß diese Ladung stets um 1 steigt, wenn man von einem Platz des periodischen Systems zum nächsthöheren übergeht.<sup>2</sup> Im allgemeinen bedeutet dies einen Aufstieg zum Element mit dem nächst höheren Atomgewicht, aber auch bei den wenigen Ausnahmen, wo die chemischen Eigenschaften der Elemente dazu zwangen, das Element mit dem niedrigeren Atomgewicht später einzuordnen (z. B. Kobalt und Nickel), erleidet die erwähnte Regel keine Ausnahme und beweist somit, daß es nicht das Atomgewicht, sondern die Ladungszahl ist, welche den Platz eines Elements im periodischen System bestimmt. Dementsprechend lassen sich die einzelnen Plätze durch Angabe der Kernladung numerieren; Aluminium z. B. erhält so die »Atomnummer« 13, Gold die Atomnummer 79 usw., dazwischen sind alle verfügbaren Nummern bereits durch bekannte Elemente vertreten bis auf drei.

Daß es Elemente mit verschiedenem Atomgewicht und gleicher Kernladung gibt, haben E. Rutherford und C. Andrade<sup>3</sup> direkt durch Bestimmung des Röntgenspektrums von Radium *B* bewiesen, welches sich als gleich ergab mit dem bei Blei zu erwartenden.

Isotope Elemente unterscheiden sich nach dieser Anschauung nur durch Struktur und Masse des Kerns. Die Struktur geht in die übliche Physik und Chemie nicht ein, sie ist nur für die Radioaktivität von Bedeutung; die radioaktiven Eigenschaften aber waren es, die überhaupt die Unterscheidung isotoper Elemente ermöglichten, und mit wenigen Ausnahmen (Metaneon, die verschiedenen Bleiarten) sind wir ja auch heute nur in jenen Fällen vom Vorhanden-

<sup>1</sup> Wien. Ber., 121, 2362 (1912).

<sup>2</sup> Phil. Mag., 26, 1024 (1913) und 27, 705 (1914); Vgl. auch A. van den Broek, Phys. Zeitschr., 14, 32 (1913).

<sup>3</sup> Phil. Mag., 27, 854 (1914).

sein solcher isotoper Elemente unterrichtet, in denen wenigstens eines radioaktiv ist. Eine Trennung unter Benutzung der radioaktiven Unterschiede scheint nicht denkbar; anders verhält es sich mit der zweiten Fundamenteigenschaft des Kerns, der Gravitation, welche, wenigstens theoretisch, sowohl Unterscheidung wie Trennung ermöglicht.

Es ist für diese Überlegungen praktisch zwischen Gravitationseigenschaften und Elektroneneigenschaften zu unterscheiden; bei allen Anwendungen der Wage (in erster Linie Atomgewichtsbestimmungen, ferner Löslichkeitsbestimmungen<sup>1</sup> usw.) kommen Verschiedenheiten des Gewichts der Atome unmittelbar zur Geltung und auch die Diffusion im Dampfzustand hängt merklich von der Masse ab und erlaubt sogar eine Trennung; so ist es Ashton<sup>2</sup> gelungen, Metanon und Neon zu fraktionieren. Auch das Zentrifugieren ist ein Vorgang, bei dem die Masse zur Geltung kommt, und wird in manchen Fällen zur Trennung dienen können. Dagegen betrachtet die erwähnte Theorie die chemischen Eigenschaften als weitgehend von der Masse unabhängig und ebenso auch das Spektrum und den Radius des Atoms.

Die Unterscheidung zwischen Gravitations- und Elektroneneigenschaften ist natürlich nur in Grenzfällen scharf durchführbar; so ist die Geschwindigkeit der Diffusion in Flüssigkeiten, die erster Linie vom Radius bedingt ist, von der Masse nicht ganz unabhängig<sup>3</sup> und nach Bohr soll dasselbe auch von der Rydberg'schen Konstante der Spektralserien gelten;<sup>4</sup> ein Atomgewichtsunterschied von 1% beeinflusst die letzterwähnte Größe um etwa  $\frac{1}{5000}$ %. Auch die Eigenschwingungen der Moleküle im Raumgitter und sonach die spezifischen Wärmen sind möglicherweise bei Isotopen schon merklich verschieden.<sup>5</sup>

---

<sup>1</sup> K. Fajans, Die Naturwissenschaften, 2, 544 (1914).

<sup>2</sup> British Ass. Rep., Birmingham, 1913.

<sup>3</sup> G. v. Hevesy, Phys. Z., 14, 1209 (1913).

<sup>4</sup> Phil. Mag., 27, 512 (1914).

<sup>5</sup> K. Fajans, Die Naturwissenschaften, 1. c.

## 2. Können isotope Elemente einander chemisch vertreten?

Aus dem Gesagten geht hervor, daß isotope Elemente gewiß nicht wirklich identisch sind; es fragt sich nun, ob man sie dennoch als chemisch identisch bezeichnen kann, d. h., ob sie einander in ihrer chemischen Massenwirkung völlig vertreten können. Bekanntlich kommt es bei allen chemischen Reaktionen auf die Konzentration der beteiligten Stoffe an (Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage); wenn Isotope chemisch identisch sind, muß als Konzentration die Summe der vorhandenen isotonen Elemente eingesetzt werden. Z. B. wäre das Löslichkeitsprodukt des bariumfreien Radium-Mesothoriumchlorids in der Form zu schreiben:  $[\text{Ra}^{++} + \text{Mesoth}^{++}][\text{Cl}^-]^2 = K$ . Die Tatsache der chemischen Untrennbarkeit isotoner Elemente spricht für diese Anschauung, ist aber nicht beweisend; die Radioelemente lassen sich bekanntlich<sup>1</sup> unter Umständen trotz außerordentlich großer Verdünnung mit Niederschlägen ausfällen, wenn das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Radioelementes noch lange nicht erreicht ist. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß die Adsorbierung einer Verbindung mit ihrer Schwerlöslichkeit parallel läuft,<sup>2</sup> daß also z. B. Radium *D* (isotop mit Blei) von Bariumsulfat deshalb adsorbiert werden muß, weil das Sulfat des Pb wie das des Ba schwerlöslich ist; es wäre eine denkbare Annahme, daß die Ausfällung des Radium *D* mit den verschiedenen Bleiverbindungen gleichfalls eine Adsorption vorstellt auf Grund eines vollkommenen Parallelismus in der Löslichkeit aller Salze. Auch ein vollkommener Isomorphismus aller Verbindungen und Entstehung fester Lösungen könnte zur Erklärung herangezogen werden.<sup>3</sup> Bei beiden Erklärungsmöglichkeiten wären Radium *D* und Blei chemisch außerordentlich ähnlich, die Frage aber, ob sie im obigen Sinn vertretbar sind, bliebe noch offen.

<sup>1</sup> Vgl. Fajans u. Beer, Ber. Deutschen chem. Ges., **46**, 3486 (1913).

<sup>2</sup> K. Horowitz u. F. Paneth, diese Sitzungsberichte vom 9. Juli 1914; Zeitschr. f. physik. Chemie, 1915.

<sup>3</sup> Adsorptionsversuche, zum mindesten solche an Kohle, eignen sich zur Entscheidung dieser Frage nicht; denn wie H. Freundlich, W. Neu-

Nun gibt es einen besonders anschaulichen Weg, die völlige Vertretbarkeit zu prüfen. Bei elektrochemischen Vorgängen ist ein Potentialsprung definiert durch die Ionenkonzentration des betreffenden Metalles; wenn nun zwei Elemente ( $A$  und  $B$ ) vertretbar sind, so muß der Zusatz der Ionen des Elementes  $B$  zu denen von  $A$  dieselbe Wirkung auf den Potentialsprung ausüben, als ob das Element  $A$  auf die Ionenkonzentration  $A+B$  erhöht worden wäre. Z. B. muß der Potentialsprung RaD-Metall | RaD-Nitratlösung durch Bleinitratzusatz im Sinn der Nernst'schen Theorie der galvanischen Stromerzeugung ebenso geändert werden, wie wenn wir die RaD-Ionenkonzentration gesteigert hätten und vice versa.

Statt des Elektrodenpotentials eines Metalles läßt sich die nach Le Blanc gleich große Spannung betrachten, bei welcher sich das betreffende Element elektrolytisch abscheiden läßt, die sogenannte Zersetzungsspannung. Es war dies der erste Weg, den wir zur Lösung obiger Frage einschlugen, nämlich die Feststellung, ob die Zersetzungsspannung eines Elementes sich bei Zusatz des isotopen Elementes verschiebt. Die Empfindlichkeit radioaktiver Methoden gestattet, auch die unwägbaren Mengen, die sich stets unterhalb der Zersetzungsspannung abscheiden, quantitativ zu bestimmen und dies bot uns eine zweite Methode, die Frage zu prüfen: wir untersuchten die Änderung dieser Mengen bei Zusatz isotoper Elemente. Die dritte Methode beruhte direkt auf der Messung des Potentialsprungs, den eine RaD-Superoxyd-Elektrode zeigte. Über die Methode der Abscheidung des RaD-Superoxyds, dessen Darstellung aus Emanation uns in sichtbaren Mengen gelungen ist, wird weiter unten Näheres angegeben.

mann und H. Kaempfer (Physik. Zeitschr. 15, 537 [1914]) vor kurzem gezeigt haben, üben die verschiedenartigsten Stoffe auf diese Adsorption einen sehr ähnlichen Einfluß aus. Doch lassen sich den erwähnten Versuchen auch keine Argumente gegen die Vertretbarkeit entnehmen, da es doch sehr gut möglich ist, daß in manchen Fällen die Isotopie zweier Elemente die Adsorption des einen verhindert, auch wenn in andern ein völlig verschiedener Grund dieselbe Wirkung hat. Auch die beobachtete Verdrängung des Uran X durch Thorium ist vom Standpunkt der kinetischen Theorie vollkommen verständlich; einen Gegenbeweis würde sie nur dann bilden, wenn gezeigt werden könnte, daß das Konzentrationsverhältnis Uran X: Thor nachher in der Lösung größer ist als an der Kohlenoberfläche.

### 3. Untersuchungen über die Vertretbarkeit der Isotopen.

#### a) Die Zersetzungsspannung von Radioelementen.

Wir haben in Fig. 1 eine Zersetzungsspannungskurve zweiter Art<sup>1</sup> für Radium *E* aufgenommen; die Lösung war an Ra *E* (isotop mit Wismut) ungefähr  $10^{-9}$  normal.

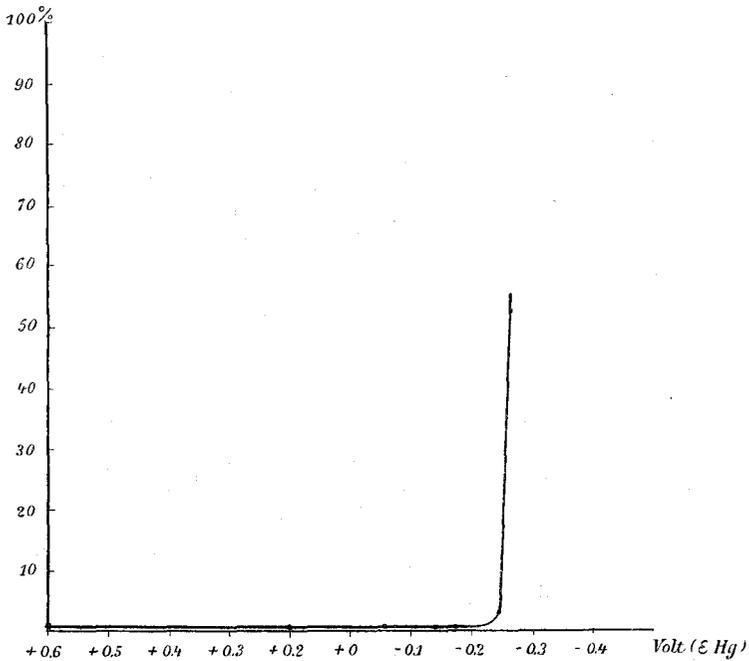


Fig. 1.

Abscheidung des Ra *E* aus wismutfreier Lösung. Die Lösung ist  $10^{-9}$ normal an Ra *E* und  $1/10$ normal an  $\text{HNO}_3$ .

Man sieht aus der Kurve, daß sich bei jedem Potential etwas Ra *E* abscheidet, das dank der Empfindlichkeit der Meßmethode quantitativ bestimmbar ist, daß aber bei  $-0.24$

<sup>1</sup> Vgl. F. Paneth und G. v. Hevesy, Sitzber. d. Akad. d. Wiss. in Wien 122, S. 1039; Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, 44, S. 3.

Volt (gegen die Quecksilber-Kalomelektrode gemessen) eine sprunghafte Zunahme der abgeschiedenen Menge eintritt. Setzen wir nun zur Lösung Wismutnitrat bis zur Erreichung der Normalität ( $\text{Bi} + \text{Ra E}$ )  $10^{-4}$  zu, so liegt der charakteristische Sprung bei  $-0.14$ , also um 100 Millivolt tiefer (siehe Fig. 2). Nach der Nernst'schen Theorie ist zu erwarten, daß beim dreiwertigen Bi eine Änderung der Kon-

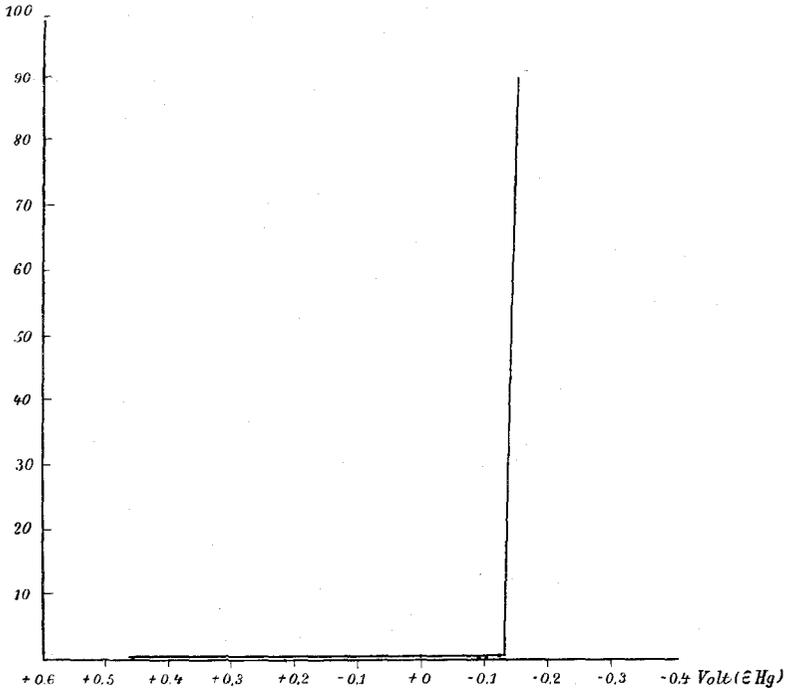


Fig. 2.

Abscheidung des Ra E aus wismuthaltiger Lösung. Die Lösung ist  $10^{-9}$ -normal an Ra E und  $\frac{1}{10}$  normal an  $\text{HNO}_3$ . Gesamtnormalität der Wismutisotopen  $10^{-4}$ .

zentration um eine Zehnerpotenz ein Sinken des Zersetzungspotentials um 18 Millivolt zur Folge habe; in unserm Fall sind daher 90 Millivolt zu erwarten. Der Knick in der Kurve des reinen Ra E ist zwar deutlich, aber immerhin nicht so scharf wie bei Ra E + Bi, eine Erscheinung, die jedenfalls damit zusammenhängt, daß im ersteren Fall, auch wenn die

ganze vorhandene Menge Ra E abgeschieden würde, die Elektrode noch nicht mit einer Schicht von Ra E überzogen sein könnte.

Die Unschärfe wird bei noch verdünnteren Lösungen, z. B. im Fall unserer Th B-Versuche, noch größer. Die Lösung war an Th B rund  $10^{-12}$ normal. Der Sprung für die Super-

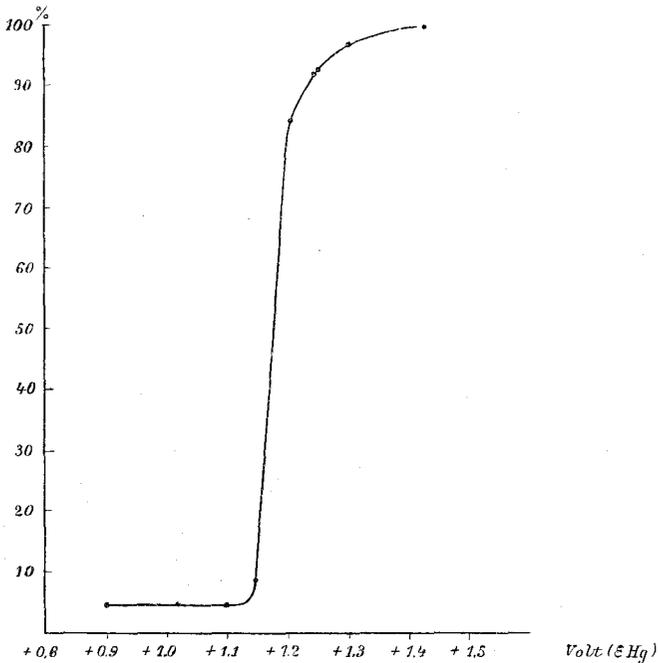


Fig. 3.

Abscheidung des Th B-Superoxyds aus bleifreier Lösung. Die Lösung ist  $10^{-12}$ normal an Th B und  $1/1000$ normal an  $\text{HNO}_3$ .

oxydabscheidung, die sich leichter verfolgen läßt als die des metallischen Th B, liegt bei +1.13 Volt (siehe Fig. 3). Da die Zersetzungsspannung in  $1/1000$ normaler Bleinitratlösung, die mit  $\text{PbO}_2$  gesättigt ist, bei 0.87 liegt, so beträgt die Verschiebung 0.26 Volt. Nach dem Unterschied der Konzentration von 9 Zehnerpotenzen wäre theoretisch eine Differenz von  $9 \times 28 = 252$  Millivolt zu erwarten, also ein sehr gut überein-

stimmender Wert.<sup>1</sup> Auf einzelne Schwierigkeiten, die sich bei diesen Bestimmungen ergeben haben, wird bei der Besprechung der experimentellen Details eingegangen werden.

### b) Die Abscheidung unterhalb der Zersetzungsspannung.

Wie vor längerer Zeit<sup>2</sup> gezeigt wurde, scheidet sich auch unterhalb der Zersetzungsspannung eine geringe Menge jedes Elementes aus, die mit Hilfe der empfindlichen Methoden, die uns hier zur Verfügung stehen, gemessen werden kann. So z. B. scheiden sich von Ra *E* bei ca.  $-0.17$  Volt in 24 Stunden an einer quadratzentimetergroßen Elektrode bei guter Rührung 4 ‰ aus; diese Abscheidung wird nicht beeinflusst durch das Vorhandensein fremder Ionen in der Lösung, ausgenommen die des Bi. Machen wir die Lösung  $\frac{1}{100}$ normal an Bi-Ionen, so verschwindet die Abscheidung des Ra *E*. Bei höherer Konzentration muß naturgemäß die prozentische Abscheidung viel geringer sein; 4 ‰ einer  $\frac{1}{100}$ normalen Bi-Nitratlösung würden ja schon einige Milligramm betragen, also eine sichtbare Deckschicht bilden, die unter der Zersetzungsspannung nicht entstehen kann. Dieser spezifische Einfluß der Bi-Ionen auf die Ra *E*-Ionen läßt sich nicht anders als durch eine Vertretbarkeit dieser Isotopen deuten.

Analoges fanden wir beim Th *B*, unabhängig davon, ob wir es als Metall oder als Superoxyd abschieden.<sup>3</sup> So schlugen sich z. B. bei 1 Volt, also unterhalb des Abscheidungs-potentials, bereits 5 ‰ nieder, welche Abscheidung durch die Anwesenheit von Thallium- oder anderen dem Blei nahe-

---

<sup>1</sup> Nimmt man als Verschiebung pro Zehnerpotenz den von A. Cumming und R. Abegg (Zeitschrift für Elektrochemie 13, 19 [1907]) experimentell bestimmten Mittelwert von 20 Millivolt an, so ist die Übereinstimmung weniger gut, aber mit Rücksicht auf die großen Fehlerquellen dieser Versuche noch immer leidlich. Ein ähnlicher Mittelwert ergibt sich auch aus unseren weiter unten angegebenen Messungen.

<sup>2</sup> G. v. Hevesy, Phil. Mag., 23, 628 (1912).

<sup>3</sup> Die anodische Abscheidung von Th *B* bei stark positiven Potentialen wurde durch die Bildung von Th *B*-Superoxyd erklärt (F. Paneth und G. v. Hevesy, Wiener Akad. Ber., 122, 1037 [1913]).

stehende Ionen in keiner Weise beeinflußt wurde. In  $\frac{1}{100000}$ -normaler Bleinitratlösung ging sie schon auf  $\frac{1}{2}\%$  herunter und in  $\frac{1}{1000}$ -normaler auf einen nicht mehr nachweisbaren Bruchteil. Natürlich findet auch hier eine durch die hohe Konzentration dem absoluten Wert nach gesteigerte Abscheidung statt, aber die Stelle der meisten Th *B*-Atome wird, dem Konzentrationsverhältnis beider entsprechend, durch Bleiatome eingenommen.

### c) Direkte Messung einer Ra *D*-Superoxydkette.

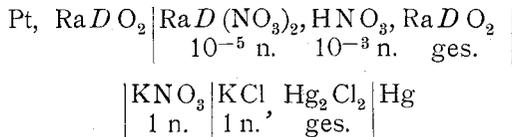
Bei der Frage nach der Isotopie der Elemente ist man meist auf indirekte Methoden wie die oben beschriebenen angewiesen, da kein einziger Fall bekannt ist, wo von zwei Isotopen beide rein in sichtbarer Menge vorliegen. Sichtbare Mengen können nur von relativ langlebigen Elementen zur Verfügung stehen, bei der Gewinnung aus Mineralien werden sie aber stets mit den Isotopen verunreinigt, wie Uran II mit Uran I, Ionium mit Thorium, Mesothorium mit Radium usw. Das Ra *D*, das eine Mittelstellung zwischen langlebigen und kurzlebigen einnimmt, ist bei der Gewinnung aus Pechblende stets mit etwa der 10 millionenfachen Menge Blei vermischt; die uns zur Verfügung stehende beträchtliche Quantität Radiumemanation gab uns aber die Möglichkeit, direkt sichtbare Mengen von Ra *D* zu gewinnen, das vermöge seiner Entstehung aus Emanation, die in Quarzgefäßen zerfallen gelassen wurde, sicher völlig bleifrei war.

Nach Verlauf einiger Wochen wurden die zugeschmolzenen, inzwischen tief braunviolett gefärbten Kolben geöffnet, mit Salpetersäure, die eigens durch einen Quarzkühler destilliert worden war, ausgespült, und die Lösung eingedampft. Dabei wurde dafür Sorge getragen, daß sie bis zur Beendigung der Elektrolyse nur mit Quarz- und nicht mit Glasgefäßen in Berührung kam. Je nach den Bedingungen der Elektrolyse wurde metallisches Ra *D* oder Ra *D*-Superoxyd auf kleinen Platindrähtchen als sichtbarer Beschlag erhalten; Vorversuche ließen uns dieses Resultat erwarten, denn wir überzeugten uns, daß geringere Mengen als  $\frac{1}{1000}$  mg Blei als Superoxyd noch deutlich sichtbar und elektromotorisch

wirksam sind, d. h. zum Aufbau einer Kette verwendet werden können.<sup>1</sup> Wir haben mit verschiedenen Emanationsmengen gearbeitet, im Durchschnitt  $\frac{1}{2}$  Curie, doch genügen zur Ausführung der Versuche bereits 100 bis 200 Millicurie.

Die Aktivität der Drähte war, wie wir uns durch Messung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strahlung überzeugten, von der für reines, bleifreies Ra D zu erwartenden Größenordnung; übrigens waren unsere Einrichtungen so sehr bleifrei, daß wir eine künstliche Verunreinigung von  $10^{-9}$  gr Pb noch nachweisen konnten.

Wir maßen folgende Kette:



Wir fanden den Wert  $+0.884$  Volt. Ein unter denselben Bedingungen gemessenes  $\text{PbO}_2$ -Potential in derselben Ra D-Lösung ergab als Mittel  $0.888^2$ .

Konzentration an Ionen Ra D+Pb	Pb O <sub>2</sub>		Ra D O <sub>2</sub>	
	Potential	Abnahme des Potentials	Potential	Abnahme des Potentials
$\frac{1}{100000}$	0.906	—	0.906	—
$\frac{1}{1000}$	0.874	0.032	0.868	0.038
$\frac{1}{10}$	0.837	0.037	0.838	0.030
Gesamtabnahme des Potentials . . . . .	—	<b>0.069</b>	—	<b>0.068</b>

<sup>1</sup> Vgl. A. Königsberger und W. J. Müller, Phys. Zeitschr., 6, 849 (1905); 12. 606 (1911).

<sup>2</sup> Die Ra D (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Konzentration konnte nur auf etwa eine Zehnerpotenz genau ermittelt werden, so daß nur auf die Übereinstimmung der beiden Potentiale, nicht auf ihre absolute Größe Gewicht gelegt werden soll; die Darstellung der Ra D (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung geschah durch kathodische Polarisation und dadurch bewirkte Auflösung des elektrolytisch dargestellten Ra D-Superoxyds in einem bekannten Flüssigkeitsvolumen.

Bei einer anderen Versuchsreihe setzten wir allmählich Bleinitrat zu und fanden die vorstehenden elektromotorischen Kräfte (bei 20°).

Man sieht, daß die Ketten innerhalb der Fehlergrenzen identisch sind. Wir wollen darauf weniger Gewicht legen als auf die Tatsache, daß der Zusatz von Pb-Ionen zur Ra *D*-Nitratlösung auf den Potentialsprung des Ra *D*-Superoxyds vollkommen dieselbe Wirkung ausübt, die nach der Nernst'schen Theorie die Ra *D*-Ionen (und nur diese) haben sollten. Dies beweist eindeutig, daß in der Nernst'schen Formel  $\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C}$  unter *c*, der Ionenkonzentration, die Summe der vorhandenen isotopen Ionen zu verstehen ist.

Eine besondere Eigenart dieser Ra *D*-Superoxydelektroden verdient noch Erwähnung. Läßt man sie einige Zeit an der Luft stehen, so zeigen sie unmittelbar nach dem Eintauchen ein Potential, das um 1 bis 2 Zehntelvolt höher sein kann, als das sich nach einiger Zeit einstellende konstante Elektrodenpotential. Es hängt dies wahrscheinlich mit der starken Ionsation in der Umgebung des Drahtes zusammen.

#### d) Experimentelle Einzelheiten.

Die Aufnahme der oben geschilderten Kurven der Zersetzungsspannung von Ra *E* geschah folgendermaßen: in 25 cm<sup>3</sup> einer 1/10 normalen Lösung von Salpetersäure tauchten wir zwei quadratzentimetergroße Goldelektroden und polarisierten sie längere Zeit hindurch, bis sich das gewünschte Elektrodenpotential konstant eingestellt hatte. Durch Hindurchleiten eines Stickstoffstromes besorgten wir eine gleichmäßige Bewegung der Flüssigkeit. Nachdem Konstanz des Potentials erreicht war, setzten wir wenige Zehntel Kubikzentimeter einer Ra *E*, beziehungsweise Ra *E* und Bi, enthaltenden Lösung gleichkonzentrierter Salpetersäure zu<sup>1</sup> und ließen den

<sup>1</sup> Der Zusatz so geringer Bi-Mengen, die die Lösung etwa 10<sup>-7</sup> normal machten, bewirkte oft eine anfängliche Änderung des Kathodenpotentials um mehrere Millivolt.

Versuch 24 Stunden im Gang. Nach dieser Zeit wurden die Elektroden ohne Stromunterbrechung herausgenommen, in stets gleicher Weise mit destilliertem Wasser abgespült und in einem Elektroskop gemessen;  $5\text{ cm}^3$  der Lösung wurden auf einem Uhrglas eingedampft und gleichfalls gemessen, woraus sich die prozentische Abscheidung von Ra *E* berechnen ließ. Ähnlich wurden auch die Th *B*-Versuche ausgeführt; hier wurde die aktive Lösung zu  $100\text{ cm}^3$   $\frac{1}{1000}$ normaler Salpetersäure zugesetzt und die Abscheidung auf entsprechend vorbehandelten Platinelektroden von  $4 \times 2\text{ cm}^2$  Fläche vorgenommen. Die Potentialdifferenz wurde mittels eines Siemens'schen Kompensationsapparates gemessen.

Die Ra *E*-Lösung war direkt aus Emanation gewonnen, das Th *B* durch Exponieren eines Platinblechs gegen Radiumthor. Besondere Sorgfalt wurde im letzteren Fall darauf verwendet, Blei vollständig auszuschließen; einen Teil der Versuche führten wir in Quarzgefäßen und mit speziell für diesen Zweck gereinigtem Wasser<sup>1</sup> aus und untersuchten systematisch die Einwirkung, die Zusatz sehr geringer Bleimengen auf die Abscheidung von Th *B* unterhalb der Zersetzungsspannung hat.

Folgende Tabelle zeigt deutlich die Abnahme der prozentischen Th *B*-Abscheidung aus einer  $\frac{1}{1000}$ normal-salpetersauren Lösung an Platinelektroden ( $+0.4$  Volt  $E_{\text{Hg}}$ ) bei zunehmender Bleikonzentration; bei jedem Versuch wurden 4 Elektrodenflächen gemessen und daraus das Mittel genommen.

Gesamtkonzentration der Blei-Isotopen	Abgeschiedene Menge Th <i>B</i> in % der ursprünglich vorhandenen
$5 \cdot 10^{-12}$ normal	0.98 %
$10^{-9}$	0.75
$10^{-7}$	0.86
$10^{-5}$	0.105
$10^{-3}$	nicht mehr nachweisbar

<sup>1</sup> Die Reinigung des Wassers war die für Atomgewichtsbestimmungen übliche (vgl. O. Hönigschmid, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, VIII, S. 8).

Man sieht, daß bis zu einer Konzentration der Lösung von  $10^{-7}$  normal die Abscheidung praktisch unverändert bleibt, bei  $10^{-5}$  Normalität ist bereits ein starkes Sinken zu bemerken, und bei  $10^{-3}$  ist die Abscheidung überhaupt nicht mehr meßbar. Diese Methode — die sich durch Wahl kleinerer Elektroden jedenfalls noch verfeinern läßt — gestattet es, sehr geringe Mengen inaktiven Bleis noch nachzuweisen, denn Zusatz eines anderen Elementes, z. B. des dem Blei nahestehenden Thalliums, hat auch in einer Konzentration von  $10^{-3}$  normal keinen merkbaren Einfluß auf die Abscheidung des Th B.

Die Bestimmung der Zersetzungsspannung nach der oben erwähnten Methode hat zur Voraussetzung, daß die Stromstärke groß genug ist, um die Abscheidung der gesamten Menge des Radioelementes innerhalb der Versuchsdauer bewirken zu können. Letztere Bedingung ist, wie leicht ersichtlich, z. B. bei der Elektrolyse einer  $1/1000$  normalen Bleinitratlösung bei weitem nicht mehr erfüllt, denn das Elektrodenpotential ist bei unserer Anordnung erreicht bei einer Stromstärke von etwa  $3 \cdot 10^{-6}$  Ampère, welche im Verlauf von 24 Stunden nur einen ganz verschwindenden Bruchteil der vorhandenen Bleiionen zur Ausfällung bringen kann. Dies sei besonders betont, denn beachtet man diesen Punkt nicht, so findet man bei der Ermittlung der Zersetzungsspannung nach der erwähnten Methode (sprungweise Zunahme der ausgeschiedenen Mengen) einen zu hohen Wert. Fig. 4 zeigt z. B. die scheinbare Zersetzungsspannung von Th B aus  $1/100000$  normaler Lösung; sie liegt wesentlich höher als berechnet, was wahrscheinlich in dem oben erwähnten Grund seine Erklärung findet.

Wir hoffen, auf manche der hier besprochenen Punkte, besonders auf die Abscheidung unterhalb der Zersetzungsspannung, noch zurückkommen zu können.

#### 4. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Verschiedenheit der Atomgewichte einzelner isotoper Elemente steht, wie bereits oben erwähnt, außer Zweifel. Daraus folgt, daß sie, soweit Gravitationseigenschaften

in Frage kommen, nicht identisch sind, und daß z. B. beim Zentrifugieren Mesothorium leichter von Barium zu trennen sein muß als sein Isotop, das Radium, daß also, von diesem Standpunkt aus betrachtet, Radium dem Barium näher, steht als Mesothorium. Die Frage, ob die chemischen Eigenschaften isotoner Elemente einen ähnlichen Unterschied erkennen lassen,

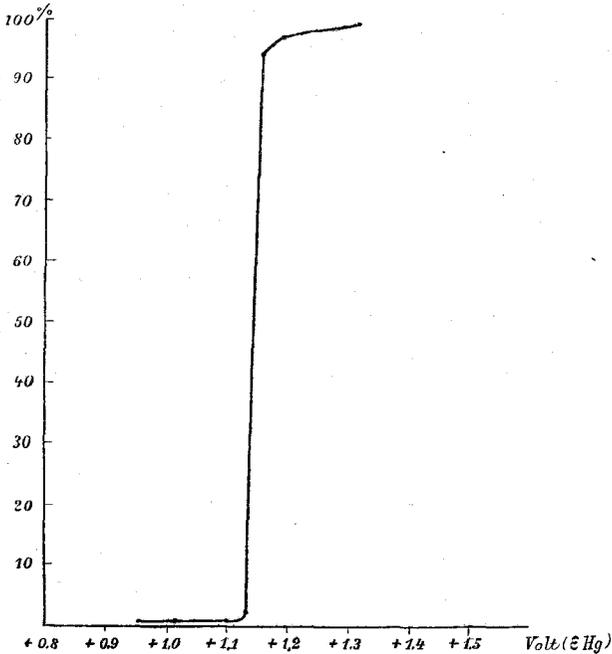


Fig. 4.

Abscheidung des Th-B-Superoxyds aus bleihaltiger Lösung. Die Lösung ist  $10^{-12}$ normal an Th-B und  $\frac{1}{10000}$ normal an  $\text{HNO}_3$ . Gesamtnormalität an Bleiisotopen  $10^{-5}$ .

müssen wir auf Grund unserer Versuche dagegen verneinen; wir haben eine völlige Vertretbarkeit im elektrochemischen Verhalten gefunden, das ja besonders anschaulich die Betätigung der chemischen Individualität erkennen läßt. Es ließ sich die vollständige Gleichwertigkeit isotoner Elemente nachweisen, woraus man schließen muß, daß das Massenwirkungsgesetz (vgl. Absatz 2) tatsächlich zu schreiben ist.

$$\frac{[\Sigma \text{ Isotope } A]^{n_1} [\Sigma \text{ Isotope } B]^{n_2} \dots \dots}{[\Sigma \text{ Isotope } A']^{n'_1} [\Sigma \text{ Isotope } B']^{n'_2} \dots \dots} = K$$

Es scheint demnach, daß Isotopen bei chemischen Prozessen einander vertreten können und die Frage, wieweit diese Vertretbarkeit geht, ist auch vom thermodynamischen Standpunkt aus interessant. Sie hängt mit dem sogenannten Gibbs'schen Paradoxon nahe zusammen. Wenn man zwei Gefäße mit zwei verschiedenen Gasen hat und diese ohne Arbeitsleistung diffundieren läßt, so findet eine Entropiezunahme statt. Hat man statt zweier verschiedener Gase in beiden Gefäßen dasselbe Gas und öffnet jetzt die Zwischenwand, so ändert sich die Entropie nicht. Die Größe der Verschiedenheit der beiden Gase ist für die Entropieänderung gleichgültig und man kann die beiden Gase immer ähnlicher und ähnlicher wählen, ohne daß dies auf die Größe der Entropiezunahme einen Einfluß ausübt. Im Augenblick aber, wo die Gase identisch werden, bleibt die Entropie un geändert. Wenn wir den zweiten Hauptsatz als Wahrscheinlichkeitssatz fassen, ist das selbstverständlich, da zwei Dinge entweder unterscheidbar oder nicht unterscheidbar sind und es hier keine graduellen Unterschiede gibt.

Im Fall der Isotopen scheinen nun Elemente von so außerordentlicher Ähnlichkeit vorzuliegen, daß man angeben muß, welcher Vorgang betrachtet wird, ehe man eine Entscheidung darüber treffen kann, ob sie sich wie ein und derselbe Stoff oder wie zwei verschiedene Stoffe verhalten.

### Zusammenfassung.

Es wurden Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob isotope Elemente einander chemisch völlig vertreten können. Zu diesem Zwecke wurden folgende elektrochemische Methoden angewendet.

1. Es wurde die elektrolytische Abscheidung von Radium *E* mit und ohne Zusatz von Wismut untersucht und festgestellt, daß die Zersetzungsspannung durch Zusatz von Bi in dem Sinn und um den Betrag verschoben wird, wie es nach der Nernst'schen Theorie bei Zusatz des gleichen (Ra *E*) Ions zu

erwarten wäre. Dasselbe Ergebnis lieferte eine Untersuchung der Abscheidung von Thorium *B* mit und ohne Bleizusatz.

2. Es wurde gezeigt, daß die Abscheidung der minimalen Mengen von Radioelementen, die sich unterhalb der Zersetzungsspannung niederschlagen, durch die Anwesenheit der Isotopen verhindert wird, was sich gleichfalls am besten durch Vertretbarkeit erklären läßt.

3. Es wurde Radiumemanation in Quarzgefäßen zerfallen gelassen und das entstandene Radium *D* elektrolytisch als Superoxyd auf Platindrähten niedergeschlagen; es gelang, sichtbare und elektromotorisch bereits wirksame Mengen (einige Tausendstelmilligramm) darzustellen. Die Kette Ra *D*-Superoxyd|Ra *D*-Nitratlösung|Normalelektrode zeigte dieselbe elektromotorische Kraft wie eine entsprechende, aus Bleisuperoxyd aufgebaute, und der Zusatz von Bleiionen zur Ra *D*-Nitratlösung veränderte den Potentialsprung in der gleichen Weise, wie ihn nach der Nernst'schen Theorie ein entsprechender Zusatz von Ra *D*-Ionen ändern würde. Daraus ergibt sich daß in der Nernst'schen Formel

$$s = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C}$$

unter der Ionenkonzentration *c* die Summe der isotopen Elemente zu verstehen ist.

Aus unserer Untersuchung ist demnach der Schluß zu ziehen, daß isotope Elemente einander in ihrer chemischen Massenwirkung tatsächlich vollkommen vertreten können.