

# Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

XXXI.

## Zur Frage der Reinheit des internationalen Radiumstandards

von

E. Haschek und O. Hönigsmid.

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. Oktober 1912.)

Bekanntlich hatte es Frau M. Curie im Auftrage des internationalen Kongresses für Radiumforschung in Brüssel 1910 übernommen, aus reinstem Radiumchlorid einen internationalen Radiumstandard herzustellen. Im März dieses Jahres wurde in Paris durch die internationale Radiumstandardkommission eine Vergleichung dieses inzwischen fertiggestellten Curie'schen Standards mit den Wiener Standardpräparaten vorgenommen, die von dem einen von uns aus dem zur Atomgewichtsbestimmung des Radiums benutzten Radiumchlorid hergestellt worden waren. Die aktinometrische Vergleichung der beiden ganz unabhängig voneinander dargestellten Standardpräparate ergab deren vollkommene Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit der angewandten Methoden, die mit 3 pro Mille angenommen wird.

Auf Grund des Ergebnisses der aktinometrischen Vergleichung wäre anzunehmen, daß die beiden Präparate, d. h. der Curie'sche internationale Standard sowie der Wiener Vergleichsstandard den gleichen Reinheitsgrad besitzen. Über die Herstellung des Curie'schen Standardpräparates wurde bisher nichts näheres mitgeteilt, doch ist als sicher zu erwarten, daß Frau M. Curie bei der Reinigung ihres Materials genau so verfuhr,

wie sie es seinerzeit im Jahre 1907<sup>1</sup> gelegentlich ihrer letzten Atomgewichtsbestimmung des Radiums ausführlich beschrieben hat. Dasselbe Reinigungsverfahren, nämlich oft wiederholte Krystallisation des Chlorids aus verdünnter Salzsäure, wurde auch bei der Herstellung der Wiener Standards angewendet, weshalb es nicht zu verwundern wäre, daß man auf beiden Seiten zu Präparaten von gleichem oder nahezu gleichem Reinheitsgrade gelangte.

Frau M. Curie konnte in ihren reinsten Radiumpräparaten, die sie zur Atomgewichtsbestimmung verwendete, Barium auf spektroskopischem Wege nachweisen. Es blieb nun die Frage zu entscheiden, ob auch die Wiener Standards noch Barium in spektroskopisch nachweisbarer Menge enthalten und ob es möglich ist, auf spektroskopischem Wege den Bariumgehalt wenigstens der Größenordnung nach zu bestimmen.

Zur Untersuchung standen uns zur Verfügung das reinste Radiumbromid, das, wie in der Untersuchung (Mitteilungen des Instituts für Radiumforschung, Nr. XXIX<sup>2</sup>) näher ausgeführt wird, bereits 25mal krystallisiert worden war und das bei der Analyse für das Atomgewicht des Radiums den Wert  $Ra = 225,97$  ergab, weiters die letzte Mutterlauge von diesem Bromid, in welcher sich alle Verunreinigungen des Ausgangsmaterials — dieses war das zu der früheren Atomgewichtsbestimmung und zur Herstellung der Standards verwendete Radiumchlorid — angesammelt haben mußten.

Zur Ausführung der Prüfung auf Barium wurde eine Reihe von spektroskopischen Aufnahmen gemacht.

Das Spektrum wurde mit einem großen Rowland'schen Gitter mit 15 Fuß Krümmungsradius und 20000 Linien pro Zoll, 72000 auf der geteilten Fläche, aufgenommen. Eingestellt war etwa auf die Wellenlänge 4500 AE., so daß die Ba-Linie 4554 in die Plattenmitte fiel. Die Expositionszeit betrug 5 Minuten, gegen die normale von 3 Minuten, die in der fraglichen Gegend reichlich genügt, um durchexponierte Aufnahmen zu erzielen. Die Folge dieser langen Expositionszeit war, daß der Platten-

<sup>1</sup> M. Curie, *Le Radium*, 4, 349 (1907).

<sup>2</sup> Diese Sitzber., 121 (1912).

grund zwischen den Linien bereits Lichtwirkung zeigte, so daß jedenfalls keine merkbare Linie unterexponiert geblieben sein kann. Als Lichtquelle diente der Funken eines Hochspannungstransformators auf 10.000 Volt mit einer Leistung von 2500 Watt.

Da das Barium zu den meist verbreiteten Körpern gehört und in spektroskopischen Mengen fast immer nachweisbar ist, war die erste Schwierigkeit, die zu überwinden war, die, eine Ba-freie Elektrode zu finden. Es gelang dies durch Benützung einer Stange elektrolytischen Kupfers, das sich als vollkommen Ba-frei erwies. Die Stange war etwa 7 mm dick, wurde in zirka 2 bis 3 cm lange Stücke zerschnitten, auf der Drehbank an einem Ende glatt abgedreht und dann mit Rillen versehen, um ein sicheres Haften der aufgetragenen Lösung zu gewährleisten.

Für die erste Aufnahme diente das reinste uns zur Verfügung stehende Radiumbromid. Es lag damals in Form von Radiumnitrat vor und davon wurde eine Lösung verwendet, die in 1 cm<sup>3</sup> 8·0 mg Ra(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder 5·3 mg Ra-Metall enthielt. Mittels einer Quarz-Tropfpipette, die pro Kubikzentimeter 40 Tropfen gab, wurde ein Tropfen der Lösung, mithin zirka 0·15 mg Ra met. auf die durch den elektrischen Funken angewärmte Kupferelektrode aufgetragen.

In der photographischen Aufnahme dieses Spektrums konnte keine Spur der Ba-Linie 4554, 24 entdeckt werden. Das Präparat war demnach unbedingt spektroskopisch Ba-frei.

Da nun geringe Mengen von Barium das Atomgewicht des Radiums schon stark beeinflussen — es bewirkt ja die Beimengung von 0·1% Ba bereits eine Erniedrigung des Atomgewichtes des Ra um eine Einheit der ersten Dezimale — so war es wichtig, festzustellen, in welcher Verdünnung Barium unter unseren Versuchsbedingungen noch mit Sicherheit nachgewiesen werden kann. Zu diesem Zwecke wurde eine Bariumchloridlösung hergestellt, deren Ba-Gehalt 0·1% des Radiumgehaltes der von uns zur ersten Aufnahme verwendeten Ra-Lösung betrug; sie enthielt demnach in 1 cm<sup>3</sup> 0·008 mg BaCl<sub>2</sub> oder 0·0053 mg Ba met. Ein Tropfen dieser Lösung,

enthaltend zirka  $0\cdot00015$  mg Ba met., wurde in der oben beschriebenen Weise auf eine frische Elektrode aufgetragen und das Spektrum aufgenommen. Erwähnt sei noch, daß zum Vergleich auf derselben Platte das Spektrum der reinen Kupferelektrode und das Bogenspektrum des Eisens aufgenommen wurden, was natürlich auch schon bei dem ersten Versuche mit reinem Radiumsalz geschah. Auf der entwickelten Platte war schon mit freiem Auge die Ba-Linie 4554, 24 wenn auch schwach so doch deutlich wahrnehmbar, noch deutlicher trat sie bei vergrößerter Projektion hervor, während sie im Spektrum der reinen Cu-Elektrode vollständig fehlte.

Aus diesem Versuche ergibt sich, daß der Bariumgehalt des untersuchten Radiumpräparates jedenfalls weniger als  $0\cdot1\%$  betragen muß, da sonst in der Aufnahme des Radiumspektrums auch die Ba-Linie erscheinen müßte, denn es liegt absolut kein Grund zu der Annahme vor, daß die Bariumlinie durch das vorherrschende Radiumspektrum verdeckt werden könnte. Bei Metallen sind unseres Wissens bisher solche Auslöschungen des Spektrums durch ein anderes nicht beobachtet worden.

Da es sich bei der Reinigung des Radiummaterials um eine fraktionierte Krystallisation handelt, durch die nur allmählich eine Entfernung des Bariums bewirkt wird, so ist anzunehmen, daß es erst nach einer unendlichen Zahl von Krystallisationen gelingen würde, den Bariumgehalt auf Null herabzudrücken. Enthielt daher das für die Herstellung der Standards und die erste Atomgewichtsbestimmung verwendete Chlorid noch etwas Barium, so war zu erwarten, daß sich dasselbe in den letzten Mutterlaugen des Bromids nach 25maliger Krystallisation desselben in spektroskopisch nachweisbarer Menge angesammelt hat. Wir untersuchten deshalb diese Mutterlauge, die etwa 75 mg Radiumbromid enthielt, in gleicher Weise wie das reine Präparat.

Von einer Lösung, die in  $1\text{ cm}^3$  16 mg  $\text{RaBr}_2$  enthielt, wurde ein Tropfen, somit 0·4 mg  $\text{RaBr}_2$ , respektive 0·23 mg Ra met. auf die Cu-Elektrode gebracht und die photographische Platte wieder 5 Minuten exponiert. In der vergrößerten Pro-

jektion der Aufnahme war die Ba-Linie 4554, 24 deutlich zu erkennen. Diese letzte Mutterlauge des Bromids enthielt demnach Barium in spektroskopisch nachweisbarer Menge.

Es handelte sich nun darum, eine quantitative Schätzung des Gehaltes an Barium zu gewinnen. Dies schien nach folgender Überlegung möglich. Da es sich nur um kleine Mengen handeln konnte, um Mengen von der Größenordnung von  $0.1\%$  Ba, so mußte die Verstärkung, welche die Bariumlinie durch absichtliche Beimengung einer bekannten Bariummenge erfährt, proportional dieser Bariummenge sein. Es wurde deshalb eine weitere Aufnahme gemacht, bei der dem Radium auf der Elektrode  $0.1\%$  Barium zugesetzt wurde. Die Ba-Linie 4554, 24 kam naturgemäß viel kräftiger heraus. Da auf dieser Aufnahme ebenso wie auf der früher erwähnten natürlich auch die Radiumlinien vorhanden waren, so war es möglich, nach der schwachen Ra-Linie 4533 die relativen Intensitäten der Ba-Linie auf den beiden Platten zu bestimmen. Es wäre natürlich nicht möglich, ohne konstante Vergleichslinie dieses Verhältnis zu finden, da die Intensität der Linien auf der Platte von so vielen Zufälligkeiten bestimmt wird, daß bloß das Konstanthalten der Expositionszeit für die Erreichung der Gleichartigkeit der Aufnahmen weitaus nicht genügt. Da sich durch die Zufügung von  $0.1\%$  Ba die Intensität der Radiumlinien nur unmerklich ändern kann, darf man offenbar die Linie 4533, deren Stärke noch gut vergleichbar ist mit jener der Ba-Linie unserer Aufnahmen, zum Vergleiche heranziehen. Es ergab sich so, daß im zweiten Falle die Intensität der Ba-Linie viermal so stark war als im ersten, daß also auch die Bariummenge durch die Beimengung von  $0.1\%$  Ba auf etwa das Vierfache gestiegen war. Das heißt aber, daß der Bariumgehalt der Mutterlauge nur  $0.03\%$  betrug. Da nun weiter die Mutterlauge (zirka  $75\text{ mg RaBr}_2$ ) nur etwa ein Fünfzehntel des ganzen, seinerzeit zur Herstellung der Standards und zur Atomgewichtsbestimmung verwendeten Radiumchlorids ausmacht, und in ihr mindestens die Hälfte des gesamten ursprünglich vorhanden gewesenen Bariums konzentriert ist, so sieht man, daß der Bariumgehalt der Standardpräparate nicht mehr als  $0.004\%$  betragen haben kann. Dieser Bariumgehalt

läßt sich auf aktinometrischem Wege überhaupt nicht feststellen und würde auch das Atomgewicht nur um vier Einheiten der dritten Dezimale erniedrigt haben. Um so sicherer erscheint der durch Analyse des Radiumbromids ermittelte Wert  $Ra = 225 \cdot 97$ , da dieses nach den Ergebnissen der spektroskopischen Untersuchung nicht mehr als  $0 \cdot 002\%$  Ba enthalten haben kann.

### Zusammenfassung der Resultate.

Als wichtigste Ergebnisse vorliegender Untersuchung sind die folgenden anzuführen.

1. Der Bariumgehalt des von Hönigschmid zur Atomgewichtsbestimmung des Radiums ( $Ra = 225, 95$ ) verwendeten Radiumchlorids und somit auch der Wiener Radiummetalls kann nicht mehr als  $0 \cdot 004\%$  betragen. Nach der Analogie der Darstellungsweise ist ein ähnlicher Reinheitsgrad auch für das internationale Radiumstandardpräparat in Paris zu vermuten. Tatsächlich hat auch Frau M. Curie<sup>1</sup> schon gelegentlich ihrer letzten Atomgewichtsbestimmung des Radiums ihrer Ansicht Ausdruck verliehen, daß auf Grund der spektroskopischen Untersuchung ihre reinsten Radiumpräparate sicherlich nicht mehr als  $0 \cdot 06\%$   $BaCl_2$  enthalten können.

2. Das von Hönigschmid zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung analysierte Radiumbromid kann nicht mehr als  $0 \cdot 002\%$  Barium enthalten.

Da die besten heute zu Gehaltsbestimmungen von Radiumpräparaten gebräuchlichen aktinometrischen Methoden nur eine Meßgenauigkeit von 2 bis 3 pro Mille garantieren, so läßt sich mit ihrer Hilfe ein Bariumgehalt der Radiumstandards von  $0 \cdot 004\%$  überhaupt nicht nachweisen, denn hiezu wäre eine zirka 100mal größere Empfindlichkeit der Meßmethode notwendig. Deshalb dürfen auch die Standardpräparate, da ihr geringer Bariumgehalt keine der Messungen, zu denen sie bestimmt sind, zu beeinflussen vermag, als rein angesehen werden. Für den Fall, daß durch Verfeinerung der Methoden

---

<sup>1</sup> M. Curie, *Le Radium*, 4, 351 (1907).

die gewünschte Meßgenauigkeit erreicht würde, wäre für den Bariumgehalt eine Korrektur anzubringen.

Auch das mit Hilfe der genannten Präparate ermittelte Atomgewicht des Radiums  $Ra = 225,97$  würde durch den angegebenen Bariumgehalt von  $0,004\%$ , respektive  $0,002\%$  nur um 4, respektive 2 Einheiten der dritten Dezimale beeinflusst. Da jedoch für das Atomgewicht nur eine Genauigkeit von  $\pm 0,012$  in Anspruch genommen wird, so spielt auch hier der geringe Gehalt an Barium keine Rolle.