

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

III.

Untersuchungen über die Radiumemanation. I. Volumen der Emanation

von

E. Rutherford.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1908.)

Die Menge Radiumemanation, die in einem Gramm Radium im Gleichgewicht enthalten ist, ist eine festbestimmte Größe. Sie ist gegeben durch $\frac{q}{\lambda}$, wenn q die pro Sekunde erzeugte Emanationsmenge und λ die radioaktive Konstante der Emanation bedeutet. Nimmt man die Halbwertsperiode der Emanation zu 3·75 Tagen, so ist $\lambda = 2 \cdot 14 \times 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$.

Ich habe bereits mehrmals das Volumen der Emanation pro Gramm Radium (bezogen auf 760 *mm* und 0°) auf Grund der vorhandenen experimentellen Daten berechnet. Wohl die einfachste und nächstliegende Annahme zur Berechnung ist die, daß ein Radiumatom beim Zerfall ein α -Teilchen aussendet und damit zu einem Atom der Radiumemanation wird. Nimmt man ferner an, daß jedes α -Teilchen die Ionenladung $e = 3 \cdot 4 \times 10^{-10}$ E. S. E. mit sich führt, so berechnet sich, wie ich zeigte, das Volumen der Emanation zu 0·8 *mm*³.¹ Neuere Arbeiten machten es jedoch wahrscheinlich, daß das α -Teilchen die doppelte Ionenladung, nämlich $2e$, trägt. Unter dieser Voraussetzung wird das Volumen nur halb so groß, als oben angegeben.²

¹ Rutherford, p. 288, second edition.

² Rutherford, Phil. Mag., p. 367, Oct. 1906.

Neuerdings habe ich in Gemeinschaft mit H. Geiger eine genaue Bestimmung der Zahl der α -Teilchen, die von einem Gramm Radium pro Sekunde ausgesandt werden, durchgeführt.¹ Anschließend wurde auch die Ladung eines α -Teilchens gemessen. Unter Benützung der erhaltenen Zahlen ergab sich nach unserer Berechnung das Volumen der Emanation zu $0\cdot57 \text{ mm}^3$. Diese Zahl liegt ungefähr in der Mitte zwischen den beiden zuerst mitgeteilten Werten.

Ramsay und Soddy² haben als erste eine direkte experimentelle Bestimmung des Volumens der Emanation in folgender Weise durchgeführt. Die Emanation wurde, nachdem sie zuerst soweit als möglich von den beigemischten Gasen befreit war, in einem Glasrohr vermittlems flüssiger Luft kondensiert. Nach Entfernung der nicht kondensierten Gase mittels der Pumpe wurde die wieder gasförmige Emanation durch Quecksilber in ein Kapillarrohr zum Zwecke der Volumenbestimmung gedrängt. Aus der Größe des Gasvolumens nach zwei Tagen wurde das Volumen der Emanation pro Gramm Radium zu ungefähr 1 mm^3 berechnet.

Unter Benützung einer ähnlichen Methode wurde später eine Reihe von systematischen Volumenbestimmungen der Emanation von Ramsay und Cameron³ durchgeführt. Als Resultat ergab sich, daß zirka $7\cdot07 \text{ mm}^3$ Emanation pro Gramm Radium vorhanden sind.

Die Verfasser bemerkten dazu, daß der von Ramsay und Soddy zuerst erhaltene Wert wohl aus dem Grunde zu klein war, daß nahezu die Hälfte der Emanation während der Ausführung der Versuche mit dem nicht kondensierten Gase weggepumpt worden war. Die experimentelle Volumenbestimmung der Emanation ($7\cdot07 \text{ mm}^3$) hat somit einen Wert ergeben, der von wesentlich anderer Größenordnung ist als der Wert, der sich durch die Berechnung ergibt ($0\cdot57 \text{ mm}^3$). Es ist von Wichtigkeit, den Grund für diese beträchtliche Abweichung des experimentellen Wertes vom theoretischen zu finden.

¹ Über diese Versuche ist bereits (18. Juni 1908) vor der Royal Society London berichtet worden.

² Ramsay und Soddy, Proc. Roy. Soc., 73, 346 (1904).

³ Ramsay und Cameron, Journ. Chem. Soc., 1907.

Wenn sich der experimentelle Wert als richtig erweist, so wäre damit eine Reihe der radioaktiven Daten wie auch die Theorie, auf der die Berechnung beruht, zum mindesten in Frage gestellt.

Abgesehen von der Wichtigkeit, die dem erwähnten Punkte zukommt, ist die Abtrennung der Radiumemanation in reinem Zustand auch eine Sache von hoher praktischer Bedeutung. Reine Emanation ist nötig zu einem erfolgreichen Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieses so bemerkenswerten Gases.

Reine Emanation ist aber auch nötig für Versuche, wie sie von Cameron und Ramsay¹ angeregt und begonnen wurden. Die Radiumemanation wurde in diesen Versuchen mit Lösungen verschiedener Art in Berührung gebracht und das resultierende Produkt bestimmt.

Durch die außerordentliche Liebenswürdigkeit der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien wurde mir kürzlich ein Radiumpräparat zur Verfügung gestellt, das ungefähr 250 *mg* reines Radium enthielt. Versuche wurden sofort begonnen in der Absicht, die Emanation in reinem Zustande zu erhalten und ihr Volumen zu bestimmen. Im folgenden sollen der Kürze halber nur die Hauptresultate und einige Beispiele aus der großen Zahl der Messungsreihen mitgeteilt werden.

Behandlung und Reinigung der Emanation.

Zwei wesentlich verschiedene Methoden können zur Anwendung gelangen, um die Emanation von dem Radiumpräparat zu trennen. Die eine Methode besteht in Erhitzung des Präparats, die andere darin, daß man das Präparat in Lösung bringt. Beide Methoden kamen in Verwendung. Anfänglich befand sich das Präparat in einem Quarzkolben, der selbst von einem weiteren Quarzkolben umgeben war. Dieser wurde im elektrischen Ofen bis zu einer entsprechenden Temperatur erhitzt. Nahezu alle Emanation wird bei der Schmelztemperatur des Bariumradiumchlorids (zirka 830°) abgegeben.²

¹ Cameron und Ramsay, Journ. Chem. Soc., 1593 (1907).

² L. Kolowrat, Le Radium, No. 9, 317 (1907).

Man erhielt so während der Erhitzung eine äußerst geringe Menge des in hohem Grade radioaktiven Gases.

Das Volumen war so klein, daß es sich als nötig erwies, eine kleine Menge von Wasserstoff oder Sauerstoff in die Pumpe einzuführen, um dadurch das Gas völlig aus der Pumpe erhalten zu können.

Bei den weiteren Versuchen befand sich das Radium in Lösung in einem Quarzkolben. Die Emanation wurde zusammen mit der beträchtlichen Menge von Wasserstoff und Sauerstoff, der sich in der Lösung bildete, aus der Pumpe gepumpt. Wie in den Experimenten von Ramsay und Cameron wurde das Volumen vermindert, indem man den elektrischen Funken auf das Gas einwirken ließ. Der im Überschuß zurückbleibende Wasserstoff konnte durch Einführung der entsprechenden Menge Sauerstoff in derselben Weise reduziert werden. Die Emanation, vermischt mit etwa 1 cm^3 Wasserstoff, wurde dann unter Quecksilber in einem Glasrohr aufgefangen. Dieses Glasrohr enthielt reines Ätzkali, um etwa vorhandene Kohlensäure zu absorbieren.

Die Versuchsanordnung, welche zur Reinigung und Volumenbestimmung der Emanation diente, ist in Tafel I wiedergegeben. Die Anordnung besteht im wesentlichen aus einer Vorrichtung ähnlich dem MacLeod'schen Manometer. An ein Kapillarrohr von 15 cm Länge und einem Durchmesser von 0.58 mm war ein langes Glasrohr von 30 cm Länge und einem Durchmesser von 1.2 cm angeschmolzen. Wenn das Reservoir *Z* bei geschlossenem Hahn *A* gehoben wurde, so wurde das Gas in dem Rohr *E* in das Kapillarrohr *F* gepreßt und sein Volumen konnte gemessen werden. Eine Luftfalle *R* verhinderte, daß Gase zwischen Quecksilber und Glasrohr in die Höhe steigen konnten.

Die Methode, die zur Reinigung der Emanation verwendet wurde, war die folgende: Das ganze System wurde zunächst soweit als möglich mittels einer Quecksilberpumpe leer gepumpt. Dann wurde die Emanation, vermischt mit etwa 1 cm^3 Gas, in das Rohr *C* unter Quecksilberschluß eingebracht. Die nach außen durch Quecksilber gedichteten Hähne *A* und *B* waren geschlossen, während die Emanation durch Heben des

Quecksilbers durch den Hahn *H* und durch das Rohr *D*, dessen Wände mit einer Schicht Ätzkali bedeckt waren, in das Glasrohr *T* gepreßt wurde. Dieses U-förmige Rohr, dessen Volumen ungefähr 1.5 cm^3 betrug, tauchte in flüssige Luft, so daß sich die Emanation darin kondensierte. Alle Emanation konnte leicht kondensiert werden durch wiederholtes Heben und Senken des Quecksilberspiegels in *D*. Darnach wurde der Hahn *B* geöffnet und alle nicht kondensierten Gase durch die Pumpe entfernt.

Weiter wurde der Quecksilberspiegel in *D* eingestellt, wie durch die punktierte Linie angegeben, und die Emanation nach Entfernung der flüssigen Luft für längere Zeit in Berührung mit dem Ätzkali gelassen. Dies bezweckte die Absorption der letzten Spuren etwa vorhandener Kohlensäure.

Zur weiteren Reinigung der Emanation wurde das U-Rohr *T* in ein Bad von Penthan gebracht, das vermittlems flüssiger Luft auf eine Temperatur abgekühlt war, die zwischen dem Gefrierpunkt des flüssigen Penthans (-150° C.) und der Temperatur der flüssigen Luft (-186° C.) lag. Das ganze Röhrensystem wurde dann wieder völlig mittels der Quecksilberpumpe leer gepumpt, wobei allerdings ein Teil der Emanation flüchtig wurde und durch die Pumpe entfernt wurde. Wenn schließlich das Vakuum so tief als erreichbar war, wurde das Bad entfernt und der Hahn *B* geschlossen. Nach Öffnen des Hahnes *A* trat der größte Teil der Emanation in den Raum *E* ein. Das Volumen des U-Rohres *T* war nur gering, verglichen mit dem Volumen des Raumes *E*. Diese Versuche wurden im verdunkelten Zimmer ausgeführt. Damit war es möglich, den Zeitpunkt, wenn eine fast völlige Verdampfung der Emanation eingetreten, an dem plötzlichen Aufleuchten des Rohres *E* beim Eintritte der Emanation zu erkennen. Sobald dies beobachtet wurde, wurde der Hahn *A* geschlossen und die Emanation in die Kapillare gepreßt, wo ihr Volumen in regelmäßigen Zwischenräumen gemessen wurde.¹

¹ Bei Durchführung der vorstehenden Versuche habe ich vielfach von den Methoden Gebrauch gemacht, wie sie von Sir W. Ramsay und anderen zur Handhabung kleiner Gasmengen in so vortrefflicher Weise entwickelt worden sind. Siehe auch Travers, Study of Gases.

Messungen der Radioaktivität.

Es ist für die Berechnungen von Wichtigkeit, die Menge Radiumemanation, die sich bei den einzelnen Versuchen im Kapillarrohr befand, genau zu kennen. Zu diesem Zwecke wurden vergleichende Messungen der γ -Aktivität der Emanation und des RaBr_2 -Normalpräparats, das einen Wärmeeffekt von 110 g/cal . pro Gramm und Stunde gab, durchgeführt. Sobald die Emanation sich in dem Kapillarrohr befand, wurde die in dem U-Rohr und den Verbindungsrohren zurückgelassene Emanation völlig entfernt.

Mittels eines kleinen geschlossenen γ -Strahlen-Elektroskops, dessen Wände aus Blei bestanden, wurde dann die Aktivität der Emanation im Kapillarrohr ungefähr drei Stunden nach Einführung der Emanation gemessen. Das Elektroskop war 76 cm vom Kapillarrohr entfernt. Die so bestimmte γ -Aktivität gibt, verglichen mit der Aktivität des Normalpräparats, ein Maß für die vorhandene Emanationsmenge, und zwar bezogen auf die Emanationsmenge, die in 1 mg reinen Radiums im Gleichgewicht vorhanden ist. Bestimmungen der γ -Aktivität wurden täglich ausgeführt und diese Messungen zeigten, daß die Aktivität der hoch konzentrierten und auf ein kleines Volumen zusammengepreßten Emanation in der normalen Weise, nämlich innerhalb 3·75 Tagen, auf den halben Wert fiel. Die vorstehend beschriebenen Aktivitätsmessungen sind von grundlegender Bedeutung, wenn die Resultate auf irgendeinen Grad von Genauigkeit Anspruch erheben sollen. Die Annahme allein, daß alle Emanation, die sich innerhalb einer gewissen Zeit gebildet hat, aus der Radiumlösung entfernt wurde und sich im Kapillarrohr befindet, wäre nicht hinreichend gewesen. So blieb jedesmal ein kleiner Teil der Emanation zurück, wenn das Gas von einem Gefäß in ein anderes übergeführt werden mußte. Anfügen möchte ich noch, daß in fast allen Experimenten die Menge Emanation, deren Volumen und Aktivität gemessen wurde, der Menge entsprach, die in 60 bis 140 mg Radium im Gleichgewicht enthalten ist.

Die Menge, die während der Reinigung durch die Pumpe entfernt wurde, entsprach 20 bis 30 mg Radium.

Diskussion der Versuche.

Vorbereitende Versuche zeigten, daß das Volumen der Emanation sicherlich viel kleiner war, als die Experimente von Ramsay und Cameron ergeben haben. Die Reinheit der Emanation wurde in dem Kapillarrohr selbst spektroskopisch geprüft. Verwendet wurden äußere Elektroden, nämlich Zinnfolie, die um den oberen und unteren Teil des Kapillarrohres gewickelt war. Durch ein kleines Induktorium konnte das Gas im Rohr zum Leuchten erregt werden. Ein Hilger'sches Spektroskop für direkte Ablesung der Wellenlängen gestattete eine genaue Prüfung des Spektrums. In allen Vorversuchen zeigte das Spektrum den Charakter eines Bandenspektrums, das der Anwesenheit von Kohlensäure zugeschrieben werden mußte. Außerdem zeigten sich die Quecksilberlinien sowie gelegentlich auch andere äußerst schwache Linien. Besondere Vorichtsmaßregeln wurden getroffen, um Kohlensäure fernzuhalten. Phosphorsäure wurde zum Dichten der Hähne an Stelle von Fett verwendet. Außerdem war, wie erwähnt, die Emanation vor Einbringung in das Kapillarrohr für längere Zeit in Berührung mit dem Ätzkali belassen.

Trotz aller dieser Maßregeln konnte die Emanation nicht von den letzten Spuren von Kohlensäure befreit werden. Es wurde auch versucht, die noch vorhandene Kohlensäure durch fraktionierte Destillation zu entfernen. Aber auch dieses Verfahren war nur teilweise erfolgreich. Es gewinnt den Anschein, als ob die Emanation gleichzeitig mit einem anderen Gas, das gegenwärtig ist, sich verdichtet und auch gleichzeitig mit diesem wieder verdampft, wenn die Temperatur steigt.

Nach einer großen Zahl von Versuchen zeigte es sich schließlich, daß die Emanation nach der ersten Reinigung 5 bis 24 Stunden in Berührung mit dem Ätzkali belassen werden mußte. Auf diese Weise konnte die Intensität des Kohlensäurespektrums genügend geschwächt werden, so daß das Spektrum der Emanation und anderer Gase deutlich hervortrat. Es war dann wohl nahezu reine Emanation vorhanden. Der Grund, warum das Gas so lange mit dem Ätzkali in Berührung bleiben muß, ist nicht recht ersichtlich. Vielleicht

geht die Absorption der Kohlensäure nur sehr langsam vor sich. Es ist aber auch denkbar, daß das beobachtete Spektrum in Wirklichkeit dem Kohlenmonoxyd und nicht der Kohlensäure zuzuschreiben ist. Gerade über diesen Punkt herrscht eine beträchtliche Meinungsverschiedenheit. Wenn das vorhandene Gas wirklich CO ist, so müßte es erst unter der Einwirkung der Emanation in CO_2 verwandelt werden, um von dem Ätzkali absorbiert werden zu können. Das würde erklären, warum der Absorptionsprozeß so langsam vor sich geht.

Soweit meine Erfahrung reicht, sind als wesentliche Bedingungen für eine zweckmäßige Behandlung der Emanation die folgenden zu bezeichnen. Die beigemischten Gase müssen bei einer Temperatur, die gerade unterhalb des Verdampfungspunktes der Emanation liegt, weggepumpt werden. Die Temperatur muß also höher sein als die Temperatur der flüssigen Luft. Von Wichtigkeit ist weiter, daß die Emanation für längere Zeit mit dem Ätzkali in Berührung ist. Ich vermute, daß der hohe Wert, der für das Volumen der Emanation von Ramsay und Cameron erhalten wurde, sich infolge der Anwesenheit fremder Gase ergab, die sich mit der Emanation in der flüssigen Luft kondensiert hatten.

Über die Volumenänderungen der Emanation.

Ramsay und Cameron (l. c.) geben eine Reihe von Beispielen der Volumenänderung, die sie im Laufe ihrer Experimente beobachteten. Das Volumen des Gases im Kapillarrohr verkleinerte sich rasch auf ungefähr die Hälfte während der ersten beiden Stunden. Späterhin verringerte sich das Volumen langsamer.

Bei meinen Versuchen konnte ich eine ganz ähnliche Erscheinung beobachten. In einzelnen Fällen zog sich das Volumen während mehrerer Stunden auf weniger als die Hälfte zusammen. Nach dieser ersten Kontraktion zeigte sich nur wenig Änderung im Verlauf einer Woche. In anderen Fällen zeigte sich dagegen eine Volumenvergrößerung an Stelle einer Verminderung. Manchmal vergrößerte sich das Volumen im Verlauf einiger Stunden auf den doppelten ursprünglichen Wert; es folgte dann eine langsame Kontraktion. Die erwähnten

Volumenänderungen stehen in vielen Fällen in keiner direkten Beziehung zu den Volumenänderungen der Emanation selbst. Denn das wahre Volumen der Emanation betrug manchmal nur etwa 20% des vorhandenen Gesamtvolumens. Es ist mit Schwierigkeiten verbunden, eine befriedigende Erklärung für das beschriebene Verhalten des Gases zu finden. Man könnte vielleicht annehmen, daß die mit der Emanation vermischten Gase entweder Verbindungen eingehen oder auch unter dem Einfluß der intensiven Strahlung der Emanation dissoziieren. Da Versuche über den Einfluß reiner Emanation auf verschiedene bekannte Gase nicht vorliegen, so können wir auch nur Vermutungen über die Natur der vorhandenen Gase und die Gründe für die Volumenänderungen aufstellen. Wenn beispielsweise Kohlendioxyd vorhanden ist und es würde dieses Gas in Anwesenheit der Emanation in Kohlenmonoxyd und Sauerstoff zerfallen, so müßte das Volumen sich vergrößern.

Ein anderer Faktor kann möglicherweise bei den Volumenänderungen eine wichtige Rolle spielen, besonders wenn es sich um nahezu reine Emanation handelt. Man nimmt bekanntlich an, daß die positiven und negativen Ionen, die sich in einem Gas bei gewöhnlichem Drucke bilden, eine große Zahl Moleküle um sich konzentrieren. Da nun die Emanation selbst und das mit ihr in Berührung befindliche Gas in hohem Maße ionisiert ist, so erscheint es wohl möglich, namentlich mit Rücksicht auf die rasche Bildung von RaC nach Einbringung der Emanation, daß das ursprüngliche Volumen sich infolge der Bildung einer großen Zahl der erwähnten Aggregate verkleinert. Es sind freilich noch eine Reihe spezieller Experimente nötig, um diese merkwürdigen und einzig dastehenden Volumenänderungen völlig zu erklären.

Experimentelle Ergebnisse.

Im folgenden sind einige typische Beispiele ausgewählt, die die anfänglichen Volumenänderungen illustrieren sollen. Das für alle Versuche benützte Kapillarrohr war aus Jenaer Borsilikatglas gefertigt. Das Rohr war völlig gleichmäßig weit,

und zwar betrug der Durchmesser 0.58 mm . Die Kapillardepression entsprach 14 mm Quecksilber. Das Glas nahm unter dem Einfluß der Emanation rasch eine braune Färbung an, nach längerer Zeit wurde es sogar völlig schwarz. Nach Erhitzen des Rohres bis zur Temperatur der Thermolumineszenz wurde aber das Glas wieder völlig durchsichtig. Vor jedem Versuche wurde das Kapillarrohr erwärmt, um das Glas von den anhaftenden Gasen zu befreien.

In allen Fällen zeigte sich, daß das im Kapillarrohr befindliche Gas innerhalb des Versuchsbereiches und der Versuchsfehlergrenze dem Boyle'schen Gesetz gehorchte.

Versuch 1.

Dieser Versuch gibt ein Beispiel für die Vergrößerung des Volumens, wie sie an beträchtlich unreiner Radiumemanation beobachtet wurde. Die im Kapillarrohr vorhandene Emanationsmenge entsprach, wie direkte Messungen zeigten, 67 mg reinen Radiums.

Zeit, verstrichen nach Eintritt der Emanation in das Kapillarrohr	Gasvolumen im Kapillarrohr unter Normaldruck und bei Zimmertemperatur
2 Minuten	0.154 mm^3
6 »	0.169 »
17 »	0.201 »
28 »	0.235 »
41 »	0.260 »
50 »	0.270 »
64 »	0.280 »
71 »	0.291 »
81 »	0.297 »
3.9 Stunden	0.346 »
21 »	0.355 »

Nach Ablauf von 21 Stunden wurde das Spektrum des Gases im Kapillarrohr untersucht. Das Kohlensäurespektrum war vorherrschend. Außerdem wurden Quecksilberlinien und einige weitere Linien beobachtet, die jedoch nicht mit Sicherheit identifiziert werden konnten. Das anfängliche Volumen

entsprach 67 *mg* Radium. Daraus berechnet sich das Volumen der Emanation, das einem Gramm Radium entspricht, zu 2·3 *mm*³. Das nach 3·9 Stunden erreichte Volumen entspricht 5·2 *mm*³ pro Gramm. Die Emanation war allerdings, wie die Spektralanalyse zeigte, keineswegs rein, sondern wohl mit beträchtlichen Mengen von CO₂ vermischt.

Versuch 2.

Dieser Versuch gibt ein Beispiel für eine Volumenverminderung. Die Emanation war ganz beträchtlich reiner als bei der zuerst mitgeteilten Messungsreihe; die Emanation stand vor der Einführung in das Kapillarrohr vier Stunden in Berührung mit dem Ätzkali. Die vorhandene Emanationsmenge entsprach 130 *mg* Ra.

Zeit, verstrichen nach Eintritt der Emanation in das Kapillarrohr	Gasvolumen im Kapillar- rohr unter Normaldruck und bei Zimmertemperatur
2 Minuten	0·171 <i>mm</i> ³
5 »	0·169 »
10 »	0·165 »
18 »	0·158 »
26 »	0·150 »
37 »	0·135 »
56 »	0·126 »
70 »	0·120 »
91 »	0·106 »
5·9 Stunden	0·097 »
17 »	0·069 »
44 »	0·075 »
92 »	0·079 »
161 »	0·080 »
185 »	0·119 »
209 »	0·125 »
257 »	0·125 »

Das ursprüngliche Volumen der Emanation ergibt 1·32 *mm*³ für ein Gramm Radium. Unter Berücksichtigung des Zerfalles der Emanation während der Dauer des Versuches betrug das

Volumen nach Ablauf von 17 Stunden $0\cdot59 \text{ mm}^3$ pro Gramm Radium. Nach dieser Zeit war der kleinste Wert erreicht.

Man sieht, daß das Volumen nach 17 Stunden auf beinahe $0\cdot4$ des ursprünglichen Wertes sich vermindert hatte. Nach diesem Minimalwert wuchs das Volumen wieder, wenn auch nicht ganz regelmäßig. Der Versuch erstreckte sich über 11 Tage. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Emanation, die diese ganze Zeit sich im Kapillarrohr befunden hatte, wieder in der gewöhnlichen Weise spektroskopisch untersucht. Ein ausgeprägtes Heliumspektrum war sichtbar, das alle charakteristischen Linien zeigte. Auch das Kohlensäurespektrum war vorhanden, doch war dessen Intensität gering im Vergleich mit der des Heliumspektrums. Außerdem wurden auch Quecksilberlinien und einige Linien unbekannter Herkunft gemessen. Wasserstofflinien wurden bei diesem Versuche wie auch in allen anderen nicht beobachtet. Es hat sich somit eine Bestätigung der bekannten Versuche von Ramsay und Soddy¹ ergeben. Diese fanden, daß das Heliumspektrum in einem Rohre, das Emanation enthält, nach Verlauf einiger Zeit sichtbar wird.

Der Grund für das Anwachsen des Gasvolumens im vorliegenden Versuche nach dem Minimum ist damit offenkundig. Das aus der Emanation entstehende Helium wird wohl zunächst von den Glaswänden absorbiert, da die α -Teilchen, die identisch mit dem Heliumatom sind, mit großer Geschwindigkeit auf die Glaswände auftreffen. Dieses Helium wird aber allmählich wieder abgegeben und vergrößert somit das Volumen des schon vorhandenen Gases. Es kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, welche Menge Helium an den Glaswänden haftete. Wenn wir als wahres Volumen der Emanation den erhaltenen Minimumwert nehmen, d. i. $0\cdot59 \text{ mm}^3$, dann müßte das Volumen des Heliums ungefähr das Dreifache dieses Wertes sein, angenommen, daß das ausgesandte α -Teilchen wirklich ein Heliumatom ist. Das am Ende der Versuchsreihe nach 11 Tagen beobachtete Volumen war $0\cdot125 \text{ mm}^3$ und das Gas war wohl wesentlich Helium.

¹ Ramsay und Soddy, Proc. Roy. Soc., 42, 204 (1903).

Versuch 3.

Die Emanation war für diesen Versuch besonders sorgfältig gereinigt und war über 18 Stunden in Berührung mit dem Ätzkali. Die vorhandene Emanationsmenge entsprach 130 mg Radium. Das Anfangsvolumen betrug $0\cdot097 \text{ mm}^3$, was $0\cdot80 \text{ mm}^3$ pro Gramm Radium entspricht. Eine Volumänderung konnte während der ersten 15 Minuten nicht mit Sicherheit erkannt werden. Die Emanation wurde daraufhin wieder im U-Rohre, das völlig luftleer war, kondensiert und im Penthanbad gekühlt. Als die Emanation wieder in das Kapillarrohr zurückgebracht war, zeigte sich nahezu dasselbe Volumen als zuerst. Um die Reinheit der Emanation zu prüfen, wurde wieder das Spektrum des im Kapillarrohr befindlichen Gases untersucht. Es zeigte sich ein vorher nicht beobachtetes Spektrum, bestehend aus einer Reihe heller Linien. Dieses Spektrum rührte, wie fast mit Sicherheit angenommen werden darf, von der Emanation selbst her. Auch einige Kohlensäurebanden waren sichtbar. Es wurde sofort damit begonnen, die Wellenlängen der neuen Linien genau festzustellen. Ehe jedoch diese Messungen beendet waren, verschwanden die Emanationslinien und das Kohlensäurespektrum war wieder vorherrschend. Man konnte dann, nachdem das Kapillarrohr ausgepumpt, an der Phosphoreszenz und durch die Aktivitätsmessungen erkennen, daß fast alle Emanation an den Glaswänden haftete und nur ein Teil sich frei in gasförmigem Zustand befand. Die Emanation blieb zwei Tage an der Glaswand adsorbiert und wurde nur durch kräftiges Erhitzen teilweise wieder frei. Die Emanation war wohl infolge der elektrischen Entladung in die Glaswände getrieben worden.

Versuch 4.

Nachdem die Emanation in der gewöhnlichen Weise gereinigt war, wurde sie für fünf Stunden in Kontakt mit dem Ätzkali gelassen. Nach Einführung in das Kapillarrohr betrug das Volumen $0\cdot126 \text{ mm}^3$. Das Volumen blieb für 20 Minuten nahezu konstant und begann dann langsam sich zu verkleinern. Nach 17 Stunden war ein Wert von $0\cdot076 \text{ mm}^3$ erreicht.

Die anfänglich vorhandene Emanationsmenge entsprach 130 *mg* Ra. Somit betrug das Volumen 0·97 *mm*³ für ein Gramm Radium. Das geringste Volumen der Emanation, das gemessen wurde, ergab 0·66 *mm*³ pro Gramm Radium. Für den Zerfall der Emanation in der Zwischenzeit ist dabei Rechnung getragen.

Versuch 5.

Die bereits zu Versuch 4 verwendete Emanation wurde nochmals im U-Rohre kondensiert und dann für 24 Stunden in Berührung mit dem Ätzkali gelassen. Nach weiterer entsprechender Behandlung wurde die Emanation wieder in das Kapillarrohr gepreßt. Das anfängliche Volumen betrug 0·083 *mm*³. Wie im Versuch 4, so blieb auch diesmal das Volumen in den ersten 20 Minuten nahezu ungeändert, um dann langsam sich zusammenzuziehen. Nach vier Stunden war das Volumen 0·046 *mm*³.

Die vorhandene Emanationsmenge entsprach 79 *mg* Ra. Daraus ergibt sich, daß das ursprüngliche Volumen der Emanation 1·05 *mm*³ pro Gramm Radium und das Volumen nach vier Stunden 0·58 *mm*³ pro Gramm Radium betrug. Die Spektraluntersuchung zeigte wieder vor allem die Anwesenheit von CO₂; gleichzeitig traten wieder eine Reihe neuer Linien auf, die der Emanation zugeschrieben werden müssen. Die Wellenlängen dieser Linien wurden bestimmt. Nachdem die Entladung etwa zwei Stunden mit Unterbrechungen durch das Gas gegangen war, verschwanden die meisten der Emanationslinien. Es stellte sich heraus, daß wieder der größere Teil der Emanation von den Wänden des Kapillarrohres adsorbiert war, wie das bereits in einem früheren Experiment beobachtet worden war.

Daß das Kohlensäurespektrum besonders vorherrschte, kann, wie ich glaube, nicht durch die Annahme erklärt werden, daß eine beträchtliche Menge dieses Gases, vermischt mit der Emanation, schon vor dem Einsetzen der Entladung vorhanden war. Es wird diese Erscheinung vielmehr einer Erzeugung dieses Gases durch die elektrische Entladung

zuzuschreiben sein, vermutlich der Zersetzung einer Spur organischer Substanz auf der Quecksilberoberfläche.¹ Diese Annahme findet eine Stütze in der Tatsache, daß das Kohlen-säurespektrum ebenso deutlich beobachtet wurde, wenn praktisch die Emanation und alle beigemischten Gase durch die Pumpe entfernt waren.

Ich hoffe, in einer späteren Arbeit auf das Spektrum der Emanation unter verschiedenen Bedingungen und andere damit zusammenhängende Versuche zurückzukommen. Während der vorliegenden Versuche wurde dieses Spektrum nur nebenbei bei Prüfung der Reinheit der Emanation erhalten.

Einige Bemerkungen, die Kondensation der Emanation betreffend.

Wenn die Emanation sich in nahezu reinem Zustande befindet, so kondensiert sie sich mit großer Schnelligkeit an jeder Stelle, die unter ihren Verdampfungspunkt (-150° C.) abgekühlt ist. Befand sich die Emanation im U-Rohr, so verursachte das langsame Eintauchen des Rohres in flüssige Luft eine Kondensation der Emanation auf einem äußerst geringen Raum. Es trat diese Kondensation wohl gerade an der Stelle ein, an der das Glasrohr besonders dünnwandig war. Ein heller, phosphoreszierender Punkt zeigte sich und es erweckte beinahe den Anschein, als ob man die Emanation in flüssigem Zustand in Gestalt eines flachen Tropfens, der eine Oberfläche von etwa $\frac{1}{2}$ mm^2 besaß, sehen könnte. Diese auffallende Erscheinung konnte des öfteren beobachtet werden. Wenn die Emanation für einige Minuten auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt war, so verschwand der helle Fleck allmählich und die Emanation verteilte sich auf eine viel größere Oberfläche. Ramsay hat bereits beobachtet, daß die Emanation,

¹ Anmerkung bei der Korrektur. Spätere Versuche haben die Richtigkeit dieser Erklärung bestätigt. Wurde die in der beschriebenen Weise gereinigte Emanation in ein Spektralrohr mit Platinelektroden eingefüllt, so konnte während der Entladungen keine Spur des Bandenspektrums von Kohlendioxyd bemerkt werden.

die in flüssiger Luft kondensiert ist, durch anhaltendes Pumpen zum Teil entfernt werden kann. Diese Tatsache beweist, daß bei dieser Temperatur die Emanation einen ganz merklichen Dampfdruck besitzt. Weit deutlicher tritt diese Erscheinung hervor bei Verwendung eines Penthanbades, wo die Temperatur des Bades den Kondensationspunkt der Emanation nur um etwa 20 bis 30° C. überschreitet. Jeder einzelne Hub der Pumpe entfernt in diesem Falle einen nicht unbeträchtlichen Teil der Emanation.

Ein weiterer merkwürdiger Effekt wurde beobachtet. Wenn die Emanation zunächst in dem U-Rohr kondensiert war, so zeigte sich nach Verlauf von etwa zehn Minuten, daß ein Teil der Emanation auch in den Raum des Rohres, der sich außerhalb der flüssigen Luft befand, diffundiert war und sich dort kondensierte. Das Leuchten des Rohres war gerade da, etwa 5 *mm* über dem Spiegel der flüssigen Luft, am hellsten. Diese Erscheinung ließe sich erklären, wenn man annimmt, daß die Phosphoreszenzfähigkeit des Glases bei tiefen Temperaturen eine geringere ist. Dem widerspricht allerdings die Beobachtung, daß der obere Teil auch dann zunächst noch heller erscheint als der übrige Teil des Rohres, wenn man das ganze Rohr in flüssiger Luft kühlt.

Die beschriebenen Versuche zeigen deutlich, daß die Emanation auch weit unterhalb ihrer Verflüchtigungstemperatur noch einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt. Es herrscht infolgedessen eine beständige Verdampfung und gleichzeitige Wiederkondensation an den verschiedenen Stellen des Rohres. Der ganze Vorgang der Kondensation und Verdampfung kann infolge der Phosphoreszenz des Glases unter dem Einfluß der Emanation im verdunkelten Zimmer deutlich mit dem Auge verfolgt werden.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Resultate, welche sich aus den Versuchen 2 bis 5 ergeben haben, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Volumen der Emanation pro Gramm Radium ¹	
	bei Beginn des Versuches	am Ende des Versuches
2	1.32 <i>mm</i> ³	0.80 <i>mm</i> ³
3	0.80 >	—
4	0.97 >	0.66 >
5	1.05 >	0.58 >

Man ersieht, daß das kleinste Volumen, das bei Beginn eines Versuches beobachtet wurde, 0.80 *mm*³ pro Gramm Radium betrug. Das kleinste nach der Kontraktion beobachtete Volumen war 0.58 *mm*³. Der Wert, der für das anfängliche Volumen von Ramsay und Cameron gefunden wurde, betrug 7.07 *mm*³, war also etwa neunmal größer als das kleinste anfängliche Volumen bei meinen Versuchen.

Die Beobachtung hatte ferner gezeigt, daß die Emanation während der ersten Stunden nicht merklich von den Glaswänden absorbiert wurde.

Aus diesem Grunde erscheint es berechtigt, als wahren Wert des Volumens nicht den anfänglichen, sondern den zu nehmen, der sich nach der Kontraktion ergab. Wie bereits bemerkt, führt die theoretische Berechnung des Volumens zu dem Werte 0.57 *mm*³ pro Gramm Radium.

Die Übereinstimmung der vorliegenden Versuche, die 0.80, 0.66 und 0.58 *mm*³ Emanation pro Gramm Radium ergaben, mit dem theoretischen Werte 0.57 *mm*³ ist so gut, als man der Natur der Experimente nach erwarten kann. Wir haben bereits gesehen, daß man nur mit Schwierigkeit eine befriedigende Erklärung der anfänglichen Kontraktion finden

¹ Die hier gegebenen Volumina beziehen sich auf normalen Druck und eine Temperatur von 16° C. Eine kleine unbestimmte Korrektur sollte noch an denselben angebracht werden wegen der erwärmenden Wirkung der Emanation.

kann. Zur weiteren Klarlegung der Verhältnisse sind noch eine Reihe von Versuchen nötig.

Die vorstehend mitgeteilten Resultate sind nur vorläufige. Doch hoffe ich in einer späteren Arbeit eingehend über das Volumen der Emanation und die auftretenden Volumenänderungen berichten zu können.

Herrn T. Royds bin ich zu Dank verpflichtet für die vielseitige Unterstützung bei Ausführung der Versuche.

