Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung
Nr. 243

Das elektrochemische Verhalten von Polonium in Lösungen verschiedener H-Ionenkonzentration

Von

Selma Schneidt

(Mit 6 Textfiguren)

Vorgelegt in der Sitzung am 21. November 1929

Anschließend an G. v. Hevesy und F. Paneth[1] wurden Versuche unternommen, um die Änderung der prozentuellen Abscheidung des Poloniums in Säuren von verschiedener Konzentration zu bestimmen. Es war zu erwarten, daß man dabei auch Einblick in den Zustand gewinnen kann, in welchen das Polonium in Lösungen von verschiedenen Säuregraden sich befindet.

Von großem praktischem Interesse war es, die günstigsten Bedingungen für eine elektrolytische Konzentrierung des Poloniums experimentell festzustellen, da das Polonium in den letzten Jahren als Strahlungsquelle[2] für Atomzertrümmerungsversuche vielfach Verwendung gefunden hat; es ist ein reiner α-Strahler, und daher fallen die bei vielen Nachweismethoden der Atomtrümmer störenden β- und γ-Strahlen weg.

Da das Polonium aus Ra D-hältigen Lösungen herauselektrolysiert wird und dieses durch kathodische Abscheidung bei geringer Stromdichte β-strahlenfrei gewonnen werden muß, so sind die unternommenen Versuche auch deshalb von Wichtigkeit, weil sie Versuchsbedingungen angeben, bei denen die größte Ausbeute, gepaart mit radiochemischer Reinheit, zu erzielen ist.

Die Untersuchungen wurden folgendermaßen angestellt. Die Elektroden waren 1 cm^2 groß und aus Gold. Als Hilfselektrode, auf die alle Spannungswerte bezogen sind, wurde eine Kalomelelektrode mit $\frac{n}{10}$ Kaliumchlorid verwendet. Zwischen dieser und der Poloniumlösung wurde eine Zwischenflüssigkeit, bestehend aus $\frac{n}{10}$ Kaliumnitrat, eingeschaltet. Dieses geschah, um das Hinüberdiffundieren von

---

[1] G. v. Hevesy und F. Paneth, Mitt. Ra-Inst. Nr. 67; diese Sitzungsber., *123*, 1619, 1914.

[2] E. Rona und E. Schmidt, Mitt. Ra-Inst. Nr. 214; diese Sitzungsber., *137*, 103, (1928).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Kaliumchlorid in die Lösung zu verhindern. Die dabei entstehenden Flüssigkeitspotentiale sind, wie experimentell nachgewiesen wurde, vernachlässigbar.

Gemessen wurde die Kette:

$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \; \frac{n}{10} \; KCl \mid {}^1/_{10} \, KNO_3 \mid HNO_3, Po \mid Au.$$

Die Spannungsmessung geschah mittels der Kompensationsmethode von Poggendorf und Dubois-Reymond mit dem Kompensationsapparat von Siemens & Halske und einem Kapillarelektrometer, nach der von Lippmann angegebenen Form, als Nullinstrument; die Spannungen konnten mit dieser Methode bis zu 10^{-4} Volt

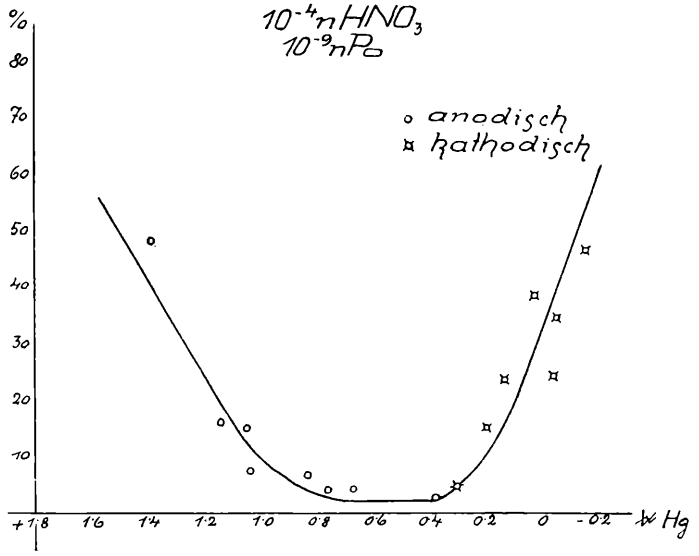

Fig. 1.

direkt bestimmt werden. Der Strom, mit dem die Elektroden polarisiert wurden, wurde mit einem Galvanometer, bei welchem 1 Skalenteil 10^{-6} Ampere entsprach, gemessen. Fein regulierbare Präzisionsstöpsel-, beziehungsweise Kurbelwiderstände, gestatteten diesen auf die verschiedenen Werte einzustellen.

Die Zeit während eines Elektrolysenvorganges betrug immer 24 Stunden. Die Elektroden wurden jedesmal zuvor in gleicher Weise mit heißer, verdünnter Salpetersäure und mehrfach destilliertem Wasser vorbehandelt. Die Lösung wurde aus reinster halogenfreier Salpetersäure durch Verdünnung mit der entsprechenden Menge von mehrfach destilliertem Wasser hergestellt und auf die gewünschte Konzentration genau eingestellt. Die Elektroden wurden in die betreffende Säure eingetaucht, und nun wurde so lange

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gewartet, bis das Potential einen konstanten Wert erreicht hatte. Erst dann wurden 5 cm^3 poloniumhältige gleichkonzentrierte Salpeter-

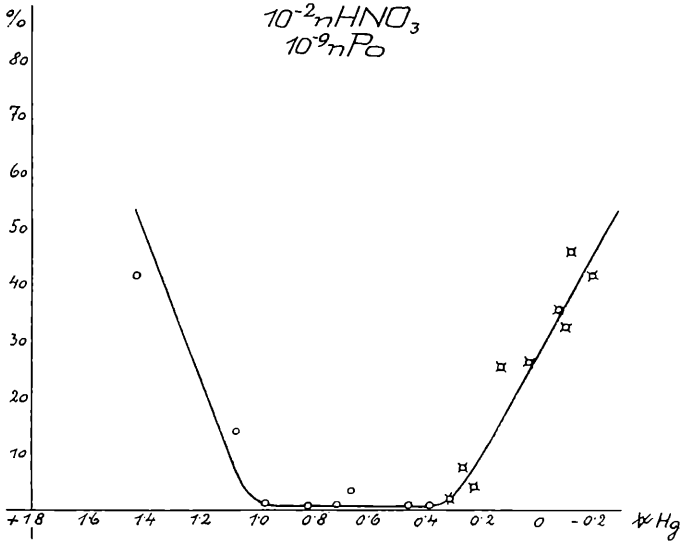

Fig.

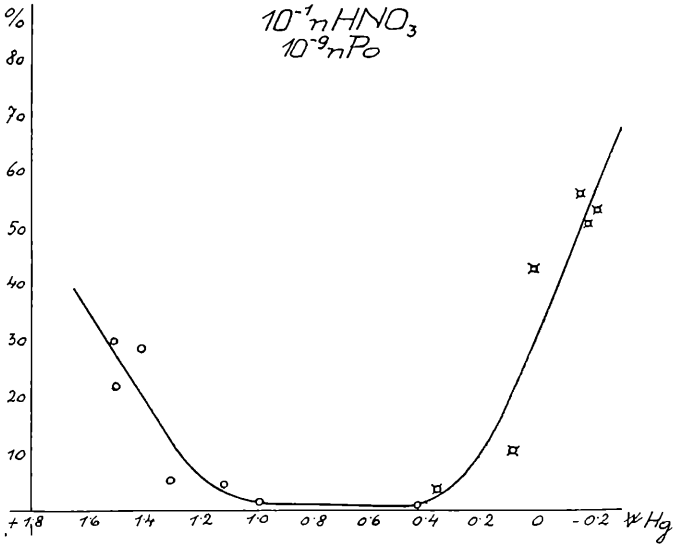

Fig. 3.

säure dazugefüllt. Der Poloniumgehalt wurde mittels der Tropfenmethode festgestellt, wobei beachtet wurde, daß in verdünnter Säure

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Adsorption des Poloniums an den Gefäßwänden stattfindet. Dieses wurde schon von G. v. Hevesy[1] und F. Paneth[2] beobachtet, und in neuerer Zeit hat H. Leng[3] darüber ausführliche Versuche angestellt. In den vorliegenden Versuchen zeigte sich, daß bei höherer Säurekonzentration der Einfluß der Adsorption vernachlässigt werden kann, denn es ergab die Konzentration nach der Elektrolyse, vermehrt um die auf den Elektroden abgeschiedenen Poloniummengen, die Konzentration der Ausgangslösung. Bei der Elektrolyse in 10^{-4} norm. Salpetersäure wurde aber der Einfluß schon merklich. Daher wurde die Aktivität der Lösung jeweils vorher und nachher bestimmt. Die Werte der Adsorption ergaben sich zwischen 18 und 22 %. Der in der Kurve aufgetragene Prozentsatz der abgeschiedenen Menge

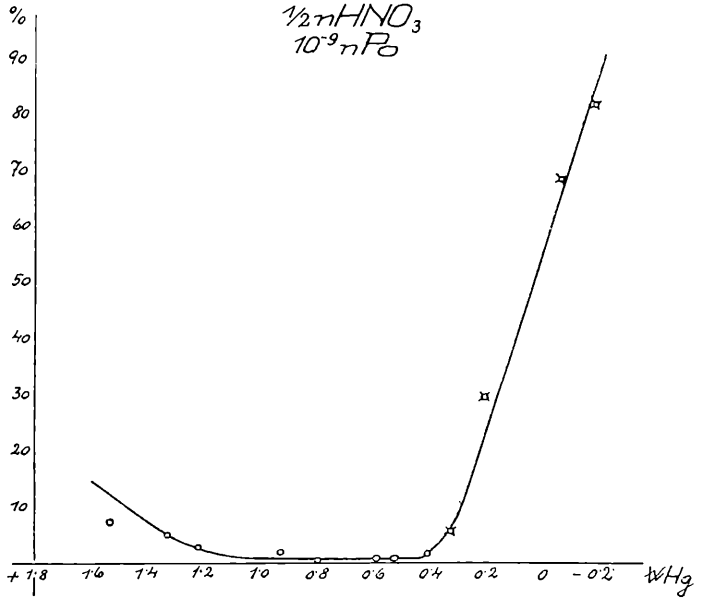

Fig. 4.

ist auf die Aktivitätsbestimmung nach der Elektrolyse bezogen worden.

Das Hindurchleiten eines Stickstoffstromes bewirkte eine gleichmäßige Durchmischung der Flüssigkeit. Alle Versuche wurden bei Zimmertemperatur bei 18 bis 20° C. durchgeführt. Nach Ablauf von 24 Stunden wurden die Elektroden ohne Stromunterbrechung herausgenommen, sorgfältig abgespült und getrocknet. Dann

---

[1] G. v. Hevesy, Zeitschr. f. Elektrochemie, *19*, 291, 1913.

[2] F. Paneth, Mitt. d. Ra-Inst., Nr. 47, 1913; diese Sitzungsber., *122*, 1079, (1913).

[3] H. Leng, Mitt. d. Ra-Inst., Nr. 195, 1927; diese Sitzungsber., *136*, 19, (1927).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wurde ihre Aktivität durch Messung des von den α-Strahlen in einem großen Plattenkondensator erzeugten Sättigungsstromes mit Hilfe eines hochempfindlichen Spiegelgalvanometers bestimmt.[1]

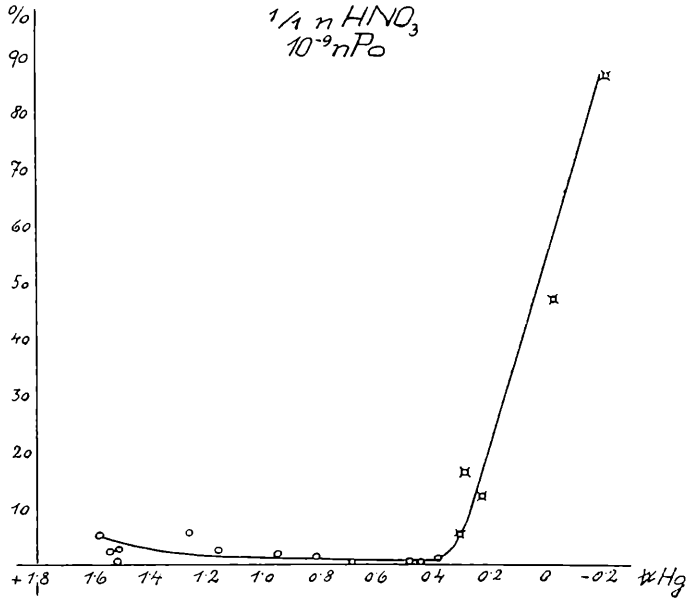

Fig. 5.

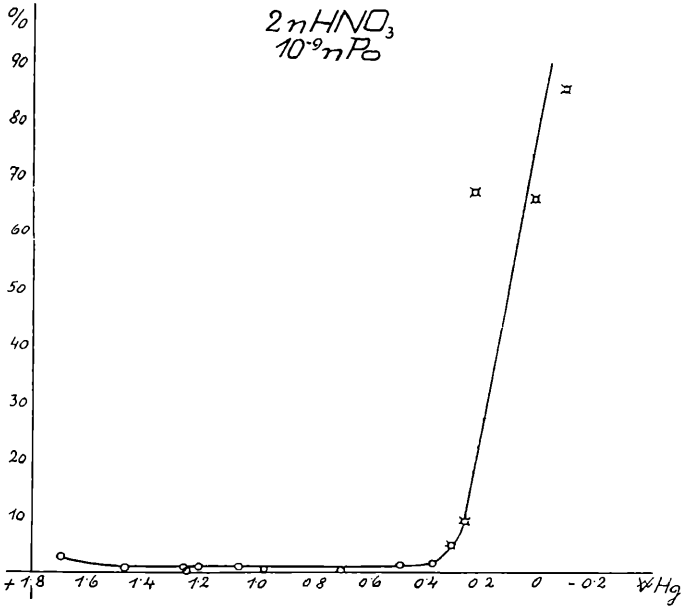

Fig. 6.

[1] St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität, 1927, p. 279.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die vorliegenden Kurven sind Zersetzungsspannungskurven zweiter Art; als Abszisse ist das Potential, bezogen auf die $\frac{n}{10}$ Kalomelelektrode, und als Ordinate die während 24 Stunden abgeschiedene Poloniummenge in Prozenten aufgetragen.

Die genau titrierten Salpetersäurelösungen waren 10^{-4}, 10^{-2}, 10^{-1}, $^1/_2$, $^1/_1$ und 2 normal.

Die folgenden Tabellen enthalten die Werte, aus denen sich die Kurven Fig. 1 bis 6 ergaben.

Alle Spannungen sind auf die Poloniumnormalität von 10^{-9} umgerechnet.

Den Zusammenhang zwischen Potential und Ionenkonzentration gibt die Nernst'sche Formel:

$$E = \frac{RT}{n} \cdot \lg \frac{P}{p},$$

in welcher P die Lösungstension,
p der osmotische Druck,
T die absolute Temperatur,
R die Gaskonstante,
n die Wertigkeit des abgeschiedenen Ions
und E das Potential bedeutet.

Für die Umrechnung der gemessenen Werte auf die genannte Normalität wurde für Polonium bei Änderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz der Wert 0·028 angenommen, für Polonium-

Tabelle I.

Werte für die Abscheidung in 10^{-4} norm. HNO_3.

Normalität an Po	SpHg in Volt	SpHg (10^{-9} norm. in Volt	Abscheidung in %	
$4 \cdot 7 . 10^{-9}$	+ 1·38	+ 1·39	47·8	
$4 \cdot 6 . 10^{-9}$	+ 1·13	+ 1·14	15·7	
$4 \cdot 7 . 10^{-9}$	+ 1·04	+ 1·05	14·5	
$4 \cdot 9 . 10^{-9}$	+ 0·98	+ 1·04	7	
$1 \cdot 0 . 10^{-9}$	+ 0·83	+ 0·83	6·1	
$4 \cdot 4 . 10^{-9}$	+ 0·75	+ 0·76	3·2	
$1 \cdot 3 . 10^{-9}$	+ 0·65	+ 0·67	3·4	
$1 \cdot 4 . 10^{-8}$	+ 0·36	+ 0·38	1·5	
$5 \cdot 8 . 10^{-9}$	+ 0·32	+ 0·30	4	kathodisch
$2 \cdot 1 . 10^{-9}$	+ 0·203	+ 0·20	14·5	kathodisch
$8 \cdot 9 . 10^{-9}$	+ 0·15	+ 0·13	23	kathodisch
$4 \cdot 9 . 10^{-9}$	+ 0·05	+ 0·03	37·8	kathodisch
$2 \cdot 1 . 10^{-9}$	— 0·043	— 0·04	23·6	kathodisch
$7 \cdot 5 . 10^{-9}$	— 0·08	— 0·05	34	kathodisch
$4 \cdot 8 . 10^{-9}$	— 0·16	— 0·15	46	kathodisch

© Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle II.

Werte für die Abscheidung in 10^{-2} norm. HNO_3.

Normalität an Po	Sp Hg in Volt	Sp Hg (10^{-9} norm.) in Volt	Abscheidung in %	
$4 \cdot 96 . 10^{-9}$	+ 1·44	+ 1·45	36	
$4 \cdot 8 . 10^{-9}$	+ 1·42	+ 1·43	41·6	
$6 \cdot 1 . 10^{-9}$	+ 1·23	+ 1·24	41·9	
$1 \cdot 0 . 10^{-8}$	+ 1·06	+ 1·08	14	
$4 \cdot 6 . 10^{-9}$	+ 0·97	+ 0·97	1·4	
$3 \cdot 7 . 10^{-9}$	+ 0·81	+ 0·82	0·5	
$4 \cdot 0 . 10^{-9}$	+ 0·71	+ 0·72	1	
$8 \cdot 6 . 10^{-9}$	+ 0·65	+ 0·67	3·7	
$3 \cdot 3 . 10^{-9}$	+ 0·45	+ 0·46	1	
$4 \cdot 3 . 10^{-9}$	+ 0·38	+ 0·39	1	
$5 \cdot 4 . 10^{-9}$	+ 0·33	+ 0·32	2	
$3 \cdot 9 . 10^{-9}$	+ 0·28	+ 0·27	7·5	
$2 \cdot 6 . 10^{-9}$	+ 0·24	+ 0·23	4	
$5 \cdot 9 . 10^{-9}$	+ 0·14	+ 0·13	25·5	
$5 \cdot 0 . 10^{-9}$	+ 0·04	+ 0·03	26·6	kathodisch
$7 \cdot 8 . 10^{-9}$	— 0·096	— 0·07	36	
$3 \cdot 3 . 10^{-9}$	— 0·11	— 0·10	32·9	
$2 \cdot 6 . 10^{-9}$	— 0·12	— 0·11	46	
$6 \cdot 3 . 10^{-9}$	— 0·21	— 0·19	42	

Tabelle III.

Werte für die Abscheidung in 10^{-1} norm. HNO_3.

Normalität an Po	Sp Hg in Volt	Sp Hg (10^{-9} norm.) in Volt	Abscheidung in %	
$6 \cdot 8 . 10^{-9}$	+ 1·5	+ 1·51	29·5	
$5 \cdot 7 . 10^{-9}$	+ 1·49	+ 1·50	21·8	
$3 \cdot 96 . 10^{-9}$	+ 1·39	+ 1·41	28·6	
$8 \cdot 9 . 10^{-9}$	+ 1·29	+ 1·31	5	
$5 \cdot 0 . 10^{-9}$	+ 1·11	+ 1·12	4·3	
$4 \cdot 99 . 10^{-9}$	+ 0·99	+ 0·999	1·15	
$4 \cdot 5 . 10^{-9}$	+ 0·42	+ 0·43	0·78	
$1 \cdot 3 . 10^{-9}$	+ 0·39	+ 0·36	3·6	
$2 \cdot 9 . 10^{-9}$	+ 0·1	+ 0·09	10·5	
$1 \cdot 2 . 10^{-9}$	— 0·02	+ 0·01	42·7	kathodisch
$9 \cdot 0 . 10^{-9}$	— 0·16	— 0·15	56	
$4 \cdot 5 . 10^{-9}$	— 0·19	— 0·18	50·6	
$9 \cdot 8 . 10^{-9}$	— 0·24	— 0·21	53	

superoxyd der von A. C. Cumming[1] bei der Messung von Bleisuperoxydketten experimentell gefundene Wert 0·020.

[1] A. C. Cumming und Abegg. Zeitschr. f. Elektrochemie, *13*, 19 (1907).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle IV.

Werte für die Abscheidung in $^1/_2$ norm. HNO_3.

Normalität an Po	SpHg in Volt	SpHg (10^{-9} norm.) in Volt	Abscheidung in %
$8 \cdot 2 . 10^{-9}$	+ 1·52	+ 1·54	7·0
$6 \cdot 4 . 10^{-9}$	+ 1·50	+ 1·52	17·0
$1 \cdot 2 . 10^{-8}$	+ 1·31	+ 1·33	4·7
$4 \cdot 8 . 10^{-9}$	+ 1·21	+ 1·22	2·3
$7 \cdot 3 . 10^{-9}$	+ 0·92	+ 0·93	1·5
$5 \cdot 1 . 10^{-9}$	+ 0·79	+ 0·80	0·1
$4 \cdot 2 . 10^{-9}$	+ 0·58	+ 0·59	0·5
$5 \cdot 0 . 10^{-9}$	+ 0·52	+ 0·53	0·46
$4 \cdot 0 . 10^{-9}$	+ 0·41	+ 0·414	1·1
$7 \cdot 7 . 10^{-9}$	+ 0·34	+ 0·33	5·0 } kathodisch
$4 \cdot 7 . 10^{-9}$	+ 0·23	+ 0·21	29·0 } kathodisch
$1 \cdot 2 . 10^{-9}$	— 0·09	— 0·06	67·9 } kathodisch
$6 \cdot 7 . 10^{-9}$	— 0·20	— 0·18	80·7 } kathodisch

Tabelle V.

Werte für die Abscheidung in $^1/_1$ norm. HNO_3.

Normalität an Po	SpHg in Volt	SpHg (10^{-9} norm.) in Volt	Abscheidung in %
$2 \cdot 3 . 10^{-9}$	+ 1·57	+ 1·58	5·4
$4 \cdot 8 . 10^{-9}$	+ 1·53	+ 1·54	2·4
$5 \cdot 9 . 10^{-9}$	+ 1·51	+ 1·52	0·67
$5 \cdot 9 . 10^{-9}$	+ 1·50	+ 1·51	3·0
$7 \cdot 7 . 10^{-9}$	+ 1·24	+ 1·26	5·5
$3 \cdot 8 . 10^{-9}$	+ 1·16	+ 1·16	2·3
$9 \cdot 5 . 10^{-9}$	+ 0·93	+ 0·95	1·9
$8 \cdot 1 . 10^{-9}$	+ 0·79	+ 0·81	1·1
$6 \cdot 8 . 10^{-9}$	+ 0·68	+ 0·69	0·19
$5 \cdot 2 . 10^{-9}$	+ 0·47	+ 0·48	0·3
$3 \cdot 9 . 10^{-9}$	+ 0·44	+ 0·44	0·24
$3 \cdot 2 . 10^{-9}$	+ 0·37	+ 0·38	1·0
$6 \cdot 4 . 10^{-9}$	+ 0·32	+ 0·30	5·0 } kathodisch
$9 \cdot 5 . 10^{-9}$	+ 0·29	+ 0·28	16·0 } kathodisch
$9 \cdot 0 . 10^{-9}$	+ 0·26	+ 0·23	12·0 } kathodisch
$2 \cdot 0 . 10^{-9}$	— 0·033	— 0·03	46·6 } kathodisch
$4 \cdot 5 . 10^{-9}$	— 0·23	— 0·22	86·4 } kathodisch

Variiert man die Stromstärke, so ändert sich das Potential von stark anodischen über stromlose zu stark kathodischen Werten, so daß man Kurven von der Gestalt, wie sie in Fig. 1 bis 6 dargestellt sind, erhält; mit einem anodischen Ast, einem Teil von sehr geringer Abscheidung und einem kathodischen Ast.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wie man aus den Kurven sieht, ist die Abscheidung von der Säurekonzentration sehr abhängig. Diese Abhängigkeit ist besonders bei der anodischen Abscheidung ausgeprägt. Je höher die Konzentration, desto mehr verringert sich die Abscheidung. Bei niedrigen Konzentrationen (Fig. 1, 2 und 3) wird noch ein hoher Prozentsatz an der Anode abgeschieden Schon bei Anwendung von $\frac{n}{2}$ Säurekonzentration zeigt sich eine dermaßen starke Verringerung der Abscheidung, daß ein scharfer anodischer Knick nicht mehr zu erkennen ist. Bei noch höherer Konzentration, z. B. 2 *n*, verschwindet der anodische Anstieg vollständig. Das Polonium scheidet sich ausschließlich an der Kathode ab.

Tabelle VI.

Werte für die Abscheidung in 2 norm. HNO_3.

Normalität an Po	Sp Hg in Volt	Sp Hg (10^{-9} norm.) in Volt	Abscheidung in %
$1 \cdot 2 . 10^{-8}$	+ 1·68	+ 1·70	2·6
$1 \cdot 5 . 10^{-9}$	+ 1·47	+ 1·47	0·3
$8 \cdot 3 . 10^{-9}$	+ 1·24	+ 1·26	0·2
$7 \cdot 0 . 10^{-9}$	+ 1·24	+ 1·25	0·11
$8 \cdot 9 . 10^{-9}$	+ 1·19	+ 1·21	0·95
$7 \cdot 0 . 10^{-9}$	+ 1·05	+ 1·07	0·3
$9 \cdot 9 . 10^{-9}$	+ 0·96	+ 0·98	0·04
$2 \cdot 6 . 10^{-8}$	+ 0·69	+ 0·71	0·06
$6 \cdot 5 . 10^{-9}$	+ 0·48	+ 0·50	1·0
$3 \cdot 9 . 10^{-9}$	+ 0·37	+ 0·38	1·0
$5 \cdot 8 . 10^{-9}$	+ 0·31	+ 0·31	4·4
$2 \cdot 5 . 10^{-9}$	+ 0·27	+ 0·26	9·0
$1 \cdot 2 . 10^{-8}$	+ 0·26	+ 0·23	67·0 kathodisch
$7 \cdot 6 . 10^{-9}$	+ 0·04	+ 0·02	66·0
$9 \cdot 5 . 10^{-9}$	— 0·11	— 0·09	85·0

Es ist daher durch Variation der Konzentration möglich, entweder die anodische oder die kathodische Abscheidung zu vergrößern. Für die kathodische Abscheidung ist die 2 *n* Säurekonzentration besonders günstig. Bei geringer anodischer Abscheidung werden 80 bis 90% des in der Lösung vorhandenen Poloniums herauselektrolysiert. Die dabei angewandte Stromstärke beträgt zirka $2 \cdot 6 . 10^{-5}$ Ampere. Würde man eine Ra D-Lösung verwenden, so dürften bei dieser Stromstärke noch Ra D-freie Produkte erhalten werden, welche, wie schon erwähnt, bei vielen Arbeiten, wo man nur β-strahlenfreie Präparate verwenden muß, von großer Bedeutung sind.

Aus den vorliegenden Messungen berechnet sich das Normalpotential von Polonium im Durchschnittswert zu + 0·60 Volt, ein Wert, der dem Normalpotential für Ag sehr nahekommt. (+0·57 bis

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2a

Autor(en)/Author(s): Schneid Theodor

Artikel/Article: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 243. Das elektrochemische Verhalten von Polonium in Lösungen verschiedener H-Ionenkonzentration. 755-763