

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 76

Über galvanische Ketten aus Blei-Isotopen

Von

G. v. Hevesy und F. Paneth

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1915)

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden,¹ daß die Isotopen Radium *D* und Blei einander in ihren elektrochemischen Reaktionen völlig vertreten können, d. h. wenn man eine Elektrode oder die Ionen der diese umspülenden Lösung teilweise oder gänzlich durch das Isotop ersetzt, wird das Potential der Elektrode nicht geändert; und durch das Potential ist bekanntlich im Sinne der Nernst'schen Theorie eindeutig das elektrochemische Geschehen an der Einzel-elektrode festgelegt.

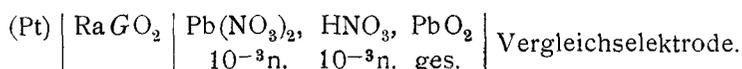
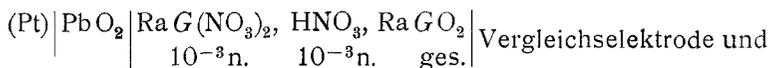
Inzwischen ist es Herrn Prof. O. Hönigschmid und Fräulein Dr. St. Horovitz gelungen, aus ostafrikanischer Pechblende ein anderes Blei-Isotop, Ra *G*, abzuscheiden.² Die chemisch reinen Salze, die sie uns freundlichst zur Verfügung stellten, ermöglichten es uns, unsere früheren mit minimalen Quantitäten Radium *D* ausgeführten Messungen in bequemerer Weise mit Ra *G* zu wiederholen und zu bestätigen und einige neue hinzuzufügen, worüber im folgenden berichtet wird.

¹ G. v. Hevesy und F. Paneth, diese Ber., 123, 1909 (1914); Phys. Zeitschr., 15, 797 (1914).

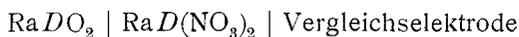
² O. Hönigschmid und St. Horovitz, diese Sitzungsberichte, 123, 2407 (1914).

1.

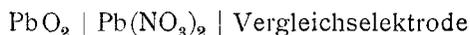
Die Ketten



Bei einer früheren Gelegenheit konnte gezeigt werden, daß der Zusatz von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zum zweiten Glied der Kette

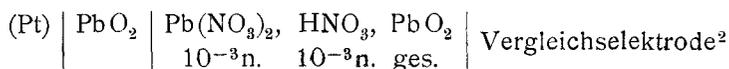


ebenso wirkt, wie wenn man die entsprechende $\text{RaD}(\text{NO}_3)_2$ -Menge zugesetzt hätte.¹ Um dem Einwand zu entgehen, daß der Effekt dadurch vorgetäuscht wird, daß die RaDO_2 -Elektrode infolge eines elektrochemischen Vorganges mit PbO_2 bedeckt wird und wir den Potentialsprung



messen, welcher sich bei weiterem Pb^{++} -Zusatz naturgemäß so verhält, wie es die elektrochemische Theorie fordert, haben wir die folgenden Versuche angestellt.

Die Kette



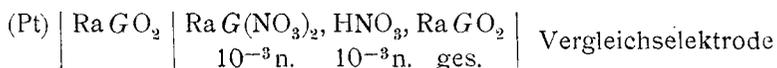
wurde mit Hilfe eines empfindlichen Galvanometers³ bis auf $\pm 1/100$ Millivolt auskompensiert; nun ersetzten wir das

¹ G. v. Hevesy und F. Paneth, l. c.

² Als Vergleichselektrode verwendeten wir auch diesmal die Normalkalomelektrode.

³ Bei diesen Versuchen benutzten wir statt des Kapillarelektrometers ein Galvanometer von einer Empfindlichkeit von $2 \cdot 4 \cdot 10^{-10}$ Ampère pro 1 mm der Skala des Ablesefernröhres und einem Widerstand von 10.000 Ohm als Nullinstrument. Als sehr bequem erwies sich auch der Kompensationsapparat von Siemens und Halske, der die direkte Ablesung von 5 Stellen (bis 10^{-5} , resp. 10^{-7} Volt) gestattete.

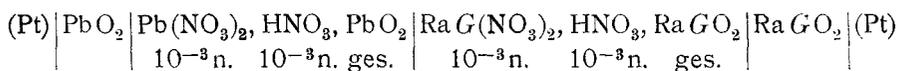
zweite Glied der Kette durch eine gleichnormale $^1 \text{RaG}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, die mit RaGO_2 gesättigt war und den gleichen Gehalt an Salpetersäure hatte, und untersuchten sofort, ob sich die Kompensation geändert hatte. Die erste Ablesung, die schon 2 bis 3 Sekunden nach dem Hineintauchen der Superoxydelektrode gemacht werden konnte, zeigte diese Kette als innerhalb $\pm 1/100$ Millivolt gleich mit der früheren. Da andererseits nachgewiesen werden konnte, daß beim Hineintauchen einer Bleisuperoxydfläche in eine Bleinitratlösung während 10 Sekunden nur ein geringer Bruchteil der Bleiatome der obersten Molekularschicht sich gegen Bleiatome der Lösung austauscht,² folgt daraus, daß wir beim obigen Versuch tatsächlich den Potentialsprung zwischen einer Oberfläche, die im wesentlichen aus PbO_2 bestand, und einer $\text{RaG}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gemessen haben und daß dieser innerhalb $\pm 1/100$ Millivolt dem zwischen Bleisuperoxyd und Bleinitratlösung gleich ist. Dasselbe Ergebnis zeigte die Untersuchung der Kette



beim Ersetzen des zweiten Gliedes durch eine korrespondierende $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung.

2.

Die Kette



Die Normalpotentiale der PbO_2 -Oberflächen schwanken untereinander je nach der Darstellungsart des Superoxydes oft um mehrere Millivolt. Es ist uns jedoch durch genaues Konstanthalten der Versuchsbedingungen gelungen, dünne Schichten von PbO_2 und RaGO_2 auf Platindrähten niederzuschlagen, deren Potentiale in günstigen Fällen nur Differenzen

¹ Die Herstellung der Normallösungen setzt natürlich die Kenntnis der genauen Atomgewichte voraus; für unser RaG hatten Hönigschmid und Horowitz 206·05 gefunden, für Blei 207·18.

² G. v. Hevesy, diese Sitzungsberichte, 14. Januar 1915; Phys. Zeitschr., 16, 52 (1915).

von $\frac{1}{100}$ Millivolt zeigten, wenn eine Kette in der oben angegebenen Weise zusammengestellt wurde; innerhalb dieser Grenze sind ihre Potentiale also als gleich anzunehmen. Es wäre nicht richtig, diese Übereinstimmung als zufällig anzusehen, da sie um so besser erreicht wurde, je sorgfältiger wir die Bedingungen konstant hielten.¹ Doch ist es klar, daß diese Versuche nicht denselben Grad von Sicherheit besitzen wie die unter 1 und 3 beschriebenen, da dort nur Lösungen ausgetauscht werden, die exakter reproduzierbar sind.

Daß das Flüssigkeitspotential in dieser Kette bei der hier erreichbaren Genauigkeit vernachlässigt werden kann, wird durch den folgenden Versuch sehr wahrscheinlich gemacht.

3.

Das Flüssigkeitspotential



Nach der Diffusionstheorie von Nernst eilt bei der Diffusion eines Elektrolyten das schnellere Ion voran, wodurch eine Potentialdifferenz entsteht, die auf die zurückgebliebenen, entgegengesetzt geladenen Ionen beschleunigend wirkt. Entsprechend wird in der Grenzschicht zweier Elektrolyte, deren Ionen verschiedene Beweglichkeiten besitzen, ein sogenanntes »Diffusionspotential« auftreten. Die Frage dieser Flüssigkeitspotentiale wurde theoretisch und experimentell vielfach behandelt.² Nach der allgemeinen von Planck³ gegebenen mathematischen Fassung ist

$$E = 0.02507 \ln \xi \text{ Volt,}$$

¹ In einzelnen Fällen war die Potentialdifferenz der RaGO_2 - und PbO_2 -Elektroden sogar geringer als $5 \cdot 10^{-6}$ Volt.

² Nernst, *Zeitschr. für phys. Chem.*, 2, 613 (1888); 4, 129 (1889); derselbe, *W. A.*, 45, 360 (1892); Nernst und Pauli, ebenda, p. 353; Planck, *W. A.*, 39, 161 (1890); 40, 561 (1890); Negbaur, *W. A.*, 44, 737 (1891); Loven, *Zeitschr. für phys. Chem.*, 20, 593 (1896); Tower, ebenda, p. 198; Johnson, *Drud. Ann.*, 14, 995 (1904); Henderson, *Zeitschr. für phys. Chem.*, 59, 118 (1907); 63, 325 (1908).

³ *W. A.* 40, 567 (1890).

wo ξ durch die in ξ transzendente Gleichung

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \xi}{\log \frac{c_2}{c_1} + \log \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}$$

gegeben ist.

Die Formel wird wesentlich einfacher, wenn sich gleichkonzentrierte Elektrolyte, die ein Ion gemeinsam haben, berühren, und lautet in unserem Falle¹

$$E = 0.0002 T \log \frac{2u_1 + v}{2u_2 + v},$$

wo

T = die absolute Temperatur,

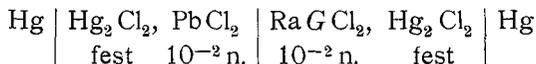
u_1 = Beweglichkeit des RaG⁺⁺,

u_2 = Beweglichkeit des Pb⁺⁺,

v = Beweglichkeit des $\overline{\text{NO}_3}$.

Da in der obigen Formel u_2 und v bekannt sind, ergibt die Ermittlung von E unmittelbar den Wert von u_1 und, wegen des einfachen Zusammenhanges, der zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit vorhanden ist, auch den der Diffusionskonstante des RaG.

Zur Messung des Flüssigkeitspotentials zwischen Lösungen von Pb- und RaG-Salzen liegt es am nächsten, Elektroden zu verwenden, die bezüglich des Anions umkehrbar sind; z. B. die Kette



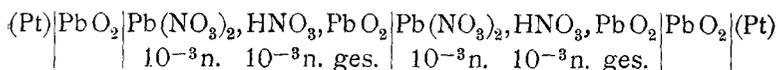
Hier sind die Elektrodenpotentiale nach der Theorie von Nernst als unabhängig von den Kationen, also bei gleicher Konzentration der Lösungen als gleich anzusehen, da auch der Dissoziationsgrad der isotopen Salze jedenfalls mit hier verschwindendem Fehler als gleich angenommen werden kann; man könnte also mit dieser Kette direkt das Flüssigkeitspotential messen. Die praktische Ausführung scheiterte aber

¹ Henderson, Zeitschr. für phys. Chem., 63, 335 (1908).

an der Schwierigkeit, daß es uns nicht gelungen ist, Kalomel-
elektroden herzustellen, die regelmäßig untereinander weniger
differieren, als die erwarteten Flüssigkeitspotentiale ausmachen;
auch Ketten, die an Stelle des RaGCl_2 , PbCl_2 enthielten,
zeigten elektromotorische Kräfte bis zu ± 50 Mikrovolt. Wir
dachten daran, diesen Fehler dadurch zu umgehen, daß wir
eine solche Kette auskompensieren und dann durch eine
geeignete Hebevorrichtung die eine PbCl_2 -Lösung entfernen
und durch eine RaGCl_2 -Lösung ersetzen; wie wir uns aber
durch Vorversuche überzeugten, bei denen auch die Füllung
wieder mit PbCl_2 -Lösung erfolgte, wird bei gründlicher Er-
neuerung der Lösung das Potential der Kalomelektrode auch
leicht um 10 bis 100 Mikrovolt geändert, so daß wir auf die
Verwendung dieser Elektroden verzichten mußten.

Viel weniger empfindlich gegen den Austausch der um-
spülenden Lösung sind, wie wir schon gelegentlich der unter 1)
beschriebenen Versuche beobachtet haben, die PbO_2 -Elektroden.
Der Ersatz der Pb -Lösung gegen eine RaG -Lösung hat hier
aber das Auftreten von 2 neuen Potentialen zur Folge, des
Flüssigkeitspotentials und des Elektrodenpotentials RaG -
Lösung | PbO_2 ; denn die PbO_2 -Elektrode ist nicht, wie die
Kalomelektrode, von der Natur des Kations unabhängig.
Wir können darum streng genommen nur angeben, daß die
Summe beider Potentiale unter einem bestimmten Wert bleibt.
Nun ist es aber außerordentlich unwahrscheinlich, daß die
beiden Potentiale gerade von gleichem numerischen Betrag
und verschiedenem Vorzeichen sind, so daß die sehr geringe
zu beobachtende elektromotorische Kraft durch Kompensation
von zwei wesentlich größeren Potentialen entsteht; namentlich
deshalb unwahrscheinlich, weil elektromotorische Kräfte ganz
der gleichen Größenordnung auch dann auftreten, wenn statt
in die RaG -Lösung die Elektrode wieder in die ursprüngliche
 Pb -Lösung getaucht wird. Wir glauben darum annehmen zu
dürfen, daß das Flüssigkeitspotential sich in den Grenzen
hält, die durch die auftretende Potentialdifferenz gegeben sind,
betonen aber nochmals, daß vom Standpunkt der elektro-
chemischen Theorie selbstverständlich Elektroden, die be-
züglich des Anions umkehrbar sind, vorzuziehen wären.

Die Ermittlung der gesuchten Potentialdifferenz geschah folgendermaßen. Wir stellten die Kette



zusammen;¹ die Superoxydflächen tauchten in Gefäße mit den Bleinitratlösungen, die durch einen mit derselben Lösung gefüllten Heber verbunden waren. Diese Kette sollte überhaupt keine Potentialdifferenz aufweisen, tatsächlich ließ sich ihr Wert aber nicht unter 5 Mikrovolt bringen und betrug bei den meisten Versuchen ungefähr 10 Mikrovolt. Ihre elektromotorische Kraft wurde auf Mikrovolt genau bestimmt. Nach erfolgter Kompensation der Kette wurde der Heber mit einer Schraubvorrichtung in die Höhe gezogen und die eine der Bleinitratlösungen durch eine korrespondierende RaG(NO₃)₂-Lösung ersetzt, sodann Elektrode und Heber wieder in die ursprüngliche Lage zurückgebracht, was die Einschaltung des gewünschten Diffusionspotentials zur Folge hatte, und die Kette auskompensiert.

Die beschriebene Anordnung wurde bei anderer Gelegenheit zur Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit geladener Teilchen benützt und wie wir uns durch die Anwendung gefärbter Flüssigkeiten überzeugt haben, läßt sich bei ihr die Konvektion völlig vermeiden, wenn man nur für gleiche Niveauhöhe in allen Gefäßen vor der Verkoppelung Sorge trägt. Man erreicht dies mit Hilfe eines von der beschriebenen Anordnung unabhängigen Hebersystems.² Übrigens ist die Art und Weise, wie die Vermischung der beiden Flüssigkeiten an der Grenzschichte erfolgt, nur von sekundärem Einfluß auf das Potential.³

¹ Die Anwesenheit der Salpetersäure beeinflusst das Ergebnis nicht wesentlich, wie aus den Versuchen von O. Sackur [Zeitschr. für phys. Chem., 38, 129 (1901)] hervorgeht.

² F. Paneth, diese Sitzungsberichte, 122, 1637 (1913); Kolloid-Zeitschr., 13, 297 (1913).

³ Vgl. Henderson, Zeitschr. für phys. Chem., 63, 343 (1908); in unserem Fall führen die Berechnungsweisen von Planck-Johnson und von Henderson genau zur gleichen Formel.

Abschließendes über die Versuchsergebnisse können wir noch nicht mitteilen, da es uns bisher nicht gelungen ist, zufällige Schwankungen von mehreren Mikrovolt sicher zu vermeiden, und äußere Umstände — militärische Einberufung — uns die Fortführung der Arbeit unmöglich machten. Wir können es als vorläufiges Ergebnis der Experimente nur als wahrscheinlich hinstellen, daß das Diffusionspotential $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 | \text{RaG}(\text{NO}_3)_2$ kleiner als 1 Mikrovolt ist, woraus (unter Heranziehung der Formel auf p. 799) folgen würde, daß die Differenz der Ionenbeweglichkeiten oder der Diffusionsgeschwindigkeiten des Pb und RaG weniger als $\frac{1}{100}\%$ ihres Absolutwertes beträgt.

Eine möglichst exakte Bestimmung der Größe des Diffusionspotentials hat hier aus folgendem Grunde besonderes Interesse. Das Pb- und RaG-Atom haben nach den heutigen Anschauungen denselben Durchmesser, was unter anderem die völlige Gleichheit ihrer Spektren sehr wahrscheinlich macht; ihr Massenunterschied wurde experimentell zu einer Atomgewichtseinheit festgestellt, beträgt also rund $\frac{1}{2}\%$ ihres absoluten Wertes.¹ Der vorliegende Fall eignet sich demnach besonders zur Beantwortung der viel besprochenen Frage, wie weit der Reibungswiderstand der in Flüssigkeiten diffundierenden Teilchen von ihrer Masse und wie weit er von ihrem Durchmesser, beziehungsweise ihrer Oberfläche bedingt wird. Aus unserem Ergebnisse, daß eine Differenz der Ionenbeweglichkeiten des RaG und Pb, wenn überhaupt vorhanden, weniger als $\frac{1}{100}\%$ beträgt, würde folgen, daß die Ionenbeweglichkeit in Flüssigkeiten von der Masse der Ionen nicht merkbar abhängen kann, so daß praktisch nur die Größe des Radius in Betracht kommt.

Wir haben unsere bisherigen Erfahrungen mitgeteilt, da wir nicht wissen, wann es uns möglich sein wird, die Arbeit fortzusetzen, hoffen aber, auf die Frage zurückkommen zu können. — Fr. Dr. Horovitz möchten wir für ihre Mitarbeit bei der Herstellung der äquinormalen Lösungen der Pb- und RaG-Salze unseren herzlichsten Dank aussprechen.

¹ Die Masse des Pb^{++} -Hydrats, die streng genommen statt der des Pb-Atoms betrachtet werden müßte, dürfte bei dem hohen Atomgewicht des Bleies nicht wesentlich größer sein.

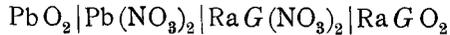
Zusammenfassung.

1. Ersetzt man das zweite Glied der vorher auskompen-
sierten Kette



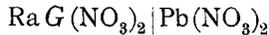
durch eine gleichnormale $\text{Ra G (NO}_3)_2$ -Lösung, so ändert sich die Kompensation innerhalb ± 10 Mikrovolt nicht; Ra G und Blei sind also innerhalb dieser Versuchsgenauigkeit elektrochemisch vollkommen vertretbar.

2. Die elektromotorische Kraft der Kette



ist kleiner als 10 Mikrovolt; dieser Versuch zeigt direkt die Gleichheit der elektrochemischen Potentiale von Ra G und Blei bis zu dieser Grenze.

3. Das Diffusionspotential



beträgt wahrscheinlich weniger als 1 Mikrovolt. Doch wollen wir diesen Versuch nur als vorläufigen gelten lassen, da die Untersuchung vorzeitig abgebrochen werden mußte.
