

Mitteilungen aus dem Institute für Radium- forschung.

XVII.

Zur Definition der Wiener Radiumstandardpräparate

von

Stefan Meyer und Viktor F. Hess.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1912.)

Nachdem durch O. Hönigschmid¹ eine Reindarstellung an den Wiener Radiumpräparaten erfolgt ist, erschien es notwendig, einerseits einige Angaben, welche sich auf das erste Wiener Standardpräparat (den »Kopf«, der von L. Haitinger und K. Ulrich² im Jahre 1907 hergestellt war) bezogen, zu revidieren, andererseits war es möglich geworden, die Substanzen auch physikalisch soweit zu definieren, daß die Grundlage für die Berechnung einiger wichtiger Zahlen gegeben werden kann und die Herstellung sekundärer Standards sowie die Vergleichsmöglichkeit anderer Präparate und exakte Gehaltsbestimmungen durchführbar geworden sind.

Zur Definition wurden die Wärmeentwicklung, die γ -Strahlung, dann auch die α -Strahlung in sehr dünner Schicht und die Emanationsentwicklung herangezogen.

I. Bestimmung der Wärmeentwicklung des Radiums.

§ 1. Die Versuchsanordnung.

Die Methode war dieselbe, welche im Jahre 1908 E. v. Schweidler und V. F. Hess³ angewendet hatten:

¹ O. Hönigschmid, diese Sitzungsber., 120, 1617 (1911).

² L. Haitinger und K. Ulrich, diese Sitzungsber., 117, 619 (1908).

³ E. v. Schweidler und V. F. Hess, diese Sitzungsber., 117, 879 (1908).

Zwei möglichst gleiche, dickwandige Kupferhohlzylinder befinden sich innerhalb eines Raumes von konstanter Temperatur. In den einen Zylinder wird das Radiumpräparat eingebracht, dessen Wärmeentwicklung gemessen werden soll, in dem zweiten Zylinder befindet sich eine Manganinspirale von genau bekanntem Widerstand; durch diese Spirale wird ein regulierbarer, zu messender Heizstrom geschickt. Dieser Strom wird so lange variiert, bis die Temperaturdifferenz der beiden Kupferhohlzylinder gleich Null geworden ist. Ein die beiden Calorimeterzylinder verbindender Nickeldraht dient als Thermo-element, so daß die Temperaturgleichheit der beiden Calorimeter auf galvanometrischem Wege mit großer Genauigkeit ermittelt werden kann.

Die als Calorimeter dienenden Kupferzylinder hatten 25 *mm* äußeren Durchmesser. Die Wandstärke betrug nach allen Richtungen 5 *mm*, so daß die lichte Weite der Calorimeter 15 *mm* war. Die Höhe war so gewählt, daß die für größere Radiumpräparate der österreichischen Regierung verwendeten Normalgläschen eventuell noch mit einer sie umschließenden dünnwandigen Messingbüchse Platz hatten. Deckel und Boden waren entsprechend wieder 5 *mm* dick gehalten. Die innere lichte Höhe der Calorimeter war 60 *mm*. Die Deckel waren mit je zwei Bohrungen versehen, durch welche seidenüber-spinnene Kupferdrähte führten, die einerseits als Zuleitung zur Heizspirale, andererseits als blinde Leitung dienten, um den Wärmeverlust durch Leitung in den beiden Calorimetern möglichst gleich zu machen. Die beiden Calorimeter wurden durch eine brillenförmige Ebonitfassung getragen, die — um eine vertikale Achse leicht drehbar — die Kommutation der beiden Calorimeter gestattete, während Deckel und Zuleitungen fest blieben.

Die ganze Vorrichtung stand in einem größeren Zinkzylinder, der selbst wieder unter Zwischenschaltung wärme-isolierender Stoffe in einem weiteren, mit Watte umhüllten Gefäße stand. Die Galvanometerleitung und die Kontaktstellen am oberen Deckel der Calorimeteranordnung waren durch eine gut spiegelnde Weißblechplatte vor direkter Wärmestrahlung von seiten der Skalenbeleuchtung geschützt. Die Mauerwände

in der Nähe der Versuchsanordnung waren mit großen Pappetafeln unter Belassung eines Luftzwischenraumes bekleidet.

Die Calorimeterzylinder selbst waren behufs Verminderung der Wärmestrahlung stark vergoldet und blank poliert.

Das Zimmer, in welchem die Versuchsanordnung stand, wurde sorgfältig vor Temperaturschwankungen geschützt. Dies gelang mittels elektrischer Heizung, die entsprechend der Außentemperatur reguliert wurde. Es konnte die Zimmertemperatur innerhalb 6 bis 9 Tagen auf 0.3° konstant gehalten werden. Bei einzelnen Versuchen waren die Schwankungen noch geringer. Demgemäß wurden auch während der ganzen mehrmonatlichen Beobachtungszeit keine merklichen Störungen des Kompensationszustandes durch etwa eintretende Temperaturdifferenzen der beiden Calorimeter infolge ungleichmäßiger Temperaturverteilung der Umgebung beobachtet.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß bei konstanter Außentemperatur und bei konstanter Wärmeproduktion innerhalb der Calorimeter der Endzustand sich asymptotisch derart herstellt, daß die Abweichung von der Endtemperatur in 40 Minuten auf die Hälfte abnimmt. Zur Erreichung des Endzustandes auf 1% sind also 400 Minuten erforderlich. Nach jeder Änderung des Heizstromes wurde jedoch immer mindestens 10 Stunden bis zur nächsten Ablesung gewartet. Wenn die Calorimeter geöffnet werden mußten, z. B. beim Kommutieren, wurde die nächste Ablesung erst 24 Stunden später gemacht, um sicher zu sein, daß der stationäre Zustand wirklich erreicht war.

Die beiden Calorimeter dürfen natürlich nicht als vollkommen gleich betrachtet werden. Es ist daher notwendig, durch Kommutation eventuelle Ungleichheiten zu eliminieren.

Nennen wir Q_R die Wärmeproduktion des Radiums, Q_1 und Q_2 die beobachteten Kompensationswärmen, je nachdem die Heizspirale im Calorimeter Nr. I oder II sich befunden hatte, so ist

$$Q_R = \frac{1}{2} (Q_1 + Q_2).$$

Bei den von uns benutzten Calorimetern war die Verschiedenheit so gering, daß die beobachteten Wärmeentwick-

lungen in beiden Stellungen, Q_1 und Q_2 , sich nur um zirka 2% unterschieden.

§ 2. Die Temperaturmessung.

Der die beiden Calorimeter verbindende Nickeldraht diente, wie erwähnt, als Thermoelement. Der Thermostrom wurde mittels eines hochempfindlichen Drehspulengalvanometers von Hartmann & Braun (innerer Widerstand 1·8 Ohm, Reduktionsfaktor $1\cdot08\cdot 10^{-8}$ Ampère pro 1 *mm* Ausschlag bei 2 *m* Skalendistanz) gemessen. Eine Temperaturdifferenz von 1° C. rief einen Ausschlag von 1000 Skalenteilen hervor.

§ 3. Die Messung des Kompensationsheizstromes.

Die aus Manganindraht gefertigte Heizspirale war auf ein Glasröhrchen von ähnlicher Größe wie die des Radiumröhrchens gewickelt und mit Paraffin darauf fixiert. Der Widerstand der eigentlichen Heizspirale wurde mittels einer Präzisionskurbelmeßbrücke von Siemens & Halske bestimmt und zu $w = 17\cdot493 \pm 0\cdot002$ Ohm gefunden. Die Zuleitungen hatten einen Widerstand von 0·041 Ohm.

Die Kompensationsspannung E wurde an einem im Nebenschluß zur Heizleitung gelegten Präzisionsmillivoltmeter abgelesen und daraus dann die Kompensationswärme nach der Formel $Q = \frac{E^2}{w}$ berechnet. Von der abgelesenen Spannung wurde der auf die Zuleitung bis zum Calorimeter entfallende kleine Bruchteil in Abzug gebracht. Der Heizstrom wurde von einem großen Akkumulator geliefert und mittels Schieberreostaten reguliert.

Nach jeder Versuchsreihe wurden die beiden abwechselnd in Verwendung genommenen Präzisionsmillivoltmeter speziell noch auf Richtigkeit ihrer Skala geprüft.

Dies geschah nach der Poggendorf'schen Kompensationsmethode durch Vergleich mit je einem Weston- und Clark-normalelement. Bei den Spannungen von 1·02 und 1·43 Volt zeigten beide Voltmeter zu vernachlässigende Abweichungen, so daß bei der bei den Hauptversuchen verwendeten Kompensationsspannung von zirka 1·19 Volt von der Anbringung einer

Korrektur an den Voltmeterablesungen Abstand genommen werden konnte.

Zwecks genauerer Ablesung wurden die Voltmeterausschläge stets auf ganze Skalenteile gebracht und zwischen den beiden, die wahre Kompensationsspannung einschließenden Werten nach Maßgabe der nach beiden Seiten beobachteten thermoelektrischen Galvanometerausschläge interpoliert.

Die Bestimmung der Wärmeentwicklung ist unter diesen Umständen auf $1\frac{0}{00}$ genau.

§ 4. Die Beteiligung der α -, β - und γ -Strahlen an der beobachteten Wärmeentwicklung.

Da die Radiumpräparate in Glas eingeschlossen waren und die Calorimeter eine Wandstärke von 5 *mm* hatten, so werden alle α - und β -Strahlen in dem Calorimeter absorbiert. Somit kommt der gesamte Wärmeeffekt der α - und β -Strahlen zur Wirkung. Außerdem aber wird auch ein merklicher Bruchteil der γ -Strahlen mitabsorbiert. Dieser Anteil muß berechnet werden, da nach A. S. Eve¹ ein nicht zu vernachlässigender Prozentsatz der Gesamtenergie auf die γ -Strahlung entfällt.

Die Radiumpräparate waren in Glasröhrchen von 1 *mm* Wandstärke mit doppelten eingeschliffenen Glasstöpseln eingeschlossen. Um sicher zu gehen, daß keine Emanation entweichen konnte, wurde der Schliff außen mit Paraffin zugedichtet und das ganze Röhrchen in ein zylindrisches, gut schließendes Messingbüchsen (Wandstärke 0·4 *mm*) eingeschlossen, dessen Deckel mit Vakuumfett gedichtet wurde.

Für die γ -Strahlen kommen somit als absorbierende Schichten in Betracht: 1 *mm* Glas, 0·4 *mm* Messing und 5 *mm* Kupfer (Calorimeterwand). Dies entspricht, umgerechnet auf die Dichte 1, insgesamt 49 *mm* Schichtdicke.

Da der Absorptionskoeffizient der γ -Strahlen in Kupfer nicht direkt beobachtet worden ist, wurde der zunächst gelegene (für Zink) benutzt.

¹ Phil. Mag., 22, 560 bis 562 (1911).

49 *mm* von der Dichte 1 entsprechen 6·9 *mm* Schicht von der Dichte des Zinks (7·1). Mc. Clelland¹ gibt für derartige Schichtdicken in Zink den Absorptionskoeffizienten $\mu = 0\cdot27 \text{ }^1/\text{cm}$. Es ergibt sich dann, daß das Glas, die Messingbüchse und die Kupferwand des Calorimeters zusammen etwa 17% der gesamten γ -Strahlung absorbieren.

Auch die Absorption in der Eigenschicht des Präparates ist nicht ganz zu vernachlässigen. Nimmt man an, daß das Radiumsalz einen kugelförmigen Raum von 7 *mm* Durchmesser erfülle, so ergibt sich aus einer von H. Thirring kürzlich ausgeführten Rechnung,² daß fast genau 1% der γ -Strahlung in der Schicht selbst absorbiert wird.

Insgesamt werden also in unserer Versuchsanordnung 18% der γ -Strahlung absorbiert. Der beobachtete Wärmeeffekt setzt sich somit zusammen

- a) aus der totalen Energie der α -Strahlen,
- b) aus der totalen Energie der β -Strahlen,
- c) aus 18% der Energie der γ -Strahlen.

§ 5. Die Beobachtungsergebnisse.

I. Versuchsreihe mit Standardpräparat Nr. V (680·50 *mg* Radiumchlorid).

Mit diesem Präparate wurden drei Beobachtungserien durchgeführt. Bei der ersten wurde das Präparatgläschen direkt in das Calorimeter eingelegt. Bei der zweiten und dritten Serie war das Gläschen überdies noch in eine kleine Messingbüchse von 0·4 *mm* Wandstärke eingeschlossen; um die Symmetrie der Anordnung zu erhalten, wurde dann auch die Heizspirale in eine gleiche Messinghülse eingeschlossen, deren Deckel aus dünnem, an zwei Stellen durchbohrtem Ebonit bestand, so daß die isolierte Einführung der Zuleitungen des Heizstromes gewahrt blieb.

Mit dem Präparate »Standard Nr. V« wurden folgende Resultate erhalten:

¹ Phil. Mag., 8, 67 (1904).

² Phys. Zeitschr., 13, 266 (1912).

	Calorien pro Stunde
Erste Serie (8. bis 16. November 1911): Beobachtete Wärmeentwicklung.....	68·47
Zweite Serie (3. bis 8. Dezember 1911): Beobachtete Wärmeentwicklung.....	68·74
Dritte Serie (17. bis 21. Dezember 1911): Beobachtete Wärmeentwicklung.....	68·38
Mittelwert.....	<hr/> 68·53
Dies ergibt, umgerechnet für 1 g reines Radiumchlorid	100·70
und für 1 g Radium (Element)	132·30

Die Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert beträgt in maximo 3⁰/₁₀₀.

Wie ersichtlich, konnte nach der Einschließung des Radiumpräparates in das Messingröhrchen keine Erhöhung der Wärmeproduktion wahrgenommen werden; daher ist anzunehmen, daß das Präparat schon bei der ersten Serie emanationsdicht war.

Bei der Umrechnung der beobachteten Wärmeproduktion pro 1 g Radium wurden die Atomgewichte 225·95 für Radium (nach O. Hönigschmid) und 35·457 für Chlor zugrunde gelegt.

II. Versuchsreihe mit Standardpräparat Nr. IV (236·91 mg Radiumchlorid):

Die Beobachtungen (5. bis 9. Jänner 1912) ergaben für dieses Präparat eine Wärmeproduktion von 23·80 Cal./St. Die zur Kompensation der Radiumwärme erforderliche Heizspannung betrug zwischen 0·69 und 0·70 Volt. Die Ablesungsgenauigkeit war dementsprechend etwas geringer wie bei der ersten Versuchsreihe und betrug etwa 0·7⁰/₁₀₀ für E , 1·4⁰/₁₀₀ für E^2 .

Die obige Zahl gibt für 1 g Radiumchlorid eine stündliche Wärmeentwicklung von 100·48 Calorien, für 1 g Radium (Element) **132·01** Cal./St.

Die Abweichung dieser Zahl vom Mittelwerte der ersten Versuchsreihe beträgt weniger als 3⁰/₁₀₀. Das Präparat war, ähnlich wie bei der zweiten und dritten Serie der ersten Versuchsreihe, in ein Messingröhrchen eingeschlossen.

III. Versuchsreihe mit den Standardpräparaten Nr. II und III (zusammen 71·60 mg Radiumchlorid, 19. bis 23. Februar 1912).

Diese Präparate unterscheiden sich von den vorgenannten dadurch, daß das Radiumsalz in dünnwandigen Glasröhrchen eingeschmolzen ist. Behufs Erzielung möglichst gleicher Versuchsbedingungen wurden beide Röhrchen zusammen in ein gleiches Messingbüchsen eingeschlossen wie bei den beiden ersten Versuchsreihen. Die beiden Präparate lieferten zusammen eine Wärmeentwicklung von 7·218 Cal./St. Umgerechnet folgt daraus für 1 g Radiumchlorid 100·81 Cal./St. und für 1 g Radium (Element) 132·44 Cal./St.

Da die Kompensationsspannung zwischen 0·38 und 0·39 Volt lag, so betrug die Ablesungsgenauigkeit zirka 1·3‰ für E , 2·6‰ für E^2 .

Die Übereinstimmung der gefundenen Zahl mit den übrigen ist eine vollkommene.

Aus der letzten Versuchsreihe läßt sich schließen, daß die von uns angewendete Methode der Wärmebestimmung auch für relativ schwache Radiumpräparate bis herab zu etwa 20 mg Radiumchlorid mit einer Genauigkeit von 1‰ noch anwendbar ist.

Die drei Versuchsreihen liefern folgendes Gesamtmittel:

	Calorien pro Stunde
I. Versuchsreihe (Gewicht 3).....	$Q = 132\cdot30$
II. Versuchsreihe (Gewicht 1).....	$Q = 132\cdot01$
III. Versuchsreihe (Gewicht 1).....	$Q = 132\cdot44$
Gesamtmittel für die Wärmeentwicklung von 1 g Radium (Element) $Q =$	132·26

Für die Umrechnung der beobachteten Kompensationsstromenergie in Wärmeeinheiten wurde die Beziehung 1 Watt = 0·2388 Cal./Sek. benutzt.

Da die beobachteten Mittelwerte auf 3‰ unsicher sind, wozu noch 1‰ Unsicherheit bei der Reduktion in absolute Einheiten zu rechnen ist, so ist das Gesamtmittel auf 4‰ genau zu betrachten.

§ 6. Nach der Theorie zu erwartende Wärmeentwicklung.

Die Energie, welche den verschiedenen Strahlen zukommt, läßt sich in mehrfacher Weise berechnen.

Sie ist gegeben durch

$$w = \frac{1}{2} \sum n m v^2 \quad \text{oder} \quad w = \frac{1}{2} \sum \frac{m v^2}{e} \cdot n e.$$

Für jeden α -Strahler ist $n = 3 \cdot 4 \cdot 10^{10}$ Partikel pro Sekunde.¹

In der zweiten obigen Gleichung ist $\frac{m v^2}{e}$ aus den Ablenkungsversuchen im elektrischen Felde gegeben. e ist für die α -Strahlen gleich zwei Elementarladungen $= 9 \cdot 3 \cdot 10^{-10}$ E. St. E.

$\frac{m v^2}{e}$ ist für die α -Strahlen von

Ra	1·59·10 ⁴ E. St. E. ²
Ra-Emanation.....	1·88·10 ⁴
Ra A	2·04·10 ⁴
Ra C	2·79·10 ⁴
zusammen...	8·30·10 ⁴ E. St. E.

w wird demnach, für die α -Strahlen von 1 g Ra \rightarrow Ra C aus diesen Angaben berechnet, gleich

$$0 \cdot 5 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 10^{10} \cdot 9 \cdot 3 \cdot 10^{-10} \cdot 8 \cdot 3 \cdot 10^4 = 1 \cdot 31 \cdot 10^6 \text{ Erg/Sek.} = \\ = 4 \cdot 73 \cdot 10^9 \text{ Erg/Stunde,}$$

was 112·9 Calorien pro Stunde entspricht.

Setzt man das Verhältnis der Energie der α -Strahlen nach Eve³ mit 94·10/0, das der β -Strahlung mit 1·80/0, das der γ -Strahlung mit 4·10/0 ein, so liefert die Energie aller drei Strahlenarten für Ra \rightarrow Ra C den Betrag von 5·03·10⁹ Erg/St. oder 120 Cal./St.

Hierzu käme noch die Energie der Rückstöße, die aus der Relation der Atomgewichte des α -Partikels (Helium) und der

¹ Der Wert ist vermittle des bisherigen englischen Standardpräparates gefunden und kann daher noch einer kleinen Korrektur bedürftig sein.

² Vgl. M. Curie, Radioaktivität, deutsche Ausgabe, 1912, II, p. 152.

³ A. S. Eve, Phil. mag., 22, 551 (1911).

Radiumprodukte (Mittel zirka 220) = $\frac{4}{220}$ der Energie der α -Strahlen betragen mag, mit $0.086 \cdot 10^9$ Erg/St. oder 2.05 Cal./St., so daß die gesamte hieraus berechnete Energie sich auf $5.12 \cdot 10^9$ Erg/St. oder 122 Cal./St. beläuft.

Dieser Wert bleibt wesentlich hinter dem experimentell gefundenen, bei dem die Energie der α -Strahlen, der β -Strahlen und der Rückstöße vollständig, die der γ -Strahlen nur zu 18% enthalten ist, zurück.

Man könnte daraus den Schluß ziehen, daß ein erheblicher Bruchteil der gefundenen Wärme von der Verwandlung von Binnenenergie herrühre, die aus der Dämpfung von Schwingungen im Atome, welche bei der Explosion entstehen müssen, stammt.

Es liegt aber näher, anzunehmen, daß — abgesehen von der Unsicherheit, die noch in den Werten von e und n liegt — die oben enthaltenen Werte für die Geschwindigkeit zu klein angenommen sind. Tatsächlich werden diese Werte ja aus Ablenkungsbeobachtungen gewonnen, bei denen die Partikel schon eine gewisse Wegstrecke zurückgelegt haben und demnach bereits eine Geschwindigkeitseinbuße erfahren haben müssen.

Nimmt man anderweitig erschlossene Werte für die Anfangsgeschwindigkeit der α -Partikeln an, so erhält man höhere Werte.

Setzen wir die Werte ein, welche Rutherford, Geiger und Nuttall¹ angeben, nämlich für

$$\begin{aligned} \text{Ra} & \dots\dots\dots v = 1.61 \cdot 10^9 \text{ cm/Sek.} \\ \text{Ra-Emanation} & \dots\dots\dots v = 1.74 \cdot 10^9 \\ \text{Ra A} & \dots\dots\dots v = 1.81 \cdot 10^9 \\ \text{Ra C} & \dots\dots\dots v = 2.06 \cdot 10^9, \end{aligned}$$

so wird $\Sigma v^2 = 13.14 \cdot 10^{18}$.

Nehmen wir weiters die Werte für die Dichte des He bei 0° C. und 760 mm Druck mit 0.000179 (Atomgewicht 3.99) und die Loschmidt'sche Zahl nach B. B. Boltwood und

¹ E. Rutherford, Phil. mag., 12, 348 (1906); H. Geiger und J. M. Nuttall, Phil. mag., 22, 617 (1911); vgl. auch H. Mache und St. Meyer in Lazarus' Handbuch, 1912.

E. Rutherford¹ mit $2 \cdot 69 \cdot 10^{19}$ an, so ist die Masse für die α -Partikel gleich $66 \cdot 54 \cdot 10^{-25}$ und

$$\frac{1}{2} \sum n m v^2 = 0 \cdot 5 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 10^{10} \cdot 13 \cdot 14 \cdot 10^{18} \cdot 66 \cdot 54 \cdot 10^{-25} = \\ = 14 \cdot 86 \cdot 10^5 \text{ Erg/Sek.} = 53 \cdot 51 \cdot 10^3 \text{ Erg/St.}$$

oder $127 \cdot 7$ Cal./St.

Unter Annahme des obigen Prozentverhältnisses für die β -Strahlenenergie wird die Wärmeentwicklung für die $\alpha + \beta$ -Strahlung auf $130 \cdot 14$ Cal./St. erhöht. Addition der Wirkung der Rückstöße mit $\frac{127 \cdot 7 \cdot 4}{220}$ liefert $132 \cdot 46$ Cal./St.

Kommen noch 18% der γ -Strahlenwirkung hinzu, so folgt nach dem von Eve angegebenen Verhältnisse, daß die γ -Strahlen $4 \cdot 1\%$ der Gesamtenergie beisteuern, eine weitere Erhöhung auf $133 \cdot 46$ Cal./St.

Für die gesamte Wirkung aller α, β, γ -Strahlen und der Rückstoßwirkung würde 138 Cal./St. pro 1 g Radium im Gleichgewicht mit seinen ersten Zerfallsprodukten bis Ra C resultieren.

Wäre für Helium ein Atomgewicht von $3 \cdot 96$ anzunehmen, so wäre diese letzte Zahl gleich 137 Cal./St. und für bloß 18% absorbierter γ -Strahlung gleich $132 \cdot 46$ Cal./St.

Diese Zahlen stehen mit den experimentell erhaltenen Werten in so naher Übereinstimmung, daß daraus geschlossen werden muß, daß die Binnenenergie keinen Beitrag der gleichen Größenordnung zu liefern vermag. Freilich könnte diese noch 1000 mal größer sein als die Wärmetönung bei der Knallgas-Wasserumsetzung, ohne die obigen Werte merklich zu verändern.

Weiters darf aus der guten Übereinstimmung geschlossen werden, daß sowohl die Werte für die Geschwindigkeiten als auch die Zahl n sehr angenähert richtig sein müssen, wenn nicht zufällig sich ihre Abweichungen vom richtigen Werte gerade kompensieren.

¹ B. Boltwood und E. Rutherford, diese Sitzungsber., 120, 331 (1911); Phil. mag., 22, 599 (1911).

Aus den oben angenommenen Geschwindigkeiten und der Tatsache, daß die β - und γ -Strahlen nur dem Ra C angehören, berechnen sich für die Beiträge an der Wärmeentwicklung für die einzelnen Substanzen, wenn der Gesamtwert mit 138 Cal./St. angesetzt wird, für 1 g Ra im Gleichgewicht mit seinen nächsten Zerfallsprodukten:

Ra	25·7 Cal./St.
Ra-Emanation . . .	29·9
Ra A	32·4
Ra C	50·0,

wenn der Gesamtwert mit 137 Cal./St. zugrunde gelegt wird:

Ra	25·4 Cal./St.
Ra-Emanation . . .	29·7
Ra A	32·2
Ra C	49·7.

Für ältere Radiumprodukte ist noch die Wärmeentwicklung zu beachten, die von den Ra C folgenden Zerfallsprodukten, insbesondere von Ra F (Polonium) stammt. Nimmt man für Polonium den Geschwindigkeitswert $1 \cdot 68 \cdot 10^9$ seiner α -Strahlen an, so würde es im Gleichgewicht mit 1 g Radium 25·86 Cal./St. liefern.

Die Wiener Standardpräparate wurden zuletzt durch eine Schwefelwasserstofffällung am 13. Juni 1911 von Ra D bis Ra F befreit. In der Zeit bis zum 11. September wurden dann die Präparate 14mal geschmolzen und in Lösung gebracht, Prozeduren, die während der Reinigungen und Umkrystallisierungen O. Hönigschmid's geschahen und immer etwa 3 Tage in Anspruch nahmen. Vom 11. September bis 2. Oktober 1911 standen die Präparate abgeschlossen, wurden dann nochmals geschmolzen und am 3. und 4. Oktober definitiv eingeschlossen. Zieht man dies alles in Rechnung, so läßt sich die Zeit, in der die Salze mit Ra-Emanation im Gleichgewicht standen, respektive die Zeit für die Ra D-Entwicklung, mit einem Monat vor dem definitivem Einschließen ansetzen, also annehmen, die Präparate wären so in Rechnung zu stellen,

als ob sie seit etwa 1. September 1911 mit Ra *D*-, beziehungsweise Poloniumerzeugung begonnen hätten.

Danach wäre für unsere Messungen eine Entwicklungsdauer von zirka 2 Monaten für die Novembermessung, 3 und 3·5 Monaten für die Dezembermessungen, 4 Monate für die Jänner- und 5·5 Monate für die Februarmessung in Rechnung zu stellen. Mit Rücksicht auf die Halbwertsperiode des Po von 136 Tagen und die mittlere Lebensdauer des Ra *D* von rund 25 Jahren ergibt sich nach einem Zeitraum von

1 Monat	aus Po	zirka	0·01 Cal./St.	(im Gleichgewicht mit 1 g Ra)
2 Monaten	»	»	0·045	
3	»	»	0·09	
4	»	»	0·17	
5·5	»	»	0·26	
6	»	»	0·31	
nach einem Jahre	zirka	1		

In den ersten Jahren nach der hermetischen Verschließung sollte die Wärmeentwicklung entsprechend der Poloniumbildung fast genau um 1 Cal./St. pro Jahr zunehmen. Bei mehrjähriger Beobachtung ist daraus umgekehrt eine Bestimmung der mittleren Lebensdauer des Ra *D* zu erhoffen.

Für mehrjährige Beobachtungen ist dazu noch zu berücksichtigen, daß das Radium selbst zerfällt. Für eine mittlere Lebensdauer von 2500 Jahren wäre die Abnahme der Wärmeentwicklung aus diesem Grunde pro Jahr mit 0·055 Gramm-Cal./St. anzusetzen.

II. Messungen nach der γ -Strahlenmethode.

A. Galvanometrische Messungen.

Zur Vergleichung stärkerer Radiumpräparate hat sich die im folgenden beschriebene Versuchsanordnung als bequem und zweckdienlich erwiesen.

Das zu messende Radiumpräparat wird dicht eingeschlossen und, wenn es mit der von ihm entwickelten Emanation und den weiteren Zerfallsprodukten bis Ra *C* im Gleichgewicht

steht, in das Innere eines Zylinder- oder Kugelkondensators (der Art wie Fig. 1 oder 2) gebracht, dessen Luftraum nur durch die γ -Strahlen und die von diesen erzeugten Sekundärstrahlen ionisiert wird. Der Ionisationsstrom wird galvanometrisch gemessen.

In unseren speziellen Anordnungen wurde für den Fall des Zylinderkondensators das Radiumpräparat in das Innere

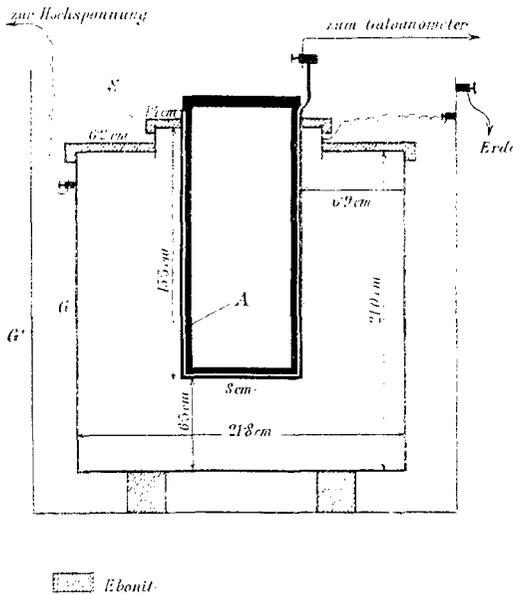


Fig. 1.

des aus 3 mm dickem Blei gefertigten Gefäßes *A* eingesetzt, und zwar möglichst nahe dem Boden. Für sehr starke Präparate und bei Vergleichung solcher sehr verschiedenen Reinheitsgrades und verschiedener Einschlußformen wurden nach Bedarf konzentrische Bleizylinder verschiedener Bleidicke in das Gefäß *A* eingesetzt, um die Verschiedenheiten der Absorption möglichst zu verringern.

Für größere Substanzmengen muß die Absorption in der Eigenschicht berücksichtigt werden. Nach einer Berechnung H. Thirring's¹ treten bei homogener Verteilung aus einer

¹ H. Thirring, Phys. Zeitschr., 13, 266 (1912).

Kugel vom Radius $2,1, 0\cdot5, 0\cdot1 \text{ cm}$, wenn der Absorptionskoeffizient $\mu = 0\cdot044 \text{ } 1/\text{cm}$ entsprechend einer scheinbaren Dichte von $1\cdot3$ des lockeren Salzes gesetzt wird,

93·75, 96·83, 98·40, 99·68 %

der Strahlen aus.

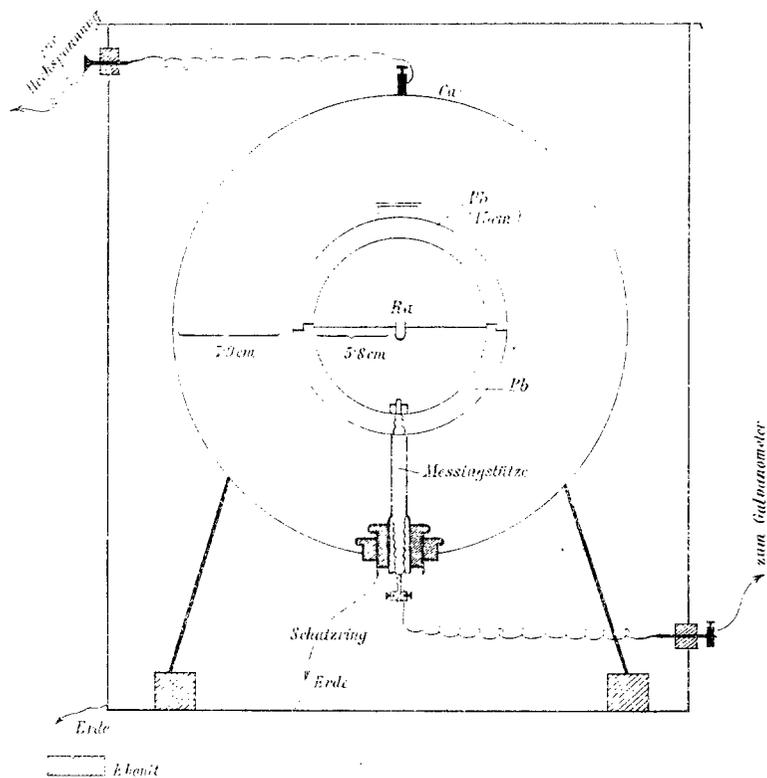


Fig. 2.

Das Gefäß *A* wird mittels einer Hochspannungsbatterie auf das erforderliche Sättigungspotential geladen. Die aus einer Akkumulatorenbatterie zur Verfügung stehende Spannung von 2000 Volt reicht hierbei vollkommen aus, um selbst bei mehr als 1 g RaCl_2 noch Sättigungsstrom zu erzielen. Am Ebonitdeckel ist zwischen *A* und *G* noch ein geerdeter Schutzring (*S*) angebracht. Die ganze Anordnung steht in einem geerdeten Gefäß.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers war $0\cdot714$ E. St. E. pro 1 mm der Skala des Ablesefernrohres. Durch Zwischenschaltung eines Glimmerkondensators¹ (1 Mikrofarad) konnte auch nach der ballistischen Methode gearbeitet werden. Bei 1 Minute Ladezeit ergab ein Strom von 1 E. St. E. einen ballistischen Ausschlag von $36\cdot4\text{ mm}$ der Skala des Ablesefernrohres.

In dem von uns verwendeten Kugelkondensator hatte die äußere, mit der Hochspannungsbatterie verbundene Kupferkugel einen inneren Durchmesser von 30 cm , die konzentrisch eingesetzte Bleikugel von der Wandstärke $1\cdot3\text{ cm}$ einen äußeren Durchmesser von $14\cdot3\text{ cm}$. Im Mittelpunkt der letzteren war ein Körbchen aus feinem Draht montiert, das zur Aufnahme der Präparate diente. Kupferkugel und Bleikugel sind in der Mitte auseinandernehmbar, um rasches Einbringen und Entnehmen der Präparate zu ermöglichen. Bei der Bleikugel muß durch Übereinandergreifen der Ränder dafür Sorge getragen sein, daß keine Zwischenspalten auftreten können.

Bei der Zylinderanordnung ist der beobachtete Sättigungsstrom praktisch unabhängig von horizontalen Verschiebungen des Präparates (exzentrischer Stellung), jedoch wegen der verschiedenen Durchdringung der Bleischichten variabel mit Verschiebung in vertikaler Richtung (z. B. Vermehrung um zirka 5% , wenn das Präparat um 1 cm über dem Boden steht). Bei dem Kugelkondensator hat eine Verschiebung in horizontaler oder vertikaler Richtung vom Zentrum weg keinen merklichen Einfluß, solange diese 2 cm nicht überschreitet. Bei stärkeren Verschiebungen gegen die Wand zu nehmen die Stromwerte ab.

Für Präzisionsmessungen eignet sich die letztere Anordnung besser, doch muß große Sorgfalt auf hermetische Eindichtung der Präparate gelegt werden, da schon geringe Mengen austretender Emanation sehr störend wirken. Bei der Zylinderanordnung ist eine solche Störung nicht so stark merklich, da der eigentliche Ionisationsraum durch den Ebonitdeckel verschlossen bleibt.

¹ Vgl. hierzu E. v. Schweidler, diese Sitzungsber., 116, 1059 (1907) und St. Meyer und V. F. Hess, diese Sitzungsber., 120, 1187 (1911).

Zur Beurteilung des Genauigkeitsgrades der Messungen sei eine Vergleichung zweier Standardpräparate mit dem Kugelkondensator hier angeführt.

Standard Nr. I ($10 \cdot 11 \text{ mg RaCl}_2$) ergab pro 1 Minute Ladezeit, ballistisch gemessen, abzüglich der natürlichen Aufladung, $27 \cdot 65 \text{ partes} = 0 \cdot 7593 \text{ E. St. E.}$

Standard Nr. III ($40 \cdot 43 \text{ mg RaCl}_2$) ebenso $110 \cdot 8 \text{ partes} = 3 \cdot 043 \text{ E. St. E.}$

Gehen wir von Standard Nr. I als Normale aus, so würde nach dieser Bestimmung Standard Nr. III $40 \cdot 52 \text{ mg RaCl}_2$ liefern (statt der durch Wägung bestimmten Menge von $40 \cdot 43$). Die Abweichung beträgt 2‰ .

Bei unserer Zylinderanordnung und Einsatz eines zweiten Bleizylinders der Wandstärke $5 \cdot 9 \text{ mm}$ in A ergab Standard Nr. I $25 \cdot 5$ Skalenteile ballistischen Ausschlages pro 1 Minute Ladezeit.

Im folgenden seien die mittels dieser Methoden für die Radiumpräparate des Institutes für Radiumforschung erhaltenen Zahlen angeführt. Sie ermöglichen gleichzeitig eine Beurteilung der Ausbeute des seinerzeit von Haitinger und Ulrich angewendeten Verfahrens.

Verglichen mit den neuen Standardpräparaten ergibt sich die Menge an Radium, welche aus der Verarbeitung durch L. Haitinger und K. Ulrich¹ resultierte, nunmehr nach der Umarbeitung durch O. Hönigschmid in der folgenden Verteilung.

Reine Radiumchloride:

		Standard				
		Nr. I	Nr. II	Nr. III	Nr. IV	Nr. V
		$10 \cdot 11$	$31 \cdot 17$	$40 \cdot 43$	$236 \cdot 91$	$680 \cdot 50 \text{ mg RaCl}_2$,
d. i.		$7 \cdot 69$	$23 \cdot 72$	$30 \cdot 77$	$180 \cdot 32$	$517 \cdot 94 \text{ mg Ra-Metall.}$

In Chloriden und Carbonaten verschiedener Prozentgehalte, ausgedrückt in Äquivalenten reinen Radiumchlorides:

¹ L. Haitinger und K. Ulrich, diese Sitzungsber., 117, 619 (1908).

	H_1	H_2	H_3	H_4	H_5
	166·2	145·1	14·0	7·9	103·0 mg RaCl ₂ ,
d. i.	126·5	110·4	10·7	6·0	78·4 mg Ra-Metall.

In Produkten gleicher Bezeichnung wie l. c. p. 629 finden sich, soweit diese nicht in obigen Fraktionen enthalten sind, in:

	D	E	M_0	M_1	M_2
	38·4	1586·3	41·3 und 400 ¹	142	8·48 mg RaCl ₂ , ²
d. i.	29·2	1207·4	31·4 und 304·5	108·1	6·45 mg Ra-Metall.

Weiters von den alten Präparaten »K« 105·84 und 11·73 mg RaCl₂, d. i. 80·56 und 8·93 mg Ra-Metall.

In Lösungen befinden sich:

	Normale Höningsschmid's	Alte Lösung 1909	Lösung Mol.
	12·92	11·3	15·0 mg RaCl ₂ ,
d. i.	9·83	8·6	11·4 mg Ra-Metall.

Weiters sind in 10·9 kg BaCl₂ noch zirka 70 mg RaCl₂ = 53 mg Ra enthalten und in den von H. Souczek³ untersuchten Nebenprodukten (VI+VIII und C bis Q), reduziert mit dem Faktor $\frac{118}{132·3}$, welcher den beiden Wärmeproduktionen des alten und des neuen Standardpräparates entspricht, 239·1 mg RaCl₂ = 182 mg Ra-Metall.

Diese letzten Zahlen sind noch zu vermehren um den Radiumgehalt, der sich im festen Teile der Fraktion »Nicht umgesetzt« findet, welcher von H. Souczek nicht gemessen worden war. Derselbe beträgt 46·7 mg RaCl₂ oder 35·5 mg Ra-Metall.

¹ Diese Menge befindet sich derzeit bei E. Rutherford (Manchester).

² Im Vergleiche mit den im Berichte von Haitinger und Ulrich gegebenen Zahlen zeigen sich hierbei speziell für die im wesentlichen seither unveränderten Produkte D und E ziemlich starke Abweichungen der dort angegebenen Relationen. Es rührt dies daher, daß damals die Gehaltsbestimmungen nur nach der Emanationsentwicklung von Probelösungen aus sehr kleinen Mengen gemacht worden waren. Bei schwach radiumhaltigen Bariumsalzen kommt es aber immer unvermeidlich vor, daß einzelne Krystalle mehr, andere weniger Radium enthalten, und solche Messungen sind daher oft mit großen Ungenauigkeiten verbunden. Von der ursprünglichen Menge M_2 ist also solches nur mehr ein kleiner Bruchteil vorhanden.

³ H. Souczek, diese Sitzungsber., 119, 371 (1910).

Kleine Mengen Radiums gehen auch bei den Fällungen mit Schwefelwasserstoff mit und ebenso fallen geringe Mengen bei den verschiedenen Verarbeitungen als unlösliche Spuren (Sulfate?) aus und bleiben dann in den Filtern. Bei der Darstellung der reinen Produkte durch O. Hönigschmid fanden sich in diesen verschiedenen kleinen Fraktionen insgesamt 61.1 mg RaCl_2 oder $46.9 \text{ mg Ra-Metall}$.

Es muß angenommen werden, daß auch bei der Darstellung im großen in Atzgersdorf (1907) gewisse Mengen in den Filtern und Waschwässern sowie bei den Schwefelwasserstofffällungen verblieben sind.

Die Summe der Radiummengen in allen Fraktionen ergibt die Gesamtmenge von $4.21 \text{ g Radiumchlorid}$ oder 3.16 g Ra-Metall . Da bei aller Ausbeute und unter Zugrundelegung der Durchschnittsangaben für den Urangehalt der Ausgangserze (vgl. unten) 4.83 g RaCl_2 oder 3.68 g Ra zu erwarten gewesen wären, betrug der Verlust (in Filtern, Waschwässern etc.) bei der Darstellung in der Fabrik (1907) rund 13% .

B. Elektrometrische Messungen mittels der γ -Strahlen.

Zu solchen Messungen kann jede Anordnung dienen, bei denen ein definierter Raum zur Ionisation verwendet wird. In den meisten Fällen wird das Präparat außerhalb der Anordnung angebracht und man hat dann nur auf genaue Bestimmung der Distanz, in der sich das Präparat befindet, Sorge zu tragen, was nur im Falle größerer Ausdehnung der Substanz Schwierigkeiten bereiten kann. Wegen des außerordentlich starken Einflusses der Sekundärstrahlen muß überdies auf tunlichst geometrisch gleiche Anordnung Bedacht genommen werden.

Um für solche Fälle, in denen keine Standardpräparate zur Vergleichung und Eichung zur Verfügung stehen, angenäherte Anhaltspunkte für Gehaltsbestimmungen zu geben, seien die Wirkungen bei einigen üblichen Anordnungen angeführt.

$10 \text{ mg Radium (Element)}$ in einem Schutzzyylinder von 4 mm Bleidicke geben in 50 cm Distanz von einem geschlossenen Elster-Geitel'schen Elektroskop der Firma Günther & Tegetmeyer einen Sättigungsstrom von $1.32 \cdot 10^{-3} \text{ E. St. E.}$

10 *mg* Radium, abgeschirmt durch 3 *mm* Blei in der Distanz Schirm zu Schirm von 50 *cm*, seitlich von einem durch 5 *mm* Bleiplatte abgeschirmten Mache-Meyer'schen Fontaktometer (Volumen samt Elektroskop = 15 *l*) angebracht, liefert einen Strom von 0·055 E. St. E.

10 *mg* Radium, abgeschirmt durch 4 *mm* Blei 50 *cm* seitlich der Stirnfläche eines Wulf'schen Strahlungsapparates (Günther & Tegetmeyer) von der Wandstärke 2 *mm* Zink, Volumen von 2 *l*, liefert einen Strom von 0·0116 E. St. E.¹

III. α -Strahlungsbestimmungen aus sehr dünnen Schichten.

Setzen wir an, daß 1 *g* Radium (Element) pro Sekunde $3 \cdot 4 \cdot 10^{10}$ α -Partikeln emittiert, 1 Partikel des Radiums auf seiner Bahn 153000 Ionen erzeugt und daß jedes Ion das Elementarquantum von $4 \cdot 65 \cdot 10^{-10}$ E. St. E. trägt, so ist der gesamte Strom, den die α -Partikeln von 1 *g* Radium unterhalten,

$$i = 3 \cdot 4 \cdot 10^{10} \cdot 1 \cdot 53 \cdot 10^5 \cdot 4 \cdot 65 \cdot 10^{-10} = 2 \cdot 42 \cdot 10^6 \text{ E. St. E.}$$

und, wenn nur die Strahlung nach einer Seite zur Beobachtung gelangt, wie dies bei dünnen Schichten, die auf Blech aufgetragen sind, der Fall ist,

$$i = 1 \cdot 21 \cdot 10^6 \text{ E. St. E.}$$

Man kann sehr dünne Schichten von Radium erhalten, wenn man Tropfen sehr verdünnter Radiumlösung auf einem kleinen Blechstück eindampft. Es ergeben sich aber für exakte Messungen dabei einige Schwierigkeiten.

Während des Eindampfens wird die Emanation vertrieben. Der aktive Niederschlag Ra *A*, Ra *B*, Ra *C* verschwindet allmählich und es stellt sich nach 3 bis 4 Stunden (nach dem auch eine Weile dauernden Eindampfen) ein Minimum der Aktivität ein.

¹ Aus einer brieflichen Mitteilung von Th. Wulf geht hervor, daß er schon vor längerer Zeit den Vorschlag machen wollte, Eichungen in dieser Art durchzuführen.

In diesem Minimum sind für die Strahlung maßgebend:

1. das Radium selbst;
2. von der Emanation infolge von Nacherzeugung, wenn sie vollständig im Salz okkludiert bliebe,

nach 3 Stunden $2 \cdot 2\%$,

nach 4 Stunden 3% ,

und wenn, wie dies aus von uns an solchen Ra-Ba-Chloriden festgestellt wurde, nur zirka 65% okkludiert bleiben,¹

nach 3 Stunden $1 \cdot 4\%$,

nach 4 Stunden 2% ;

3. von den aktiven Niederschlägen Ra A, Ra B, Ra C die zu dieser Emanationsmenge im Gleichgewicht stehenden Mengen (Gleichgewicht ist, da sie zunächst im Überschuß vorhanden waren, verbürgt).

Da jeder im Gleichgewicht stehende α -Strahler pro Sekunde $3 \cdot 4 \cdot 10^{10}$ α -Partikeln emittiert und ein α -Partikel der Emanation $1 \cdot 74 \cdot 10^5$, ein solches von Ra A $1 \cdot 87 \cdot 10^5$ und eines von Ra C $2 \cdot 37 \cdot 10^5$ Ionen erzeugt, ist der Strom, den die 65% der in 4 Stunden erzeugten Emanation samt ihren Zerfallsprodukten unterhalten, einseitig gemessen

$$i_1 = 0 \cdot 5 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 10^{10} \cdot 2 \cdot 10^{-2} (1 \cdot 74 + 1 \cdot 87 + 2 \cdot 37) \cdot 10^5 \cdot 4 \cdot 65 \cdot 10^{-10} = 0 \cdot 94 \cdot 10^5 \text{ E. St. E.}$$

(in 3 Stunden $i_1 = 0 \cdot 66 \cdot 10^5 \text{ E. St. E.}$).

Der nach 3 Stunden zu erwartende Strom für 1 g Radium ist demnach $1 \cdot 28 \cdot 10^6 \text{ E. St. E.}$, nach 4 Stunden $1 \cdot 30 \cdot 10^6 \text{ E. St. E.}$

Die Unsicherheit, die mit Rücksicht auf die Dauer des Eindampfens und durch andere unbestimmte Einflüsse betrifft

¹ Radium, vermehrt um seine Zerfallsprodukte bis inklusive Ra C, ist, wenn die Werte für die von einem α -Partikel gebildeten Ionen für Radium $1 \cdot 53 \cdot 10^5$, Emanation etc. wie oben eingesetzt werden, 4 \cdot 9 mal so aktiv als ohne seine Zerfallsprodukte. Eine RaBaCl₂-Probe von $1 \cdot 71 \cdot 10^{-8} \text{ g}$ RaCl₂-Gehalt, die nach 3 Stunden $1 \cdot 59 \cdot 10^{-2} \text{ E. St. E.}$ geliefert hatte, zeigte nach 35 Tagen $5 \cdot 07 \cdot 10^{-2} \text{ E. St. E.}$ (statt $7 \cdot 8 \cdot 10^{-2} \text{ E. St. E.}$). Die okkludierte Menge hängt offenbar von Schichtdicke und Salzart ab.

des Gehaltes an Emanation im Augenblick der Messung herrscht¹ und die wegen der verschiedenen Okklusion in verschiedenen Salzen nicht allgemein eliminierbar ist, wird noch dadurch vermehrt, daß man in Wirklichkeit nicht imstande ist, molekular dünne Schichten zu erzielen.

Es hat sich gezeigt, daß man aus Lösungen reiner Radiumsalze, wenn man Proben entnimmt, sehr verschiedene Resultate erhält. Es hat den Anschein, als würden solche stark verdünnte Lösungen sehr reiner Salze nicht homogen bleiben, sei es, daß Reaktionen des Radiums mit den Gefäßwänden auftreten, sei es, daß bei der Probeentnahme selbst Störungen sich ergeben. Bessere Konstanz wird erhalten, wenn man die Lösung mit relativ viel Bariumsalz beschwert. In diesem Falle kann aber natürlich dann die Schichtdicke nicht mehr so dünn ausfallen.

Wir haben beispielsweise zirka $2 \cdot 10^{-8}$ RaCl_2 eingedampft, die in zirka $6 \cdot 10^{-6}$ g BaCl_2 -Lösung enthalten waren. Bei gleichmäßiger Verteilung auf 1 cm^2 wäre die Dicke der Schicht von der Größenordnung 10^{-6} cm und, da die Reichweite in Bariumchlorid von der Ordnung 10^{-3} cm ist, würde die Absorption in der Eigenschicht nicht sehr viel ausmachen. Tatsächlich dampfen aber die Tropfen so ein, daß an den Rändern Anhäufungen der Substanz erscheinen und, wenn die Dicke etwa an einzelnen Stellen zehnmal so groß wird, so kann die Eigenabsorption schon Unsicherheiten um mehrere Prozente hervorrufen.

Wir erhielten bei zahlreichen Messungen mit Radiummengen von der Größenordnung 10^{-6} bis 10^{-8} g und bei verschiedenen Beimischungen von Bariumsalz Werte, die im allgemeinen hinter dem theoretischen Werte zurückblieben, und glauben dies hauptsächlich auf die Eigenabsorption zurückführen zu können. In dünnster Schicht ergab sich der Wert von $1 \cdot 22 \cdot 10^6$ E. St. E. pro 1 g Radium in einem Falle, wo

¹ Man könnte auch durch vierstündiges Kochen, Schütteln oder Durchquirlen die Emanation und den aktiven Niederschlag entfernen und danach eine Probe eindampfen. Man erhielte dann nur so viel Emanation, beziehungsweise Ra A, Ra B, Ra C, als sich in der Zeit zwischen Eindampfen und Messen entwickelt. Man wird aber wegen Konzentrationsänderungen, Verspritzen und Verunreinigung bei Normallösungen vermeiden, diesen Weg einzuschlagen.

nach Erreichung des Sattzustandes 65% der Emanation okkludiert waren (also 3 Stunden nach der Eindampfung $1 \cdot 28 \cdot 10^6$ E. St. E. zu erwarten gewesen wären, wenn die Okklusion im Anfang ebenso groß ist wie im Endzustande).

IV. Definition der Standardpräparate aus der Emanationsmenge, die mit einem Gramm Radium im Gleichgewicht steht.

Die exakte Berechnung für den Sättigungsstrom, den die mit 1 g Radium (Element) im Gleichgewicht stehende Emanationsmenge »ein Curie« zu unterhalten vermag, haben für den Fall, daß die Emanation zwischen zwei unendlich ausgedehnten Platten in gleichmäßiger Verteilung vorhanden ist, L. Flamm und H. Mache berechnet.¹

An einer aus dem Standardmaterial hergestellten, beziehungsweise mit ihm relationierten Lösung fanden sie nach einer vorläufigen Bestimmung, daß 1 Curie einem Sättigungsstromäquivalent von $2 \cdot 67 \cdot 10^6$ E. St. E. entspricht.

In minder genauer Weise, aber doch mit einiger Sicherheit läßt sich auch aus Messungen in größeren Zylindern, z. B. von der Form, wie sie bei den Fontaktometern üblich sind, unter Anwendung der Duane-Laborde'schen Korrekursionsformel² der Wert für 1 Curie Emanation (ohne Zerfallsprodukte) bestimmen, wenn man eine möglichst genaue Abklingungskurve für die aktiven Niederschläge unmittelbar nach Ausblasen der Emanation, die etwa 4 Stunden im Gefäße verblieben war, durchführt.

Wir haben solche Bestimmungen in einem geschlossenen zylindrischen Gefäß mit durch Bernstein eingeführter stiftförmiger Elektrode und aufgesetztem (umgestülptem) Wulfschen Elektrometer durchgeführt.

Der Durchmesser des Gefäßes war $24 \cdot 4$ cm, die Höhe 30 cm. Der Mittelstift war während der ganzen Dauer des Verweilens der Emanation im Gefäße zwecks gleichartiger Anlagerung des aktiven Niederschlages positiv geladen.

¹ L. Flamm und H. Mache, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, XIII, diese Sitzungsber., Februar 1912.

² W. Duane und A. Laborde, C. R., 150, 1421 (1910).

Das Ausblasen der Emanation geschah in sehr rascher und gründlicher Weise mittels eines »Santo«-Staubsaugapparates.

Auf Grund der extrapolierten Kurve für das Abfallen des aktiven Niederschlages zeigte es sich, daß von der Gesamtwirkung in diesem Gefäß $43 \cdot 1\%$ auf die Wirkung der Emanation allein entfallen. Korrigiert mit der Duane-Laborde'schen Formel für die nicht volle Ausnützung der den Wänden benachbarten Teile der Emanation

$$(I = i_{\text{gemessen}} \frac{1}{1 - 0.52 \frac{O}{V}},$$

$O =$ Oberfläche, $V =$ Volumen) ergibt sich für den richtigen Wert, daß $48 \cdot 9\%$ des gemessenen Stromes demjenigen von 1 Curie entsprechen.

Wir erhielten so den Wert $2 \cdot 7 \cdot 10^6$ E. St. E., was mit dem von L. Flamm und H. Mache angegebenen in guter Übereinstimmung steht.

Es sei vermerkt, daß, wenn man den von 1 g Radium ohne Zerfallsprodukte unterhaltenen Sättigungsstrom (vgl. oben) mit $2 \cdot 42 \cdot 10^6$ E. St. E. ansetzt und für die Ionenzahl, welche ein α -Partikel von Radium erzeugt, $1 \cdot 53 \cdot 10^5$ und für ein solches der Emanation $1 \cdot 74 \cdot 10^5$ gelten läßt, die Zahl für ein Curie sich auch aus diesen Werten als $\frac{2 \cdot 42 \cdot 1 \cdot 74}{1 \cdot 53} \cdot 10^6$ E. St. E., d. i. zu $2 \cdot 75 \cdot 10^6$ E. St. E. berechnen läßt.

Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen und weist abermals darauf hin, daß die Grundlagen für die Berechnung des Wertes für Radium (speziell die verwendete Zahl für n , Anzahl der pro Sekunde emittierten α -Partikeln $= 3 \cdot 4 \cdot 10^{10}$) aller Wahrscheinlichkeit nach sehr nahe den richtigen Werten stehen müssen.

V. Schätzung des möglichen Gehaltes der Standardpräparate an Mesothorium.

Mesothorium ist, wo es mit Radium zusammen vorkommt, von diesem auf chemischem Wege bisher nicht

trennbar.¹ Es muß daher in jedem Falle, in dem Radiumpräparate unbekannter Provenienz vorliegen, die Möglichkeit zugegeben werden, daß dieselben mit Mesothorium versetzt sein können.

Im Falle der »Wiener Standards« läßt sich leicht eine approximative Angabe machen, welches die Größenordnung der möglichen Mesothorbeimengung sein muß.

Hierzu genügt es, den Thoriumgehalt der ganzen von L. Haitinger und C. Ulrich² verarbeiteten Menge von zirka 10.000 kg Rückständen der Uranfabrikation in St. Joachimsthal einzuschätzen. Das Thorium findet sich hauptsächlich in den l. c.³ als *C* (4500 kg Rückstände der Verarbeitung mit Ätznatron, Salzsäure und Soda) und *E* (zirka 2400 kg »Hydrat«) bezeichneten Fraktionen.

Die Fraktion *C* enthält nach einer von Dr. Hoernes in Atzgersdorf freundlich durchgeführten Bestimmung pro Gramm Material $4 \cdot 4 \cdot 10^{-5}$ g Thorium; also die gesamte Menge von 4500 kg enthält zirka 200 g Thorium.

Aus der Fraktion *E* hat C. Auer v. Welsbach³ das Ionium mit dem Thorium abgeschieden. Die gesamte (inklusive Ionium) darin enthaltene Thoriummenge kann mit etwa 130 g Thorium eingeschätzt werden.

In der ganzen Menge von 10.000 kg des Ausgangsmaterials für die Radiumgewinnung waren demnach etwa 330 g Thorium vorhanden.

Um etwaigen kleinen Beimengungen von Thorium in den anderen Fraktionen [die in (*K*), (*N*), (*O*) und (*P*) enthalten sein könnten] Rechnung zu tragen, soll für die Berechnung eine obere Grenze von 500 g Thorium angesetzt werden.⁴

¹ O. Hahn, Ber. d. D. chem. Ges., 40, 1462 (1907); W. Marckwald, ebenda, 43, 3420 (1910); F. Soddy, Trans. chem. soc., 99, 72 (1911); L. Haitinger, K. Peters, St. Meyer, diese Sitzungsber., 120, 1199 (1911).

² L. Haitinger und C. Ulrich, diese Sitzungsber., 117, 619 (1908).

³ C. Auer v. Welsbach, diese Sitzungsber., 119, 1010 (1910).

⁴ Die oben angegebene maximale Menge des vorhandenen Thoriums würde es auch gestatten, für die mittlere Lebensdauer des Ioniums eine obere

In den genannten 10.000 *kg* waren (vgl. l. c.,¹ p. 620) 1340 *kg* Wasser beigemischt, 200 *kg* (l. c.,¹ p. 629, Fraktion A) blieben unverarbeitet, so daß zur Radiumgewinnung und ebenso für den Thoriumgehalt 8460 *kg* maßgebend bleiben. 1 *kg* Rückstand entspricht nach Angaben der Hütte St. Joachimsthal und bestätigt aus den Aktivitätsverhältnissen fast genau 3 *kg* Pecherz vom Durchschnittsgehalt von $53 \cdot 4\%$ U_3O_8 . Demnach entspricht das verarbeitete Material

$$\begin{aligned} &25 \cdot 4 \cdot 10^3 \text{ kg Uranpechblende von } 53 \cdot 4\% U_3O_8, \\ &13 \cdot 55 \cdot 10^3 \text{ kg } U_3O_8, \\ &11 \cdot 5 \cdot 10^3 \text{ kg} = 11 \cdot 5 \cdot 10^6 \text{ g Uran.} \end{aligned}$$

Setzen wir für das Verhältnis Ra:U die derzeit beste Zahl von $3 \cdot 2 \cdot 10^{-7}$ ein, so wären daraus 3·68 *g* Radium oder 4·83 *g* $RaCl_2$ zu erwarten.

Im Gleichgewicht verhalten sich die vorhandenen Mengen von Mesothor zu Thor wie ihre mittleren Lebensdauern, also in Jahren wie $8 : 4 \cdot 10^{10}$. Zu 500 *g* Thor sind dementsprechend 10^{-7} *g* Mesothor als vorhanden anzusetzen, die neben den erwähnten 3·68 *g* Radium vorkommen könnten. Setzen wir an, daß die Strahlung des Mesothors im umgekehrten Verhältnis seiner mittleren Lebensdauer zu der des Radiums stehe, so ist für das γ -Strahlenäquivalent der Faktor $\frac{2500}{8}$ gleich zirka 312 anzubringen und es folgt für das Radium- γ -Äquivalent an Mesothor $3 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$ neben obigen 3·68 *g* Radium.

Die mögliche Beimengung an Mesothor bleibt sonach unter der Grenze der Beobachtungsmöglichkeit und spielt bei der Beurteilung der Standardpräparate keine Rolle.

Grenze anzugeben. Wäre dieses ganze Quantum, das chemisch als »Thorium« gewonnen werden konnte, als Ionium anzusprechen, so wäre die mittlere Lebensdauer des Ioniums rund 100 bis 125 mal so groß als die des Radiums. Dies würde mit den Schätzungen Soddy's in gutem Einklang stehen. Jedoch liegt eine sehr erhebliche Unsicherheit der Beurteilung darin, daß in den $11 \cdot 5 \cdot 10^6$ *g* Uran, die aus dem Ausgangsmaterial zu gewinnen waren, noch unbestimmte Mengen von Ionium-Thorium enthalten sein könnten.

¹ L. Haitinger und C. Ulrich, diese Sitzungsber., 117, 619 (1908).

VI. Notiz über die Aufbewahrung.

Was die Aufbewahrung von Radiumstandardpräparaten oder überhaupt stärkeren Radiumpräparaten anbelangt, scheint sich Glas, eventuell mit eingeschmolzenen Platinfäden, noch am besten zu empfehlen. Zum mindesten sind Sprünge an zugeschmolzenen Röhrchen, die zuweilen vorkamen, nicht mit



Fig. 3.



Fig. 4.

Sicherheit als durch die radioaktiven Substanzen hervorgerufen festgestellt worden.

Quarz hingegen erweist sich als ungeeignet. Ein Quarzgefäß (Fig. 3) zeigte nach der Aufbewahrung von zirka 1 g Radiumchlorid durch zirka 2 Jahre eine Unmenge unregelmäßiger kleiner Risse und war im Inneren ganz rau geworden. In starker Vergrößerung haben die Sprünge das Aussehen der Fig. 4. Von einem Krystallinschwerden des geschmolzenen Quarzes kann dabei nicht die Rede sein.

Zusammenfassung der wichtigsten Resultate.

1. An den durch O. Hönigschmid gereinigten Radiumpräparaten wurde die Wärmeentwicklung bestimmt und im Mittel zu 132·26 Calorien pro Stunde für 1 g Radium (Element) im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten bis inklusive

Ra C bestimmt, wenn die ganze α - und β -Strahlung und 18% der γ -Strahlung zur Absorption gelangten. Unter Zugrundelegung der Eve'schen Zahl für das prozentuelle Verhältnis, in dem die γ -Strahlen zur Gesamtenergie beitragen, berechnet sich hieraus die gesamte Wärmeentwicklung bei Absorption aller Strahlen zu 138 Calorien pro Stunde.

2. Legt man der theoretischen Berechnung der Wärme die elektrischen Ablenkungsversuche zugrunde, so erhält man zu kleine Werte für die Wärmeentwicklung, wahrscheinlich weil die darin enthaltenen Werte für die Geschwindigkeiten der α -Partikeln zu klein ausfallen. Wählt man hingegen als Basis der Berechnung die Werte der Anfangsgeschwindigkeiten nach den neuesten Angaben von Rutherford, Geiger und Nuttall, so ergibt sich vollständige Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Werte.

3. Verschiedene Methoden für Gehaltsbestimmungen mittels der γ -Strahlenvergleichung wurden ausgearbeitet und für einige typische Anordnungen die quantitativen Ergebnisse mitgeteilt, so daß es, auch ohne im Besitz von geeichten Standardpräparaten zu sein, ermöglicht ist, angenäherte Gehaltsbestimmungen auf Grund dieser Angaben zu machen.

4. Der Gehalt sämtlicher Präparate der Darstellung, durch Haitinger und Ulrich wurde neu bestimmt und als Ergebnis gefunden, daß in allen starken und schwachen Präparaten zusammen 3·16 g Radiummetall enthalten ist, während die theoretisch zu erwartende Ausbeute 3·68 g Radium beträgt. Das Manko von rund 13% ist durch die fabriksmäßige Darstellung, bei der in Filtern, Waschwässern etc. etwas verloren gehen muß, verständlich.

5. α -Strahlenbestimmungen in dünnen Schichten ergeben Werte, die hinter den theoretisch erwarteten etwas zurückbleiben, was durch Eigenabsorption erklärbar ist.

6. Der von Flamm und Mache angegebene Wert für 1 Curie mit $2 \cdot 7 \cdot 10^6$ E. St. E. wurde mit anderen Lösungen und in minder exakt durchrechenbaren Anordnungen wiedergefunden, was um so mehr eine Bestätigung dieses Wertes bringt, als auch eine theoretische Berechnung den gleichen Wert erwarten läßt.

7. Sowohl aus den Ergebnissen der Wärmebestimmung als aus denen der α -Strahlung und der Emanationsentwicklung folgt, daß der verwendete Wert für die pro Sekunde emittierten α -Partikeln ($3 \cdot 4 \cdot 10^{10}$) sehr angenähert dem wahren Werte gleichkommen muß.

8. Eine Schätzung des möglichen Mesothorgehaltes der Radiumstandardpräparate lehrt, daß dieser für die Wiener Präparate keine Rolle spielen kann. Aus dem Thoriumgehalt der verarbeiteten Rückstände im Vergleiche zur Ausbeute an Radium folgt für das Ionium eine obere Grenze der mittleren Lebensdauer von 200.000 bis 250.000 Jahren.

9. Betreffs der Aufbewahrung von Radiumpräparaten wird vor Quarzgefäßen gewarnt.