

zur Schichtdicke von 90 mg/cm^2 übergegangen, und es werden die Bedingungen diskutiert, welche eine quantitative Erfassung des Kaliums noch ermöglichen.

Schliesslich werden mit Eintauch-Glaszählrohren die quantitativen Bestimmungsmöglichkeiten für Kaliumlösungen angegeben. Mit guter Reproduzierbarkeit können 0,05-n. Kaliumsalzlösungen in Mengen von $21,5 \text{ cm}^3$ genau gemessen werden.

Für die verschiedenen Untersuchungsverfahren gibt die Fehlerrechnung Hinweise bezüglich ihrer Anwendbarkeit.

Laboratorium für anorganische Chemie der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

153. Zur quantitativen Bestimmung von Rubidium- und Rubidium-Kaliumsalzen durch β -Aktivitätsmessung

von O. Gübeli und K. Stambach.

(17. V. 51.)

Sämtliche natürlichen Rubidiumvorkommen besitzen eine sehr schwache β -Aktivität, welche dem Isotop ^{87}Rb zukommt, das in konstantem Mischungsverhältnis von 27,2% das inaktive Isotopengemisch begleitet. Das Verhältnis der β -Intensitäten von Kalium zu Rubidium beträgt nach Mühlhoff¹⁾ 1:16, aber Rubidium hat eine bedeutend weichere Strahlung von 0,13 MeV und eine Halbwertszeit von $6,0 \cdot 10^{10}$ Jahren. Infolge der β -Aktivität geht das ^{87}Rb in ^{87}Sr über.

Die festen Präparate wurden in der für die Kaliumanalyse entwickelten Messanordnung²⁾ mittels Micazählrohr (2 mg/cm^2) geprüft. Die erhaltene Sättigungskurve, d. h.

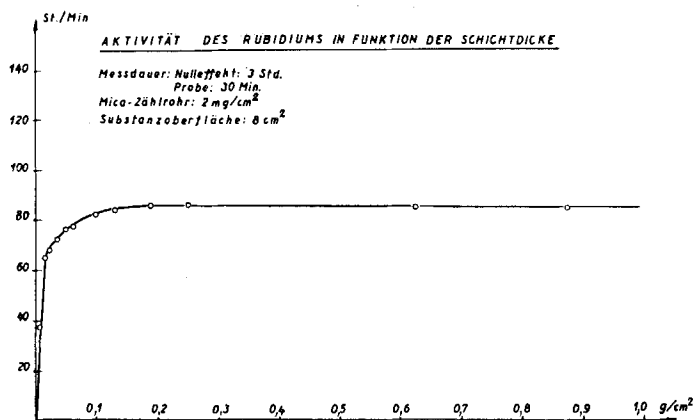


Fig. 1.

¹⁾ Mühlhoff, Ann. Physik 7, 205 (1930).

²⁾ O. Gübeli & K. Stambach, Helv. 34, 1245 (1951).

die Abhängigkeit der Stosszahl vom Gewicht an aktivem Salz zeigt schon bei $0,15 \text{ g/cm}^2$ vollständige Sättigung. In dem von uns gewählten Messbereiche von 90 mg/cm^2 liegt immer noch eine 95-proz. Sättigung vor. Der Verlauf der Sättigungskurve bestätigt das Fehlen einer harten γ -Strahlung bei Rubidium.

Bei der Messung von 90 mg/cm^2 beeinflussen Fremdstoffen, auch solche mit Bestandteilen hoher Atomgewichte, die Strahlungsintensität nicht. Analog den Verhältnissen bei Kalium entsteht bei den Mischungen eine Konzentrationsgerade der Stosszahlen proportional den Rubidiumgehalten.

Tabelle 1.

Totale Salzmenge 750 mg entspr. 92 mg/cm^2 ; Messdauer: Nulleffekt 3 Stunden, Proben 30 Minuten. Reines RbCl : 70,6% Rb ; 70,3 Stösse/Min.

Salzmischungen	% Rb	Stosszahl/Min.	% Rb	Stosszahl/Min.	% Rb	Stosszahl/Min.
$\text{RbCl} + \text{Al}_2\text{O}_3$	35,3	34,8	17,65	17,8	53	53,5
$\text{RbCl} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	35,3	34,4	17,65	17,3	53	53,1
$\text{RbCl} + \text{BaCl}_2, 2\text{aq.}$	35,3	34,5	17,65	17,5	53	53,2
$\text{RbCl} + \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2, 6\text{aq.}$	35,3	36,1	17,65	17,6	53	53,0

Bedingung ist hier ebenfalls äusserst feine Pulverisierung der Substanzen. Der übliche Substanzträger fasste 8 cm^2 Substanzfläche. Durch Ersetzen des Substanzträgers bis 1 cm^2 Fläche wurden die kleineren Proben gemessen. Eine Unterschreitung der Menge von 92 mg erwies sich bei dieser Anordnung als ungeeignet, da der relative Fehler wie bei Kalium beträchtlich ansteigt.

Die zuverlässigen Bestimmungen von Rubidium und Kalium sind analytisch-chemisch nicht einfach. Wir versuchten daher, für die Alkalianalyse die radioaktive Strahlung von Kalium und Rubidium beizuziehen. Wenn ein Gemisch aus Kalium- und Rubidiumsals mit demselben Anion vorliegt, so setzt sich die Gesamtaktivität additiv aus den Einzelaktivitäten (I und II) zusammen und die Konzentrationsabhängigkeit der Strahlungsintensität bleibt infolge Superposition linearer Abhängigkeiten wieder linear (III).

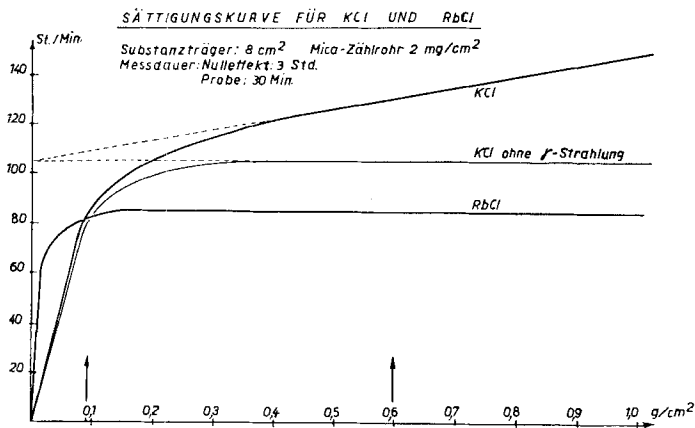


Fig. 2.

Aus beiden Sättigungskurven von KCl und RbCl folgt, dass für 0,6 g Substanzgemisch/cm² Sättigungsverhältnisse vorliegen, nämlich für β -Aktivität des Kaliums 100% und für Gesamtaktivität des Rubidiums 100%. Dank dem Aktivitätsunterschied im Sättigungsgebiete 0,6 g Substanz/cm² sind die Stosszahlen für Kalium bzw. Rubidium ziemlich verschieden, so dass die Intensitätsgerade (III) für Substanzgemische zwischen 0–100% eine gewisse Steilheit besitzt, welche bei einer Zähldauer von 3 Stunden eine Analyse der einzelnen Komponenten auf $\pm 2,0\%$ erlaubt.

Wir versuchten, zur selektiven Filtration der β -Strahlen Aluminiumfolien von 0,01 bis 1,0 mm Dicke zwischen Substanz und Zählrohr einzuschleiben. Diese Filtrationen ergeben eine rasche Intensitätsabnahme für Rubidium und eine relativ langsamere Schwächung für die Kaliumstrahlung. Diesen Effekt haben wir analytisch verwendet. Das günstigste Aluminiumfilter von 0,05 mm Dicke ergibt die steilste Intensitätsgerade und ermöglicht uns eine Erhöhung der Ablesegenauigkeit um das Dreifache. Bei einer Zähldauer von 3 Stunden können die Komponenten Rubidium und Kalium auf $\pm 0,5\%$ genau abgelesen werden.

Diese Analysenmethodik gestattet die gleichzeitige einwandfreie Bestimmung von Rubidium und Kalium in Chloridgemischen mit grösseren Rubidiumgehalten und vermag noch 1% Rubidium zu erfassen.

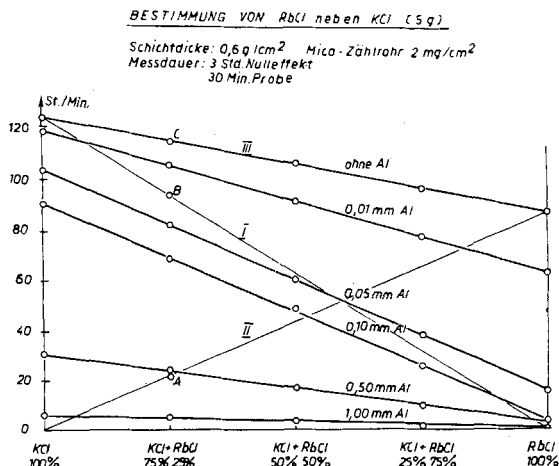


Fig. 3.

Wird die gesamte Salzmenge erniedrigt, so kann mit 92 mg/cm², auf Grund der Sättigungskurven mit 95-proz. Sättigung für die Rubidiumstrahlung und 80-proz. Sättigung für die Kalium- β -Strahlung, gemessen werden. Die Intensitätsgerade der Komponentenmischung ohne Al-Filter wird sehr flach. Der Filtrationseffekt mit 0,05 mm Aluminium ergibt wieder die steilste Mischungsgerade. Wird die Salzmenge von 92 mg/cm² unterschritten, so entsteht eine schlechte Reproduzierbarkeit weil die Schichten schwer herstellbar sind und kleine Schichtdickenänderungen grosse Abweichungen, in den Stosszahlen verursachen (vgl. Sättigungskurven).

Die Bestimmung von Kalium und Rubidium in Anwesenheit fremder Kationen und verschiedener Anionen kann vermittels indirekter Analyse ausgeführt werden.

Die Gesamtaktivität, welche ohne Filter pro Zeiteinheit gemessen wird beträgt

$$I = I_{\text{Kalium}} + I_{\text{Rubidium}} = i_K \cdot \odot_K + i_{\text{Rb}} \cdot \odot_{\text{Rb}},$$

wobei i_K und i_{Rb} die spezifischen Strahlungsintensitäten pro Prozent Kalium bzw. Rubidium für konstante Messanordnung und Menge Totalsubstanz, und \ominus_K bzw. \ominus_{Rb} die prozentualen Kalium- und Rubidiumgehalte darstellen.

BESTIMMUNG VON RbCl NEBEN KCl (0,75 g)

Schichtdicke: 0,092 g/cm² Mica-Zählrohr 2 mg/cm²
Messdauer: Nulleffekt: 3 Std.
Probe: 30 Min.

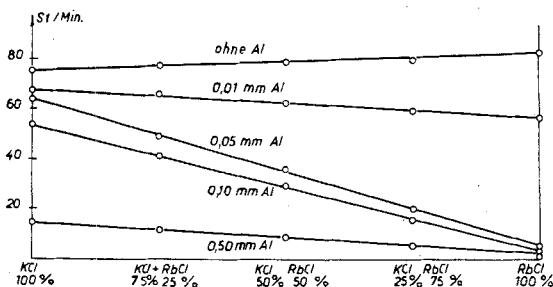


Fig. 4.

Die Aktivität, welche nach Filtration mit Aluminiumfolie erhalten wird, beträgt

$$I' = I'_{\text{Kalium}} + I'_{\text{Rubidium}} = i'_K \cdot \ominus_K + i'_{Rb} \cdot \ominus_{Rb}.$$

Aus den Konzentrationsgeraden für Kalium und Rubidium mit und ohne Aluminiumfolie werden die spezifischen Aktivitäten i_K , i_{Rb} und i'_K , i'_{Rb} als Richtungskoeffizienten der Geraden erhalten.

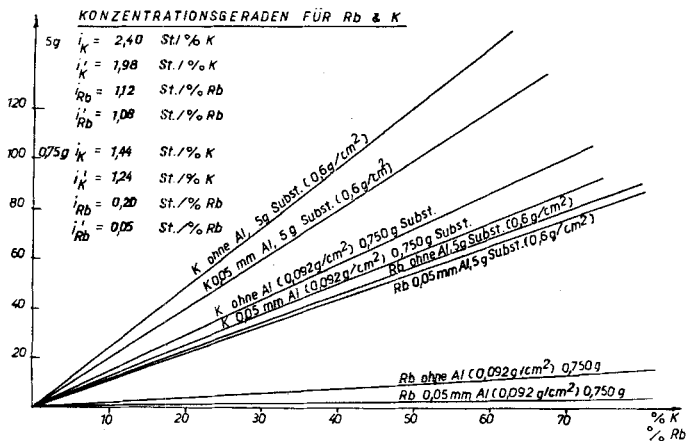


Fig. 5.

Als Lösung der beiden Gleichungen mit den beiden Unbekannten \ominus_K und \ominus_{Rb} wird erhalten:

$$\ominus_K = \frac{I \cdot i'_{Rb} - I' \cdot i_{Rb}}{i_K \cdot i'_{Rb} - i_{Rb} \cdot i'_K} \quad \text{und} \quad \ominus_{Rb} = \frac{I \cdot i'_K - I' \cdot i_K}{i_{Rb} \cdot i'_K - i_K \cdot i'_{Rb}}.$$

Diese Methode der indirekten Analyse sollte nur für Mischungen ähnlicher Mengen Kalium und Rubidium angewandt werden. Wenn extreme Gehaltsunterschiede vorliegen, müssen Fremdkationen mit Ausnahme der Alkalien abgetrennt werden, und es darf nur ein einheitliches Anion in den Salzen vorhanden sein.

Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell möchten wir an dieser Stelle für sein reges Interesse und die wohlwollende Unterstützung der Arbeit bestens danken.

Zusammenfassung.

Das analytische Problem der Bestimmung von Rubidium neben Kalium wird auf Grund der natürlichen Radioaktivität der beiden Elemente behandelt. In festen Substanzgemischen können die Strahlungsintensitäten durch Filtration mit Aluminiumfolien soweit differenziert werden, dass eine quantitative Analyse für beide Bestandteile möglich ist. Für Kalium- und Rubidiumsals desselben Anions und in Abwesenheit von Fremdbestandteilen wird gezeigt, dass in Schichtdicken von 90 mg Totalsalzmenge pro cm² Rubidium und Kalium je auf $\pm 0,5\%$ der Totalsubstanz erfasst werden können. Zur Bestimmung neben anderen Kationen und Anionen sind Schichtdicken von 0,6 g/cm² geeigneter.

Laboratorium für anorganische Chemie der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

154. Zur Adsorption von Radon an Aktivkohle und Silicagel

von O. Gübeli und K. Stambach.

(17. V. 51.)

Als einer der ersten hatte E. Rutherford die Beobachtung mitgeteilt, dass Emanationen bei Zimmertemperatur von Kokosnussskohle adsorbiert wurden. Genauere Untersuchungen stammen von J. Satterly¹⁾, aus welchen hervorging, dass emanationshaltige Luft bei gewöhnlicher Temperatur über Kokosnussskohle vollständig inaktiv wurde. Erst bei Rotglut pflegte die Kohle die Emanation wieder vollständig abzugeben. Dieselbe Erscheinung beobachtete Satterly beim Ausfrieren mit flüssiger Luft. Jedoch erhielt er bei der Anwendung beider Methoden zur Feststellung des Radongehaltes von Luft keine übereinstimmenden Resultate. K. H. Becker & J. Stehberger²⁾ haben später an Silicagel und mit Zinkchlorid aktivierter Holzkohle Gleichgewichtsmessungen vorgenommen. Sie verwendeten eine statische Versuchsanordnung mit elektrometrischer Messung und fanden bei verschiedenen Temperaturen, dass das Verhältnis Gasphase zu adsorbierter Phase einem Endwert zustrebte.

Dieser Endwert entsprach dem Adsorptionskoeffizienten

$$\gamma = \frac{Em_{Ad}}{V_{Ad}} \bigg/ \frac{Em_{Gas}}{V_{Gas}}.$$

¹⁾ J. Satterly, Phil. Mag. **16**, 584 (1908).

²⁾ K. H. Becker & J. Stehberger, Ann. Phys. [5] **1**, 529 (1929).