

Mitteilungen der Radium-Kommission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

II.

Über die Wärmeentwicklung des Radiums

von

E. v. Schweidler und V. F. Hess.

Aus dem II. physikalischen Institut der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1908.)

Nachdem zuerst P. Curie und A. Laborde¹ die Wärmeentwicklung von stärkeren Radiumpräparaten qualitativ nachgewiesen hatten, wurden von verschiedenen Autoren auf Grund quantitativer Versuche Werte für die Wärmemenge angegeben, die 1 g metallischen Radiums erzeugen würde. Diese Werte, in Grammkalorien pro Stunde, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; es ist dabei vorausgesetzt, daß die rasch zerfallenden Umwandlungsprodukte des Radiums (Emanation bis Radium C) in der dem radioaktiven Gleichgewicht entsprechenden Menge mit vorhanden sind, ferner der Wert 225 für das Atomgewicht des Radiums zugrunde gelegt.

E. Rutherford und H. T. Barnes,² ebenso K. Angström³ schlossen aus ihren Versuchen, daß die Wärmeentwicklung hauptsächlich der Absorption der in den emittierten α -Partikeln

¹ P. Curie und A. Laborde, C. R. 136, 673, 1903.

² E. Rutherford und H. T. Barnes, Phil. Mag. (6) 7, 202, 1904.

³ K. Angström, Ark. f. Mat. Astr. och Fys. 1, 523, 1904; 2, 1, 1905; auch: Physik. Zeitschr. 6, 685, 1905.

enthaltenen Energie entspricht, die durchdringenden β - und γ -Strahlen dagegen keinen merklichen Beitrag hierzu liefern; J. Precht¹ dagegen fand, daß die durch eine etwa 3 mm dicke Bleischicht absorbierten β - und γ -Strahlen etwa 10% des Gesamtbetrages der entwickelten Wärme liefern.

Autoren	Präparat	Methode	$Q \left(\frac{\text{cal}}{\text{h}} \right)$
P. Curie und A. Laborde ² ..	1 g 17% Bromid	—	zirka 100
Runge und J. Precht ³	—	—	105
E. Rutherford und H. T. Barnes ⁴ .	30 mg reines Bromid	Differential-Luft-thermometer	110
J. Precht ⁵	34 > > >	Eiskalorimeter	113·3
K. Angström ⁶ .	90 > > >	Elektr. Kompensationskalorimeter	117
J. Precht ⁷	25 > > >	Eiskalorimeter	134

Endlich haben Rutherford und Barnes⁸ die Verteilung der Wärmeentwicklung auf die verschiedenen α -strahlenden Produkte untersucht und das Resultat erhalten:

Ra.....	25 %.
Emanation+Ra A ...	44
Ra C	31

Wir haben nun eine neuerliche Bestimmung der Wärme-
produktion des Radiums vorgenommen, bei der die Größe der

¹ J. Precht, Ann. 21, 595, 1906.

² P. Curie und A. Laborde, l. c.

³ Runge und J. Precht, Berl. Ber. 38, 783, 1903,

⁴ E. Rutherford und H. T. Barnes, Nature, 68, 622, 1903.

⁵ J. Precht, Verh. d. D. phys. Ges. 6, 101, 1904.

⁶ K. Angström, l. c.

⁷ J. Precht, Ann. 21, 595, 1906.

⁸ E. Rutherford und H. T. Barnes, Phil. Mag. (6) 9, 621, 1905.

zur Verfügung stehenden Substanzmenge wesentlich günstigere Versuchsbedingungen darbot. Vorläufig beschränkten wir uns auf die Bestimmung des Gesamtbetrages, den 1 g Radium im Gleichgewicht mit den folgenden kurzlebigen Zerfallsprodukten liefert; eine Wiederholung der Versuche über die Verteilung auf die einzelnen Komponenten und über die Wärmewirkung der durchdringenden Strahlen bleibt der Zukunft vorbehalten.

Das Radiumpräparat.

Das Präparat, mit dem die Messungen ausgeführt wurden, ist identisch mit dem in der Beschreibung der Radiumdarstellung von L. Haitinger und K. Ulrich¹ als »Kopf« bezeichneten; es ist eine Menge von 1·0523 g Radium-Bariumchlorids, das — bei 130° C. getrocknet — als wasserfrei anzusehen ist. Die provisorische Atomgewichtsbestimmung hatte den Wert 225 ergeben. Unter der Annahme des Atomgewichtes 226·0 für reines Radium ergibt sich hieraus, daß das Präparat 99·3% Radiumchlorid und $75·65\% = 0·7951$ g metallisches Radium enthält. Mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit der provisorischen Atomgewichtsbestimmung ist der Radiumgehalt auf etwa $\frac{1}{2}\%$ unsicher; doch wird die in Aussicht genommene definitive Atomgewichtsbestimmung diese Unsicherheit teilweise beheben.

Noch in einer zweiten Beziehung ist das Präparat mangelhaft definiert, nämlich in bezug auf seinen Gehalt an den langlebigen Zerfallsprodukten RaD bis RaF, da sich nicht genau konstatieren läßt, wann zuletzt das ursprünglich vorhandene RaD abgeschieden wurde und durch welche Zeit während des komplizierten Darstellungsverfahrens die Emanation aufgespeichert wurde, also RaD bildete, oder aber entweichen konnte. Im Maximum könnten etwa 11% der Gleichgewichtsmenge von RaD gebildet sein, wenn man bei einer mittleren Lebensdauer dieser Substanz von 17 Jahren eine durch zwei Jahre fortdauernde ununterbrochene Nachbildung annimmt; der tatsächliche Gehalt ist jedenfalls bedeutend kleiner, da bei der

¹ L. Haitinger und K. Ulrich, Sitzungsber. der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien, Bd. 117, Abt. IIa., p. 619, 1908.

Darstellung die Emanation oft durch Erwärmung, Abdampfen etc. ausgetrieben wurde, oder aus offenstehenden Lösungen entwich. Immerhin ist die Unsicherheit über den Betrag der Wärme, der auf das vorhandene Polonium als fünften α -Strahles entfällt, etwa $\frac{1}{2}\%$ des Gesamtbetrages.

Es ist somit die Definition des Präparats eine derartige, daß bei absolut fehlerfreier Beobachtung seiner Wärmeentwicklung der Wert für 1 g metallisches Radium auf 1% unsicher berechnet würde.

Die Methode der Wärmebestimmung.

Die Methode war die bereits von Angström angewandte: Differentialkalorimeter mit Kompensation durch Stromwärme und thermoelektrischer Temperaturmessung. Das Prinzip ist folgendes: In zwei möglichst gleichbeschaffenen Kalorimetern I und II, die sich in einem Hohlraum konstanter Temperatur befinden, wird einerseits durch das Radium, andererseits mittels einer Heizspirale bekannten Widerstandes durch einen meßbaren Strom Wärme entwickelt; der Strom wird derart reguliert, daß die Temperaturdifferenz der beiden Kalorimeter Null wird, beziehungsweise es wird dieser Wert der Stromstärke aus zwei beobachteten durch Interpolation berechnet.

Da die Voraussetzung absoluter Gleichheit der beiden Kalorimeter unzulässig ist, muß die eventuelle Ungleichheit durch Kommutation der Kalorimeter eliminiert werden. Bezeichnen β_1 und β_2 die Wärmemengen, welche die Kalorimeter I und II durch Leitung und Strahlung abgeben bei einem Temperaturüberschuß von 1° über die Temperatur der Umgebung, Q_R die Wärmeproduktion des Radiums, Q und Q' die beiden beobachteten Kompensationswärmern, so ist:

$$\frac{Q_R}{\beta_1} = \frac{Q}{\beta_2} \quad \text{und} \quad \frac{Q_R}{\beta_2} = \frac{Q'}{\beta_1},$$

somit

$$Q_R = \frac{1}{2} [Q + Q']$$

in formaler Analogie mit dem Verfahren bei einer Doppelwägung.

Das Kalorimeter.

Das Differentialkalorimeter (vergl. Fig. 1 der Tafel) bestand aus zwei Kupferhohlzylindern von 2.5 cm äußeren Durchmesser und 6 cm Höhe (außen) bei einer Wandstärke von 0.5 cm . Die abnehmbaren, gut passenden, ebenfalls 0.5 cm dicken Deckel besaßen je zwei Bohrungen, durch welche übersponnene Kupferdrähte führten, einerseits als Zuleitung zur Heizspirale, andererseits als blinde Leitung, die bloß den Wärmeverlust durch Leitung in beiden Kalorimetern gleich machen sollte. Die äußere Oberfläche der Kalorimeter war poliert und vergoldet, um die Wärmeausstrahlung möglichst zu verkleinern. Die beiden Zylinder wurden getragen von einer brillenförmigen Ebonitfassung, die — um eine vertikale Achse leicht drehbar — die Kommutation der Kalorimeter gestattete, während die Deckel und Zuleitungen fix blieben. Die ganze Vorrichtung stand in einem Zinkgefäß von 24 cm Durchmesser und 28 cm Höhe, das unter Zwischenlegung wärmeisolierender Stoffe in einem weiteren, abermals mit Watte umhüllten Gefäß stand.

Aus den später zu besprechenden Messungen ergab sich, daß der Wärmeverlust jedes Kalorimeters durch Strahlung und Leitung bei einem Temperaturüberschuß von 1° C . im Mittel 0.37 cal pro Minute betrug, bei einer Abweichung von 1.5% zwischen den Werten für die beiden Kalorimeter. Aus der ersteren Zahl und dem Wasserwert eines Zylinders folgt, daß bei konstanter Wärmeproduktion im Innern und konstanter Außentemperatur ein stationärer Zustand derart sich asymptotisch herstellt, daß die Abweichung von der definitiven Endtemperatur in je einer halben Stunde auf die Hälfte sinkt; es sind somit mehrere Stunden erforderlich, damit der Endzustand praktisch als erreicht betrachtet werden kann.

Die Temperaturerhöhung, die durch das Radium, beziehungsweise durch die kompensierende Joule'sche Wärme hervorgerufen wurde, betrug rund 5.5° C .

Aus der obigen Zahl für den Wärmeverlust durch Leitung und Strahlung und aus den Dimensionen der Kalorimeter läßt sich berechnen, daß im stationären Zustand die Temperaturdifferenz zwischen der inneren und äußeren Oberfläche des

Kupferhohlzylinders 0.0003° C. betrug; es ist somit die ganze Masse eines Kalorimeters praktisch als isotherm zu betrachten.

Die Temperaturmessung.

Die Temperaturmessung erfolgte mittels eines Thermoelements, gebildet durch einen Nickeldraht, der die beiden Kalorimeter verband, während von jedem noch eine Kupferdrahtleitung zum Galvanometer führte. Die thermoelektrische Kraft beträgt $23 \cdot 10^{-6}$ Volt für 1° C. Das zur Messung des Thermostromes verwendete Instrument war ein Drehspulenspiegelgalvanometer mit einem Reduktionsfaktor von $1 \cdot 2 \cdot 10^{-8}$ Ampère pro Skalenteil bei einem Spulenwiderstand von $1 \cdot 4$ Ohm und Gesamtwiderstand des Galvanometerkreises von $1 \cdot 6$ Ohm. Somit entsprach ein Ausschlag von 1 pars einer Spannung von rund $2 \cdot 10^{-8}$ Volt, oder eine Temperaturdifferenz der Kalorimeter von 1° C. rief einen Ausschlag von 1150 partes hervor.

Die Kompensationsstromleitung.

Die Heizspirale bestand aus übersponnenem Manganindraht, der auf ein Glasröhrchen von den ungefähren Dimensionen des Radiumgefäßes aufgewickelt und mit den Kupferdrahtzuleitungen direkt verlötet war. Der Widerstand betrug 17.888 ± 0.002 Ohm; der Temperatureinfluß ist bei dem geringen Temperaturkoeffizienten des Mangans (0.03% pro 1° C.) zu vernachlässigen.

Die Joule'sche Wärme wurde nach der Formel $\frac{E^2}{w}$ bestimmt, indem ein im Nebenschluß geschaltetes Präzisionsmillivoltmeter die Größe der Klemmspannung angab; der Widerstand der Zuleitung von der Heizspirale bis zum Voltmeter im Betrag von 0.036 Ohm wurde in Rechnung gezogen. Als Stromquelle dienten mehrere parallel geschaltete Akkumulatoren, die Regulierung erfolgte durch Stöpselrheostate.

Da die Voltmeter des Westontypus bekanntlich merkliche elastische Nachwirkung zeigen und das Instrument wochenlang ununterbrochen stromdurchflossen blieb, war eine Korrektur

des Voltmeters erforderlich. Dieselbe wurde ausgeführt mittels einer Kompensationsmethode unter Verwendung eines geprüften Normalclarkelements und ergab für die anzubringende Korrektur den Betrag -0.0100 Volt; es ist ein günstiger Zufall, daß die Klemmspannungen bei den Versuchen zwischen 1.39 und 1.43 Volt lagen, also die Korrektur mittels des Clarkelements (1.43 Volt) eben für den abgelesenen Ausschlag bestimmt wurde.

Im Interesse der genaueren Ablesung wurde der Voltmeterausschlag in der Regel auf eine ganze Anzahl von Skalenteilen ($\frac{1}{100}$ Volt) gebracht; es ist dann E^2 auf $0.8\frac{0}{00}$ und $\frac{E^2}{w}$ auf rund $1\frac{0}{00}$ genau zu ermitteln.

Die Beobachtungsergebnisse.

Die Aufstellung des gesamten Instrumentariums erfolgte in einem Zimmer, dessen Fensterläden dauernd geschlossen blieben und das durch einen regulierbaren Gasofen kontinuierlich geheizt wurde. Die Zimmertemperatur war infolgedessen leidlich konstant, doch waren langsame Änderungen entsprechend den Schwankungen der Außentemperatur und rasch eintretende kleine Änderungen, bedingt durch die Anwesenheit des Beobachters und durch die Glühlampen der Skalenbeleuchtung nicht zu vermeiden. Es wurde daher auch das Galvanometer in eine wärmeisolierende Umhüllung (Holzkiste mit Watte belegt) eingebaut und die Kalorimeteranordnung möglichst nahe an das Galvanometer gerückt, so daß nur wenige Dezimeter der Leitung frei lagen. Passend angeordnete Schirme hielten von diesem Teile die direkte Strahlung der Wärmequellen (Ofen, Lampen) und kälteren Mauerpartien ab. Die trotz dieser Vorrichtungen restierenden Temperaturdifferenzen der beiden Kalorimeter infolge ungleichmäßiger Temperaturverteilung der Umgebung und die durch unkontrollierbare Thermokräfte in der Galvanometerleitung entstandenen Ausschläge mußten durch Mittelwertbildung eliminiert werden. Vom erreichten Genauigkeitsgrad geben die später angeführten Resultate ein Bild.

Als das Radiumpräparat, das in einem Glasröhrchen mit eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt war, in das Kalorimeter I gebracht worden war und die kompensierende Stromwärme durch Probieren ermittelt wurde, ergab sich zunächst das überraschende Resultat, daß die Wärmeproduktion des Radiums nur etwa 40% des erwarteten Wertes betrug; doch war von Tag zu Tag ein merkliches Anwachsen zu konstatieren, wie sich aus der graphischen Darstellung (Fig. 2 der Tafel) ersehen läßt. Offenbar war durch einen Zufall kurz vor Beginn der Versuche ein großer Teil der angesammelten Emanation aus dem Gefäß entwichen, obwohl es nicht geöffnet worden war. In der Tat ließen sich zwei Umstände finden, die in diesem Sinne gewirkt haben konnten. Erstens war das Radiumgefäß bis zum Beginn der Versuche (8. Jänner) in einem längere Zeit — während der Weihnachtsferien — ungeheizten und daher ziemlich kalten Raume aufbewahrt worden, so daß nach dem Transport in das warme Beobachtungszimmer bei nicht luftdicht schließendem Stöpsel ein Austritt der im Röhrchen enthaltenen Gase erfolgen konnte. Zweitens war gerade zu dieser Zeit ein ungewöhnlich rapider Barometersturz eingetreten (um 25 *mm* vom 6. bis 8. Jänner), was natürlich im gleichen Sinne wirksam ist. Es wurde daher der Stöpsel durch eine dünne Paraffinschicht von außen gedichtet und das Glasgefäß noch in eine eben in das Kalorimeter passende Messingbüchse geschoben, deren Deckel gleichfalls mit Paraffin gedichtet wurde. Die Werte der Wärmeentwicklung zeigten sich weiterhin nicht mehr merklich durch den Barometergang beeinflusst.

Als Beispiel für die Art der Berechnung und die erzielte Genauigkeit seien von den definitiven Versuchen die der ersten Serie ausführlicher mitgeteilt.

Die erste Kolumne enthält die Zeit der Beobachtung, die zweite das Quadrat der am Voltmeter abgelesenen Spannung (ohne Voltmeterkorrektion), die dritte den zugehörigen Galvanometerausschlag mit dem Index *R* oder *S*, je nach dem Sinne des Ausschlages; die vierte die hieraus durch Interpolation berechnete Kompensationsspannung in der zweiten Potenz.

A. Radium in Kalorimeter I, Heizspirale in Kalorimeter II.

	E^2	a	
4. März, 12 ^h	1·9881	11·7 S	} $E_0^2 = 1·9936$
6. » 15	2·0164	53·9 R	
9. » 11	1·9881	14·6 S	
12. » 12	1·9881	15·4 S	} $E_0^2 = 1·9943$
12. » 18	2·0178	55·4 R	
13. » 9	1·9881	13·7 S	} $E_0^2 = 1·9980$
13. » 14	2·0178	40·0 R	
14. » 15	1·9881	26·3 S	
Mittel			1·9953

B. Radium in Kalorimeter II, Heizspirale in Kalorimeter I.

	E^2	a	
16. März, 16 ^h	1·9881	42·8 S	} $E_0^2 = 1·9673$
16. » 20	1·9614	12·1 R	
17. » 10	1·9600	11·0 R	} $E_0^2 = 1·9659$
17. » 19	1·9881	48·0 S	
18. » 9	1·9600	14·4 R	} $E_0^2 = 1·9669$
18. » 14	1·9600	15·9 R	
18. » 16	1·9881	48·7 S	
Mittel ...			1·9667

Daraus ergibt sich unter Elimination der Kalorimeterverschiedenheiten als Mittelwert der ersten Serie $E_0^2 = 1·9810$ Volt² (unkorrigiert). Analog wurden eine zweite und dritte Serie von Messungen berechnet. Das Ergebnis ist:

Erste Serie (Gewicht 3): $E_0^2 = 1·9810$ (unkorr.) 1·9531 (korr.)
 Zweite » (» 1): 1·9843 » 1·9564 »
 Dritte » (» 2): 1·9908 » 1·9631 »

Hauptmittel 1·9570.

Die größte Abweichung eines Einzelwertes vom Mittelwert beträgt 3‰ .

Unter Einsetzung des Wertes für den Widerstand der Heizspirale und des Faktors $0\cdot2390$ für die Umrechnung von Wattsekunden in Grammkalorien ergibt sich hieraus der Absolutwert für die Wärmeentwicklung des verwendeten Radiumpräparats:

$$\begin{aligned} Q &= 0\cdot1092 \text{ Watt.} \\ &= 0\cdot02605 \text{ cal/sec.} \\ &= 1\cdot563 \text{ cal/min.} \\ &= 93\cdot78 \text{ cal/h.} \end{aligned}$$

Da die Unsicherheit des beobachteten Mittelwertes 3‰ , die der Reduktion auf absolute Einheiten (Fehler der Voltmeterkorrektur und der Widerstandsbestimmung) 1‰ beträgt, kann dieses Resultat als auf 4‰ genau angesehen werden.

Da das Radiumpräparat $0\cdot7951 \text{ g}$ metallisches Radium enthält, berechnet sich hieraus die Wärmeentwicklung von 1 g metallischen Radiums zu

$$Q = 118\cdot0 \text{ Grammkalorien in der Stunde.}$$

Dieser Wert ist mit einer Unsicherheit von $1\cdot4\text{‰}$ behaftet, wovon 1‰ auf die Definition des Präparats, $0\cdot4\text{‰}$ auf die Beobachtungsfehler der Wärmebestimmung entfallen.

In bezug auf die zur Wärmeproduktion ausgenützte Strahlung ist zu bemerken, daß bei der gewählten Versuchsanordnung nur jene Strahlen nicht zur Wirkung kamen, die etwa 1 mm Glas und 5 mm Kupfer durchdringen, also jedenfalls ein kleiner Bruchteil der Gesamtstrahlung.
