

57. Zur analytischen Bestimmung von Radium

von O. Gubeli und H. Jucker.

(24. I. 55.)

Physikalische Eigenschaften des Radiums bedingen, dass die empfindlichsten Analysenmethoden auf der Messung der Strahlung des Elementes selbst oder seiner Zerfallssubstanz, der Radiumemanation, beruhen. Die Strahlungsmessung kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen: durch elektrometrische Messung, also Beobachtung des Spannungsabfalles an einem empfindlichen Elektrometer, oder durch Registrierung der Impulse auf Grund der Ionisationseffekte im *Geiger-Müller-Zählrohr*.

Die emanometrische Messung benutzt die Strahlung der Tochtersubstanz des Radiums, der gasförmigen Emanation Rn. Diese gasanalytische Methode, nach der μC Rn noch genau erfasst werden können, erlaubt Rückschlüsse über das Zerfallsgesetz auf die Muttersubstanz Ra.

Die direkte Radiumbestimmung in Lösungen ist prinzipiell mit dem Zählrohr möglich. Bei Messung mittels Eintauchzählrohren besteht der Nachteil, dass durch die Nachlieferung von Radiumemanation und deren weiteren Zerfallsprodukten inkonstante Verhältnisse entstehen, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hat. Auch dann bleibt infolge möglicher Emanationsverluste die Messung immer noch relativ ungenau.

1. Die Radiumbestimmung durch Strahlungsmessung an festen Präparaten. Wird ein Radiumsalz mit einer inaktiven Fremdstoffsubstanz möglichst gleichmässig vermengt und auf ein bestimmtes Probengewicht gebracht, so ist die gemessene Impulszahl am Zählrohr nahezu proportional zum Gehalte an strahlender Substanz. Durch zeitliche Festlegung der Arbeitsbedingungen kann der störende Einfluss der Tochtersubstanzen des Radiums ziemlich gut ausgeglichen werden. Am besten wird die Probe mittels Stempel in Messingschälchen von definiertem Durchmesser gepresst und in bestimmtem Abstand vor das Stirnfensterzählrohr gebracht.

Zur Kontrolle wurde die ursprüngliche Radiumlösung emanometrisch gemessen. Dazu wurden aliquote Teile der Stammlösung in Ausperkolben abpipettiert und zunächst von Emanation befreit. Nach Erreichen des radioaktiven Gleichgewichtes wurde die nachgebildete Emanation nach dem Zirkulationsverfahren ausgeblasen und in einem aliquoten Gasraum, der *Rutherford*'schen Ionisationskammer, abgetrennt.

Mit Hilfe eines hochempfindlichen Quarzfadenelektrometers, dessen Kapazität mit einem Schwebungsschwingungssystem sorgfältig nachgeeicht worden war, konnten die Ionisationseffekte der Emanation genau aufgenommen werden¹⁾.

¹⁾ O. Gubeli & W. Kolb, Helv. 33, 1526 (1950).

Daten des Elektrometers: $9,8 \cdot 10^{-12}$ F.

Daten der Zirkulationsapparatur: Kamervolumen $V_K = 1925 \text{ cm}^3$; Kammeroberfläche $O_K = 145 \text{ cm}^2$; Wasservolumen $V_W = 1000 \text{ cm}^3$; Luftvolumen $V_L = 2110 \text{ cm}^3$.

Duane'scher Faktor: 1. bis 15. Min. $1,15 \cdot 10^2$.

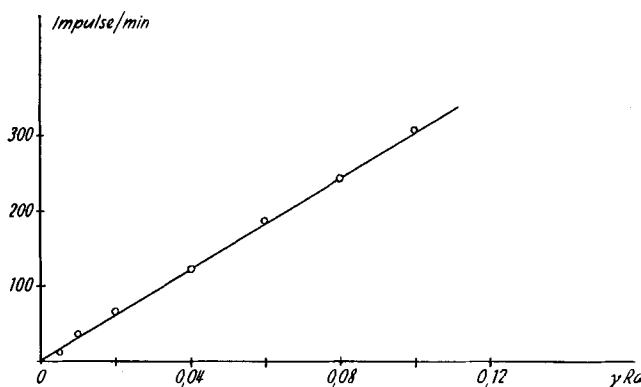


Fig. 1.

Bestimmung von Ra in fester Form. Substanz gemischt mit BaSO_4 , ergänzt auf 1 g.

Gehalt der Radiumlösungen $\gamma \text{ Ra/l}$	Volt pro Stunde Abfall	Emanometrisch gefunden $\gamma \text{ Ra/l}$
0,07	2910	0,069
0,114	5850	0,14
0,35	11620	0,33
0,7	20540	0,62
1,4	42000	1,3

2. Die Radiumbestimmung durch Mitfällung als Sulfat an Bariumsulfat. Radiumsulfat ist etwas schwerer löslich als Bariumsulfat:

$$Lp \text{ BaSO}_4 = 4,66 \cdot 10^{-12}, Lp \text{ RaSO}_4 = 0,36 \cdot 10^{-14}.$$

Man beobachtet bei geeigneten Versuchsbedingungen, dass durch eine Bariumsulfatfällung Radiumionen vollkommen mitgefällt werden. Das Löslichkeitsprodukt des Radiumsulfates wird sehr klein. Für diesen Effekt scheinen zwei Vorgänge massgebend zu sein, die sich teilweise überlagern. Der eine besteht in einer oberflächlichen Adsorption von Radium an Bariumsulfat; der andere beruht auf der Bildung eines Mischkristalles von Radium-Bariumsulfat.

Über die optimalen Versuchsbedingungen orientieren folgende Messungen:

a) Die zeitliche Variation der Fällungsbedingungen.

Simultanfällung:

$1 \text{ cm}^3 \text{ RaCl}_2$ (0,07 γ Ra) und 2 cm^3 0,1-m. BaCl_2 synchron in heiße Lösung von $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ + $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 0,1-n. ge- tropft.

	Stosszahlen/Min.	
Filtrat	10	11
Niederschlag	966	965

Gewöhnliche Fällung:

$1 \text{ cm}^3 \text{ RaCl}_2$ (0,07 γ Ra) und 2 cm^3 0,1-m. BaCl_2 in $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ heiß vor- gelegt, $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ 0,1-n. zugetropft.

	Stosszahlen/Min.	
Filtrat	16	11
Niederschlag	952	960

b) Die Variation der Temperatur.

Fällung bei Zimmertemperatur:

$1 \text{ cm}^3 \text{ RaCl}_2$ (0,07 γ Ra) in $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ + $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ kalt vorgelegt, 2 cm^3 0,1-m. BaCl_2 zugetropft.

	Stosszahlen/Min.	
Filtrat	202	201
Niederschlag	512	515

Fällung in der Hitze:

$1 \text{ cm}^3 \text{ RaCl}_2$ (0,07 γ Ra) in $5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ + $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ heiß vorgelegt, 2 cm^3 0,1-m. BaCl_2 zugetropft.

	Stosszahlen/Min.	
Filtrat	2	6
Niederschlag	1020	1027

c) Die Variation des pH-Wertes.

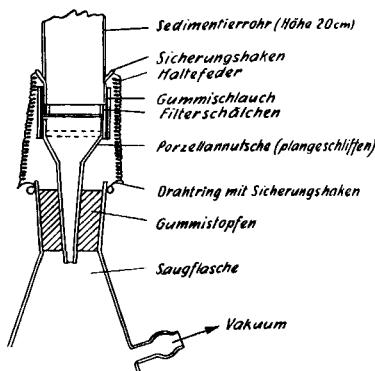
Fällung in der Hitze im gepufferten System: $1 \text{ cm}^3 \text{ RaCl}_2$ (0,07 γ Ra) + 5 cm^3 0,1-n. Na_2SO_4 + Pufferlösung in $100 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ erhitzt, gefällt mit 2 cm^3 0,1-m. BaCl_2 .

Stosszahlen/Min. bei

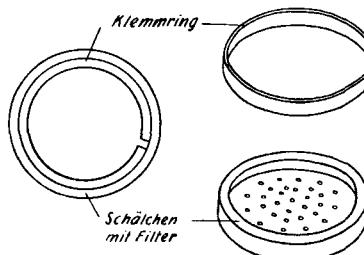
	pH 0	0,5	3,0	4,6	6,6	7,0	8,4
Filtrat	22	7	2	11	32	62	112
Niederschlag	962	1002	1020	981	852	820	776

3. Ausführung der Fällung, Filtration und Messtechnik.
Als optimale Fällungsbedingungen ergaben sich: Das Vorlegen der Radiumlösung in 0,1-n. H_2SO_4 und H_2O , die Pufferung des Systems auf pH 3,0, die Erwärmung auf dem Wasserbade und Zutropfen der Reagenslösung 0,1-m. Bariumchlorid aus der Mikrobürette.

Bedeutend schwieriger gestaltet sich die geeignete Filtration, da nur dann eine einwandfreie Aktivitätsmessung an fester Substanz möglich ist, wenn sie gleichmäßig verteilt vorliegt.



Filtrierzapparatur.



Filterschälchen aus Kunststoff.

Fig. 2.

Zu diesem Zwecke wurde eine Filtrationseinrichtung (s. Fig. 2) ausgearbeitet, bei der Melaminharzschälchen mit Siebboden und Spannring zum Einspannen des Hartfilters *Schleicher & Schüll 575* verwendet wurden. Alle Schälchen stimmten unter sich sehr genau überein.

Die Messung erfolgte stets mit dem Stirnfensterzählrohr (*Landis & Gyr*) in einer Bleikammer von 3 cm Wandstärke.

Zur Einhaltung der Geometrie muss der Plexiglasschlitten auf einem Metallschieber stets in genau gleicher definierter Lage eingeführt werden (s. Fig. 3).

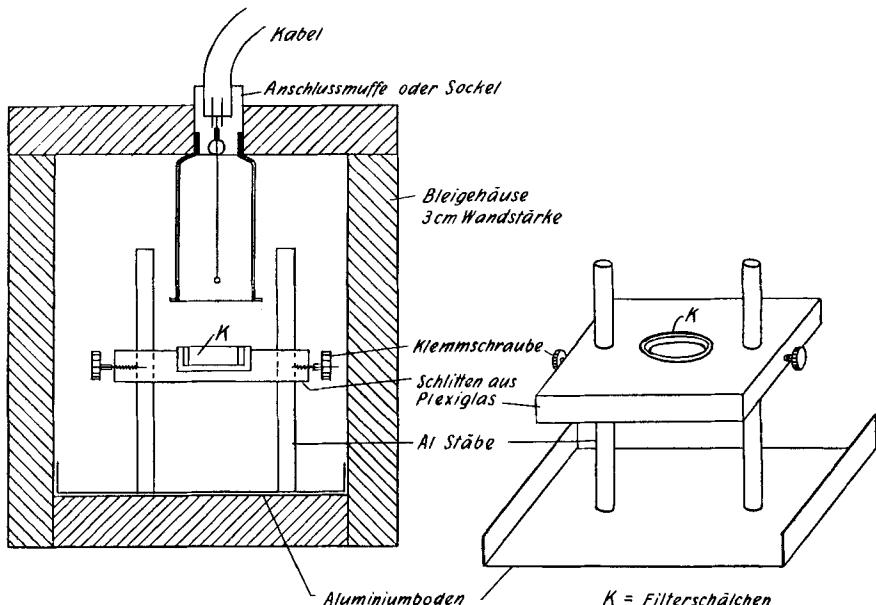


Fig. 3.
Zählrohr Lu. G.E.Q.B. oder Tracerlab T.G.C. 1.

Die strahlende Schicht absorbiert selbst wieder einen Teil ihrer Strahlung. Bei einer Oberfläche F ergibt das Schichtelement dx der Gesamtschicht x mit der Anfangsaktivität I_0/cm^2

$$I_{dx} = I_0 \cdot F \cdot e^{-\mu x}.$$

Die Gesamtstrahlung beträgt

$$I = \int_0^x I_0 \cdot F \cdot e^{-\mu x} \cdot dx = I_0 \cdot F \cdot \mu (1 - e^{-\mu x}).$$

Die Selbstabsorption lässt sich durch Konstanthalten der Schichtdicke reproduzieren. Eine Kontrolle wird möglich durch Wägung des Niederschlags.

Zur Umrechnung auf die Schiehtdicke von 8 mg/cm^2 wurden folgende Faktoren verwendet:

Schichtdicke mg/cm^2	1	2	4	8	10	20	50
Faktor	1,76	1,50	1,35	1,00	0,83	0,63	0,09

4. Die Entfernung störender Zerfallsprodukte. Ältere Radiumlösungen enthalten beachtliche Mengen Polonium. Letzteres liefert einen störenden Beitrag zur Strahlung. Da sich jedoch Polonium chemisch von Radium deutlich unterscheidet, ist seine Abtrennung leicht möglich.

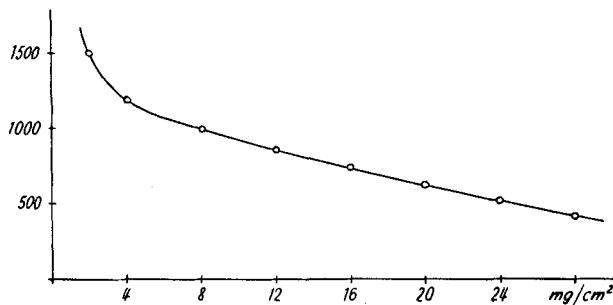


Fig. 4.
Stosszahl als Funktion der Schichtdicke (0,07 γ Ra)

Man vertreibt zunächst die Emanation durch Kochen und lässt hierauf nach H. W. Kirby¹⁾ & H. Tomkins²⁾ die Radiumlösung durch eine Säule mit Kupferpulver fliessen, die eine Länge von 20 cm und einen Durchmesser von 1 cm aufweist.

5. Die direkte Bestimmung des Radiumgehaltes ohne Einstellung des Gleichgewichtes (Schnellmethode). Eine radiumhaltige Lösung, welche außerdem eine bekannte Menge Barium enthalten darf, wird auf einen bestimmten Bariumgehalt eingestellt. Anionen wie Chlorid, Bromid, Acetat und Nitrat stören nicht. Nun wird auf pH 3,0 gepuffert und die Lösung zum Sieden erhitzt. Man fällt tropfenweise mit 0,1-n. Schwefelsäure in 20-proz. Überschuss. Nun ist das Radium quantitativ abgeschieden.

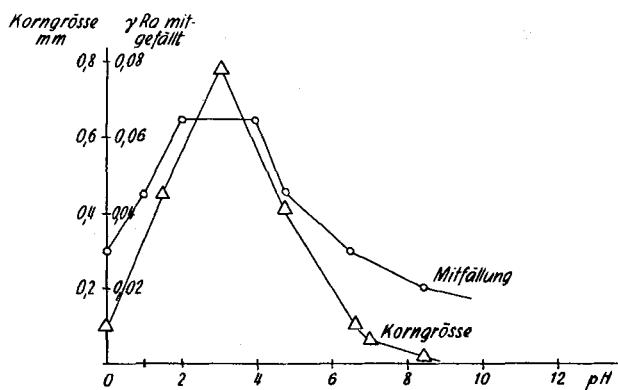


Fig. 5.
Abhängigkeit der Korngrösse vom pH. Abhängigkeit der Mitfällung vom pH.

¹⁾ H. W. Kirby, Anal. Chemistry 25, 1238 (1953).

²⁾ H. Tomkins et al., U.S. Atomic Energy Comm. MDDC-699 (1946).

Als radioaktive Tochtersubstanz wird laufend Radiumemanation gebildet. Diese wird im Bariumsulfat-Niederschlag zumindest am Anfang weitgehend adsorbiert und liefert einen messbaren Beitrag an die Gesamtstrahlung.

Beim Fällen, Trocknen und Messen ist dehalb ein genauer Zeitplan einzuhalten, damit die Emanation berücksichtigt werden kann. (Total bis zur Messung 230 Min.)

*Genauigkeit und Erfassungsgrenze der Schnellmethode.
(Schichtdicken 8 mg/cm².)*

γ Ra/100 cm ³ Lösung, mitgefällt an BaSO ₄	Effektive Stosszahlen/Min. minus Nulleffekt (22 Stöße/Min.)	Relative Fehler %
0,002	183	5,0
0,0045	441	3,5
0,009	903	2,5
0,018	1832	2,0
0,035	3678	1,5
0,07	7377	1,5
0,14	14784	1,5
0,28	29593	1,5
0,54	59137	1,5

Für höhere Radiumgehalte bedingt das Auflösungsvermögen der Messapparate die Verwendung geeichter Filterplatten aus Metall.

γ Ra Filter	1,0 1 mm Al	10 5 mm Al	100 1 mm Pb	1000 2 mm Pb
Stosszahlen/Min.	~ 2000	~ 2000	~ 5000	~ 50000

Höhere Gehalte lassen sich nicht mehr genau bestimmen, da eine störende Verseuchung des Messraumes auftritt.

*Genauigkeit und Erfassungsgrenze der Präzisionsmethode.
(Schichtdicke 8 mg/cm².)*

γ Ra/100 cm ³ Lösung, mitgefällt an BaSO ₄	Effektive Stosszahlen/Min. minus Nulleffekt (24 Stöße/Min.)	Relative Fehler %
0,0001	9	3,0
0,0005	52	2,0
0,001	103	1,0
0,002	205	1,0
0,004	441	0,5
0,009	933	0,5
0,018	1870	1,0
0,035	3722	1,0
0,07	7409	1,0
0,14	14819	1,5
0,28	29644	2,0
0,54	59299	2,0

6. Die Präzisionsmessung nach Einstellung radioaktiven Gleichgewichtes. Bekanntlich herrscht nach 40 Tagen Wartezeit Gleichgewicht zwischen Radium, Radiumemanation und den festen Folgeprodukten. Dieser Zustand kann mit verschlossenen Präparaten erreicht werden. Deshalb wurden die 12 Std. bei 120° getrockneten festen Proben mit Plastic-Klebeband verschlossen.

Nach dieser Methodik können bei längerer Messzeit noch 0,0001 γ Radium aus 100 cm³ Lösung mit einem relativen Fehler von 3 % bestimmt werden. Die Genauigkeit ist recht beachtlich und übertrifft um ein 10⁴- bis 10⁵-faches die Empfindlichkeit der spektralanalytischen bzw. polarographischen Bestimmungen.

Zusammenfassung.

Zum Zwecke der Radiumanalyse wurde die emanometrische Messung für Radiumemanation mit der Zählmethodik für feste radiumhaltige Präparate am Stirnfensterzählrohr verglichen. Beide Verfahren ergeben recht gute Übereinstimmung. Für feste Präparate erwies sich ein Zusatz von inaktivem Bariumsulfat zum Radiumsalz zu konstantem Probengewicht von 8 mg/cm² unter guter Durchmischung als zweckmäßig. Für andere Gewichte der Mischproben wurden die Umrechnungsfaktoren festgelegt.

Da die Mitfällung des Radiums mit Bariumsulfat eine quantitative Abscheidung ermöglicht, war diese Art der Messung sehr erwünscht.

Für die quantitative Abscheidung wurden die günstigsten Bedingungen für die Mitfällung bei einem Optimum der Korngrösse des Bariumsulfatniederschages gefunden. Aus der heissen, sulfathaltigen Radiumlösung, die auf pH 3,0 gepuffert worden war, wurden durch Zutropfen von 0,1-m. Bariumchlorid im leichten Überschuss praktisch radiumfreie Filtrate erhalten.

Die Messung erfolgte nach einem genauen Zeitplan direkt (Schnellmethode) oder nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes (Präzisionsmethode). Nach der Präzisionsmethode lassen sich noch 0,0001 γ Radium in 100 cm³ Lösung mit einem relativen Fehler von nur 3,0 % quantitativ bestimmen.

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