

überführen; das durch fractionirte Destillation gewonnene Oel vom Sdp. 292° wurde zur weiteren Charakterisirung analysirt.

0.2278 g Subst.: 0.7082 g CO₂, 0.1418 g H₂O.

C₁₄H₁₄O. Ber. C 84.85, H 7.07.

Gef. » 84.79, » 6.96.

302. O. Sackur: Ueber die Zerfallsconstante der Radiumemanation.

[Aus dem physikalischen Institut des University-College, London.]

(Eingegangen am 25. April 1905.)

Die Zerfallsconstante der Radiumemanation ist von P. Curie¹⁾ zu 2.02×10^{-6} , von Rutherford und Soddy²⁾ zu 2.16×10^{-6} bestimmt worden. Hieraus berechnet sich die Zeit, in welcher die Activität der Emanation auf den halben Werth sinkt, zu 3.98 bezw. 3.71 Tagen. Da die Bestimmung der Zersetzungsgeschwindigkeit der Emanation der bequemste und sicherste Weg zur Erkennung und zum analytischen Nachweis radioactiver Elemente ist, erschien es wünschenswerth, den Werth der Zerfallsconstanten der Radiumemanation möglichst genau festzulegen und die oben erwähnte Differenz aufzuklären. Diese konnte möglicherweise durch die Verschiedenheit der von den genannten Forschern benutzten Methoden verursacht sein. Curie bestimmte nämlich die Activitätsabnahme einer verschlossenen, mit der Emanation gefüllten Röhre, deren Leitfähigkeit also durch die Emanation selbst und die an den Wänden gebildete inducirte Activität hervorgerufen wurde, Rutherford und Soddy dagegen füllten die Messröhre bei jedem Versuch mit der in einem Gasometer aufbewahrten Emanation und bestimmten deren Leitfähigkeit unmittelbar nach dem Hineinblasen, ehe sich also ein merklicher Betrag an inducirter Activität gebildet hatte. Beide Methoden führen zu denselben Werthen der Zerfallsconstanten, wenn in jedem Augenblicke die inducirte Activität proportional der Stärke der Emanation ist, was wohl allgemein angenommen wird. Bedeutet i die gemessene Activität, i' den der Emanation und i'' den der inducirten Activität zukommenden Antheil, so ist:

bei Rutherford und Soddy $i = i'$,

bei Curie $i = i' + i''$.

¹⁾ Compt. rend. 135, 857 [1903]. ²⁾ Phil. Mag. [6] 5, 441 [1903].

Nach dem Exponentialgesetz ist $i' = i'_0 e^{-\lambda t}$; ist ferner

$$i'' = k i' = k i'_0 e^{-\lambda t},$$

so ist auch

$$i = i'_0 (1 + k) e^{-\lambda t} = i''_0 e^{-\lambda t}.$$

Da Curie bei seinen Versuchen das Exponentialgesetz bestätigt fand, so ist die Annahme der Proportionalität von Emanation und inducirter Activität bewiesen und der von ihm erhaltene Werth ist die Zerfallsconstante der Radium-Emanation.

Zur genaueren Bestimmung von λ benutzte ich die von Rutherford und Soddy angegebene Versuchsanordnung. Einige Blasen von Radium-Emanation, die sich in einer Lösung von 1 mg Radiumbromid in 1 ccm Wasser gebildet hatten, wurden mit etwa 10 L Luft vermischt, also auf das 10 Millionen-fache verdünnt und in einem Gasometer über Wasser aufbewahrt. Nach bestimmten Zeitabschnitten (ein oder mehrere Tage) wurde ein abgemessenes Volumen mittels einer Gaspipette abgefüllt, durch ein Phosphorpenoxydrohr getrocknet und in die Messungsröhre eingeführt, deren Leitfähigkeit zuerst in Intervallen von einigen Minuten, dann von Viertelstunden gemessen wurde. Als Stromquelle diente eine Accumulatorenbatterie von 200 Zellen, als Messinstrument ein Thomson'sches Elektrometer. In den ersten 15 Minuten steigt die Leitfähigkeit in Folge der an den Wänden entstehenden inducirten Activität sehr rasch, dann langsamer, bis sie nach etwa 2 Stunden einen constanten Werth erreicht; dann wurde die Emanation ausgeblasen.

Tabelle 1 zeigt dieses Ansteigen der Leitfähigkeit nach dem Füllen der Messungsröhre. Da der die Emanation enthaltende Gasometer nicht in demselben Zimmer stand wie das Elektrometer, konnte die erste Messung erst 2 Minuten nach der Füllung vorgenommen werden. Die Zahlen bedeuten die Skalentheile, welche das Bild der Elektrometernadel in 10 Secunden zurücklegt.

Tabelle I¹⁾.

Zeit nach Füllung	Leitfähigkeit	Zeit nach Füllung	Leitfähigkeit
2 Min.	266	41 Min.	352
5 »	282	71 »	385
8 »	305	101 »	403
11 »	313	146 »	410
15 »	317	160 »	403

¹⁾ Eine complicirte Gleichung für dieses Wachsen der inducirten Activität ist von Curie und Danne (Compt. rend. 138, 683) entwickelt und von Duane (ibid. 140, 581) bestätigt worden.

Zeichnet man sich die entsprechenden Curven, so kann man mit hinreichender Genauigkeit ablesen, welchen Werth die Leitfähigkeit z. B. nach 15, 30 und 60 Minuten annimmt. Der Vergleich dieser Zahlen an verschiedenen Tagen nach Füllung des Gasometers ergibt die Zerfallsconstante der Radium-Emanation.

Tabelle 2 enthält diese Werthe und die entsprechenden dekadischen Logarithmen.

Tabelle II.

Alter der Emanation	Leitfähigkeit			Logarithmus		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.
	nach Füllung des Messrohres					
0	362	379	404	2.558	2.578	2.606
51 Stunden	253	266	286	2.402	2.422	2.455
73 »	200	212	233	2.301	2.325	2.367
146 »	123	129.5	136	2.085	2.112	2.133
170 »	102	106	111	2.008	2.025	2.045
214 »	75.6	78.0	83.1	1.878	1.892	1.919

Wie die graphische Aufzeichnung ergibt, nimmt der Logarithmus der Leitfähigkeit in allen drei Reihenlinien mit der Zeit ab, diese selbst ist also eine Exponentialfunction der Zeit, $i = i_0 \cdot 10^{-\lambda t}$, der Zahlenwerth von λ' (im dekadischen System) ist, wenn die Zeit in Stunden gerechnet wird, nach Reihe I = 0.00324, nach Reihe II = 0.00324, nach Reihe III = 0.00321. Diese Uebereinstimmung ist ein weiterer Beweis für die Proportionalität der Emanation und der durch sie erzeugten inducirten Activität.

Eine zweite Versuchsreihe, bei welcher die Ablesungen je eine halbe Stunde nach Füllung der Messröhre vorgenommen wurden, ist in Tabelle 3 aufgezeichnet.

Tabelle 3.

Alter der Emanation	Leitfähigkeit	Logarithmus
0	345	2.537
123.5	143	2.155
168	96.2	1.983
196	75.2	1.875
241	57.5	1.739
316	31.4	1.457
363	19.5	1.284
484.5	7.7	0.886

Tabelle 3 ergibt für die Constante λ' im dekadischen System den Zahlenwerth 0.00330. Das Mittel aller 4 Werthe ist demnach 0.00325, beziehungsweise im natürlichen System 0.0075. Die Zerfallsconstante

λ der Radiumemanation beträgt daher, wenn die Zeit in Secunden gemessen wird, $\frac{0,0075}{3600} = 2,08 \times 10^{-6}$. Die Activität der Emanation nimmt mithin in 92.6 Stunden = 3.86 Tagen um den halben Werth ab. Diese Zahl liegt in der Mitte zwischen den von Curie und Rutherford und Soddy angegebenen.

303. O. Sackur: Ueber die Radioactivität des Thoriums.

[Aus dem chemischen Laboratorium des University College, London.]

(Eingegangen am 25. April 1905.)

Bei der Fractionirung eines Radium-Baryum-Bromidgemisches, das auf dem üblichen analytischen Wege aus 2.5 Tonnen Thorianit erhalten worden war, hatte O. Hahn gefunden¹⁾, dass die Activität des löslicheren Antheils nicht stetig abnahm, sondern nach einer Reihe von Krystallisationen sich wieder anreicherte. Aus diesen Lösungen wurde mit Ammoniak ein sehr stark activer Niederschlag von einigen Milligrammen erhalten, der im Dunkeln schwach leuchtete und auf dem Platincyanür- und Zinksulfid-Schirm ein helles Licht erzeugte. Durch Auflösen des Niederschlags in Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniumoxalat konnte die Activität noch concentrirt werden: der radioactive Körper folgt also den chemischen Reactionen des Thoriums und der Edelerden. Da er sowohl in festem, wie in gelöstem Zustand eine starke Emanation abgibt, so lag der Gedanke nahe, dass er aus Actinium bestände, besonders da Giesel²⁾ ebenfalls seine stärksten Präparate aus einem Radium-Baryum-Gemisch aus Pechblende erhalten hatte. Die von Hahn und mir gemeinsam ausgeführten Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit der Emanation zeigten jedoch, dass diese in einem Zeitraume von 52–55 Sec. die Hälfte ihrer Activität verliert, während die entsprechende Zeit für Actinium-Emanium 3.6 Sec. beträgt. Da andererseits die sogen. halbe Lebensdauer der Thoriumemanation von Le Rossignol und Gimmingham³⁾ zu 51.2 Sec., von Bronson⁴⁾ zu 54 Sec. bestimmt worden ist, muss die Emanation als Thoriumemanation angesehen werden. Dies wurde auch durch die Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit der inducirten Activität bestätigt. Diese nahm allerdings nicht, wie die von reiner Thorium-

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London, Sitzung v. 16. März, mitgetheilt von Sir W. Ramsay.

²⁾ Diese Berichte 36, 342 [1903].

³⁾ Phil. Mag., Juli 1904, 107.

⁴⁾ Amer. Journ. of Science [4], 16, 185 [1905].