

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 83

Über die Verdampfung des Ra C

Von

Stanislaw Loria

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Dezember 1915)

§ 1. Die Ergebnisse der Untersuchung der Verdampfung des Th *B* und Th *C*¹ legten es aus mehreren Gründen nahe, auch die entsprechenden Glieder der Ra-Reihe in derselben Weise systematisch zu prüfen.

In den vorliegenden älteren Angaben bezüglich der Verdampfung des aktiven Niederschlages des Radiums findet man zwar sehr wertvolle Winke zur Frage nach dem Aufbau der Zerfallsreihe hinter der Ra-Emanation (Bronson²), kann aber noch keinen Einblick in die Natur und den Mechanismus dieser allen Anzeichen nach ziemlich verwickelten Erscheinung erlangen.

Nach Duane³ soll die Verflüchtigungstemperatur des Ra *A* niedriger sein als die des Ra *B*. Spätere Versuche von Makower⁴ zeigten dagegen, daß die Entfernung des Ra *A* vom erhitzten Platin zwischen 800 und 900° C. beobachtet wird,

¹ St. Loria, Wiener Berichte, IIa, 124, Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 81 (1915).

² Bronson, Phil. Mag., 11, 143 (1906).

³ Duane, Journ. d. Phys., 4, 605 (1905).

⁴ W. Makower, Le Radium, 6, 50 (1909).

während nach demselben Beobachter das Ra *B* schon bei etwa 710° C. zu verdampfen beginnt.

Curie und Danne¹ zeigten, daß bis zur Temperatur von etwa 630° C. keine Verflüchtigung des Ra *B* noch die des Ra *C* zu merken ist, oberhalb dieser Temperatur aber schon nahezu reines C auf der erhitzten Platinunterlage zurückbleibt.

Makower² überzeugte sich, daß die Verflüchtigung des Ra *C* von der Natur der Unterlage stark abhängig ist; während es nämlich vom Pt und Ni etwa zwischen 700 und 800° C. zu verdampfen beginnt und bei etwa 1200° C. vollständig verflüchtigt wird, bleibt es am Quarz auch noch bei 1320° C. teilweise haften. Makower hat auch schon die Verflüchtigung des Ra *C* bei verschiedenen Temperaturen gemessen und das Resultat dieser Bestimmungen läßt sich in folgender Tabelle übersichtlich zusammenfassen:

Verdampfung des Ra *C* in Luft (nach Makower).

Temperatur <i>t</i>	Prozent des verflüchtigten Produktes (Ra <i>C</i>)		
	vom Pt	vom Ni	vom Quarz
750° C.	10	—	—
760	—	4	—
900	—	—	17
980	44	29	—
1090	68	—	—
1100	—	75	—
1130	—	—	60
1140	81	—	—
1200	96	99	—
1250	—	—	73
1320	—	—	85

Daß die Verflüchtigungstemperatur des aktiven Niederschlages von der Gasatmosphäre, in welcher die Verdampfung

¹ Curie und Danne, C. R., 138, 748 (1904).

² W. Makower, l. c.

vorgenommen wird, abhängig ist, zeigen die Versuche von H. Schrader¹ und von A. S. Russell.² Die von ihnen beobachteten Erscheinungen weisen auf die Existenz chemischer Verbindungen kurzlebiger radioaktiver Produkte hin. Auch die von L. Meitner,³ Marsden und Wilson⁴ und P. Beer und K. Fajans⁵ beobachtete leichtere Verflüchtigung des Th C-Chlorids spricht für die Existenz und die Bedeutung solcher chemischer Reaktionen und nötigt zur Vorsicht bei der Interpretation der Verdampfungsexperimente.

Das Problem der Verdampfung aktiver Niederschläge bot demnach ursprünglich nur praktisches Interesse als Methode zur Isolierung und Identifizierung, respektive Einreihung einzelner Übergangsprodukte im Umwandlungsschema. Die Resultate solcher Untersuchungen können und müssen auch zur Entscheidung der strittigen Fragen nach der Verzweigungsstelle der B-, respektive C-Produkte herangezogen werden.⁶

Für praktisch-analytische Zwecke ist die Sublimationsmethode von Ramsauer⁷ verwendet und vervollkommen worden.

§ 2. Theoretisches Interesse gewinnt die Erscheinung der Verflüchtigung aktiver Niederschläge im Anschluß an die Folgerungen der sogenannten Isotopentheorie.⁸ Angeregt durch die Tatsache faktischer Untrennbarkeit einiger radioaktiven Produkte von gewissen nichtaktiven Elementen, basiert auf die bekannten, von Russell, Soddy, Hevesy und Fajans formulierten Verschiebungsgesetze, führt bekanntlich diese

¹ H. Schrader, *Phil. Mag.*, 24, 125 (1912).

² A. S. Russell, *Proc. Roy. Soc. A.*, 86, 240 (1912); *Phil. Mag.*, 24, 134 (1912).

³ L. Meitner, *Phys. Zeitschr.*, 13, 623 (1912).

⁴ E. Marsden and R. H. Wilson, *Phil. Mag.*, 26, 354 (1913).

⁵ P. Beer und K. Fajans, *Phys. Zeitschr.*, 14, 947 (1913).

⁶ Vgl. die demnächst erscheinende Notiz »Über die Verzweigungsstelle der Th-Reihe«, *Phys. Zeitschr.*, 17, 6 (1916).

⁷ A. Becker—C. Ramsauer, Über radioaktive Meßmethoden und Einheiten. Heidelberg 1914. — *Le Radium*, 11, 100 (1914).

⁸ Vgl. den zusammenfassenden Bericht von K. Fajans, *Phys. Zeitschr.*, 16, 456 (1915). Dasselbst ausführliches Literaturverzeichnis.

Theorie u. a. zu der Folgerung, daß sowohl die Emanationen des Ra, Th und Ac, wie auch ihre Umwandlungsprodukte (Ra A, Th A, Ac A; Ra B, Th B, Ac B; Ra C, Th C, Ac C) als Isotope der O., respektive der VI., IV. und V. Gruppe des periodischen Systems angesehen werden sollen.

Die Auffindung möglichst vieler Belege für die Richtigkeit der Folgerungen der Isotopentheorie bildet zurzeit eines der Hauptprobleme auf dem Gebiete der physikalischen und chemischen Radiologie. In vielen Fällen ist es gelungen, auf chemischem oder elektrochemischem Wege oder durch Prüfung der theoretisch berechenbaren Atomgewichtsunterschiede der Endprodukte der Umwandlungsreihen direkt für die genannte Theorie sprechende Tatsachen experimentell zu finden. Den Erfahrungen gemäß muß man die Isotope als thermodynamisch verschiedene, chemisch untrennbare, elektrochemisch »vertretbare« (Hevesy und Paneth) Stoffe betrachten.

Bezüglich der Gleichheit ihrer physikalischen Eigenschaften gilt vorderhand als erwiesen,

1. daß die Spektren isotoper Bleisorten im Sichtbaren und Ultravioletten so weitgehende Ähnlichkeit aufweisen, daß die etwa noch bestehenden Unterschiede mit den bis jetzt angewandten Mitteln der Spektralanalyse nicht aufzufinden sind;¹

2. daß die Wellenlängen einiger Linien des γ -Strahlenspektrums² des Ra B mit den in Blei erzeugten, respektive den aus der Moseley'schen Beziehung für Blei berechneten charakteristischen X-Strahlen der L- und K-Serie bis auf einige Prozente übereinstimmen;

3. daß die Magnetisierungszahlen von Ra G-Chlorid und gewöhnlichem Bleichlorid³ innerhalb der erreichbaren Versuchsgenauigkeit nicht zu unterscheiden sind.

¹ F. Exner und E. Haschek, Wiener Berichte II a, 121, 1075 (1912). A. Russel and R. Rossi, Proc. Roy. Soc. 87 A, 478 (1912). O. Hönigschmid und St. Horowitz, Wiener Berichte, IIa, 123, Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 73 (1914).

² E. Rutherford and E. da C. Andrade, Phil. Mag., 27, 854; 28, 263 (1914).

³ St. Meyer, Wiener Berichte, Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 77 (1914). Elster-Geitel-Festschrift, 146 (1915).

In Anbetracht der Schwierigkeit und Unsicherheit aller solcher Messungen kann jedoch diesen physikalischen Belegen vorderhand keine direkte Beweiskraft zuerkannt werden. Ihre nicht zu unterschätzende Bedeutung für die Isotopentheorie beruht vielmehr darauf, daß sie ihre Folgerungen gewissermaßen indirekt befürworten, indem sie zeigen, inwiefern auf dem Gebiete physikalischer Erscheinungen die Konsequenzen der Theorie gelten können, ohne auf Widerspruch mit den Tatsachen zu stoßen.

In diesem Sinn ist auch das Ergebnis der Versuche über Kondensation der Th- und Ra-Emanationen in niedriger Temperatur zwecks ihrer eventuellen Trennung zu interpretieren.¹ Von diesem Standpunkt aus wird auch der Vergleich des Verdampfungsvorganges isotoper C-Produkte wünschenswert sein und führt — wie ich zeigen werde — zu anregenden Ergebnissen.

§ 3. Die von mir festgestellten Eigentümlichkeiten im Verlauf der Verdampfungskurve des Th C boten gerade für einen solchen Vergleich wertvolle Anknüpfungspunkte:

A. Die Verdampfung des Th C beginnt erst bei etwa 720° C. und ist nicht an eine bestimmte Temperatur gebunden. Der bei verschiedenen Temperaturen während derselben Zeit vom Platin in Luft verflüchtigte Prozentsatz des Th C wächst im allgemeinen mit steigender Temperatur. Die »Verflüchtigungskurve« schlängelt sich jedoch in zwei deutlich trennbaren, der Form nach ähnlichen Ästen im Temperaturintervall 700 bis 1200° C. langsam empor. Der Punkt, an dem die Kurve aufwärts umbiegt, läßt sich im Diagramm (Prozent der verflüchtigten Substanz — Temperatur) durch die Koordinaten (35, 920) fixieren.

B. Das elektrolytisch abgeschiedene Th C löst sich vom erhitzten Platinblech viel schwieriger los. Die Verdampfung beginnt erst bei etwa 900°. Der Verlauf der Verdampfungskurve ist übrigens dem oben geschilderten ganz ähnlich. Die

¹ St. Loria, Wiener Berichte, IIa, 124. Sitzung vom 1. Juli 1915. — A. Fleck, Phil. Mag., 39 (9), 321 (1915).

Koordinaten des Punktes, in dem die Kurve umbiegt, sind (40, 1050).

An diesen Merkmalen des Verlaufes der Verflüchtigungskurven des Th C soll das Verhalten des mit ihm isotopen Ra C geprüft werden.

§ 4. Die Anordnung war im Prinzip der früher verwendeten ganz ähnlich. Es hat sich während der Versuche gezeigt, daß, wenn das Heizrohr breit genug und das Platinblech klein ist, die Kühlvorrichtung keinen wesentlichen Vorteil bietet; es muß nur dafür gesorgt werden, daß das aus dem Ofen zu entfernende Stück Blech bei dieser Manipulation mit den Wänden im oberen (kühleren) Teil des Rohres nicht in Berührung kommt. Bei dem schnell absterbenden Ra B + Ra C konnte diese Erfahrung in willkommener Weise ausgenützt werden. Es wurde also zuerst der Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und erst dann das untersuchte Pt-Blech mit Hilfe eines Pt-Spatens auf langem Quarzstiel hineingebracht. Die Erhitzung dauerte 5 Minuten und erfolgte in praktisch konstanter Temperatur. Das Blech wurde immer vor der Aktivierung ausgeglüht und erst $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde nach der Entfernung aus dem Emanationsgefäß untersucht.

§ 5. Vor der Erhitzung fiel die α -Strahlenaktivität mit der Periode von Ra B (26·7 Minuten) ab; nach der Erhitzung war der Effekt im allgemeinen kleiner und der Abfall etwas steiler. Das stimmt mit dem Verhalten des Th B + Th C vollkommen überein und zeigt, daß auch im Falle des Radiums bei derselben Temperatur mehr B als C von der Platte entfernt wird. Während es jedoch beim Th möglich war, aus dem Abfall der α -Aktivität sowohl den Prozentsatz des verflüchtigten C, wie auch den des B einzeln zu berechnen, ist es hier wegen der kleinen Differenz der Halbierungszeiten (Ra B . . . 26·7 Minuten; Ra C . . . 19·6 Minuten) nicht mehr möglich, den Verlauf der Ra B-Kurve mit zu verfolgen. Es konnte nur festgestellt werden, daß bei 720° C. und noch bei 765° C. weder Ra B noch Ra C verflüchtigt wird. Die ersten Spuren der Verflüchtigung treten erst bei 770° C. auf.

Die nach der Erhitzung oberhalb 800° C. übrigbleibende Aktivität fiel nahezu exponentiell ab, jedoch mit einer Halbwertszeit, welche kleiner als $26\cdot7$ Minuten und größer als $19\cdot5$ Minuten war. Erst oberhalb 1000° war der Abfall von etwa 20 Minuten Halbwertszeit erreicht; wegen zu kleiner Aktivitäten konnte aber dann der Verlauf der Abklingungskurve nicht mehr weit genug verfolgt werden.

[Bei geeigneter Anordnung (Elektrometer mit variabler Kapazität) wird man den Verlauf der Verflüchtigungskurve des Ra B aus derartigen Messungen indirekt eruieren können. Man muß die Messung mit großen Mengen des Ra B+Ra C im Gleichgewicht beginnen, die Empfindlichkeit des Meßapparates entsprechend regulieren und den Abfall der nach der Erhitzung übrigbleibenden Aktivität so weit verfolgen, daß seine Zerfallskonstante mit genügender Genauigkeit sich bestimmen ließe. Aus dem bekannten Prozentsatz des verflüchtigten Ra C und dieser Konstante wird sich dann der Prozentsatz des verflüchtigten B-Produktes rechnerisch auswerten lassen.]

Über das Verhalten des Ra B kann demnach vorläufig nur folgendes ausgesagt werden:

Das Ra B beginnt bei derselben Temperatur wie das Ra C zu verdampfen. Im Temperaturintervall von 770 bis 1100° C. verdampfen bei derselben Temperatur größere Mengen B als C. Vollständige Trennung des B- und C-Produktes durch Sublimation ist aber nicht zu erreichen. In allen diesen Merkmalen stimmt demnach das Verhalten des Ra B mit dem des Th B überein.

§ 6. Die Verdampfung des Ra C hängt von den Versuchsbedingungen ab:

A. Auf der Platte ist Ra B+Ra C im Gleichgewicht.

Die Verdampfung beginnt bei etwa 770° C. Bei 800° C. bleibt noch etwa 80% auf der Platte haften; bei 900° C. wird 30% , bei 1000° C. 70% , bei 1150° C. 95% von der Platte entfernt (Fig. 1).

Die Verdampfungskurve setzt sich demnach aus zwei Ästen ähnlicher Form zusammen; der Punkt, an

dem die Kurve aufwärts umbiegt, ist in dem Diagramm durch die Koordinaten (35, 940) gegeben. Die von Makower angegebenen Punkte fallen zwar nicht auf dieselbe Kurve, lassen aber einen ähnlichen Gang erkennen.

Die auffallende Ähnlichkeit des Verlaufes der Verflüchtigungskurve des Ra C mit der des Th C tritt besonders überzeugend zutage, wenn man beide gleichzeitig in derselben Skala zeichnet (Fig. 2, A). Auf der Zeichnung sind die auf

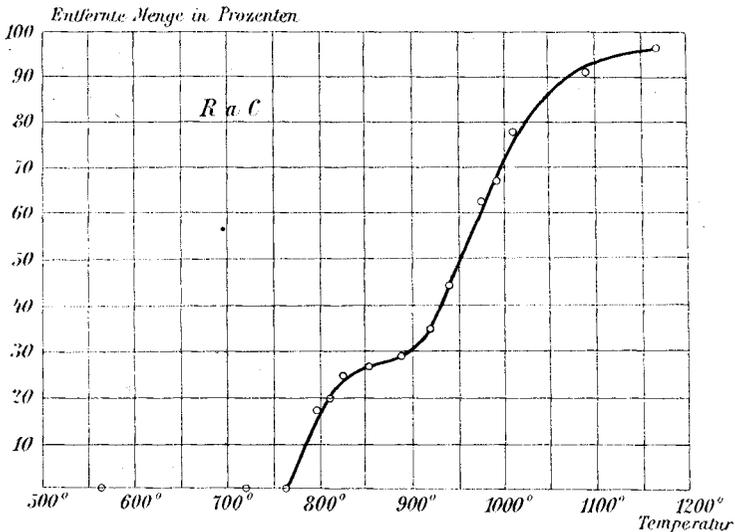


Fig. 1.

das Th C sich beziehenden Punkte mit \times , die dem Ra C zukommenden mit \circ angedeutet worden. Abgesehen von der kleinen Differenz zwischen 700 und 800° — auf deren Deutung ich vor Abschluß weiterer Versuche nicht eingehen will — fallen beide Kurven zum großen Teil zusammen.

Besonders erwähnenswert ist dabei das Zusammenfallen der charakteristischen Biegung beider Kurven. Im Falle des Th C habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß der Knick der Verflüchtigungskurve auf Bildung eines instabilen Oxyds zurückzuführen ist. Die Analogie mit dem Oxyd des Bi (isotop mit Th C), Bi_2O_3 , berechtigte zu dieser Annahme. Läßt man

aber diese Erklärungsmöglichkeit zu, so sollte man weiterhin erwarten, daß die Ra C-Kurve an derselben Stelle umbiegen wird. Diese Erwartung wird jetzt in der Tat durch die Erfahrung voll und ganz bestätigt.

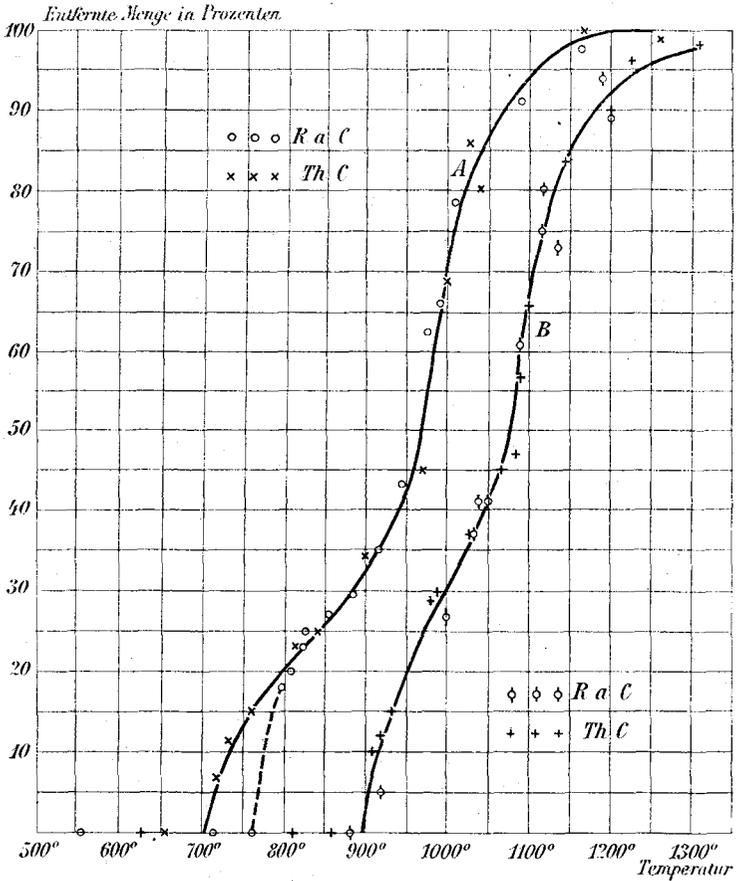


Fig. 2.

Barratt und Wood¹ haben aus der geknickten Form der Verdampfungskurve des Th C den Schluß gezogen, daß das Umwandlungsschema der Th-Reihe anders gedacht werden müsse, als es bis jetzt angenommen war. In meiner früheren

¹ T. Barratt und A. B. Wood, Proc. Phys. Soc. London, April 21 (1914).

Abhandlung habe ich gegen diesen Schluß Bedenken geäußert. Die jetzt erwiesene Identität der Th C- und Ra C-Kurven erlaubt das von Barratt und Wood nahegelegte Zerfallsschema als irrig abzulehnen. Diese Frage soll an anderem Orte näher untersucht werden.¹

B. Auf der Platte ist Ra C elektrolytisch abgeschieden worden.

Nach den Angaben von Godlewski² wird aus einer 0·1normalen HCl-Lösung des aktiven Niederschlages durch Elektrolyse auf der Kathode nur Ra A und Ra C abgeschieden. In meinen Versuchen war das Ra A noch vor der Auflösung des Niederschlages abgestorben; auf der Kathode war demnach nur reines Ra C zu erwarten.

Die Elektroden waren 0·5 cm breit und 1 cm lang. Sie wurden vor jedem Versuch sorgfältig ausgeglüht. Der verwendete Strom war etwa 2 bis $3 \cdot 10^{-6}$ Ampere.

Die Resultate der Messungen sind auf Fig. 2, B, als ϕ aufgetragen worden. Die + beziehen sich wieder auf das Th C.

Es folgt:

1. Die für Th C festgestellte Verschiedenheit zwischen der Verflüchtigung des gewöhnlich (durch Zerfall) erzeugten und des elektrolytisch abgeschiedenen Produktes kommt auch beim Ra C deutlich zum Vorschein.

2. Alle für Ra C gefundenen Punkte liegen innerhalb der erreichbaren Versuchsgenauigkeit auf der für das elektrolytisch abgeschiedene Th C geltenden Kurve.

§ 7. Eine interessante Bestätigung dieses Ergebnisses lieferten einige Messungen mit anfangs unwillkürlich, später absichtlich gemischten Präparaten. Nach Godlewski kann man durch geeignete Wahl der Konzentration neben dem Ra C auch Ra B kathodisch abscheiden. Die Abklingungskurve

¹ Vgl. St. Loria, Phys. Zeitschr., 17, 6 (1916).

² T. Godlewski, Bull. int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie séance 2 juin 1913. Le Radium 10, 250 (1913).

eines solchen Mischpräparates bleibt noch wegen der kleinen Differenz der Zerfallskonstanten beider Komponenten nahezu exponentiell, mit einer Halbierungszeit, welche je nach dem Mengenverhältnis der Komponenten zwischen 26·7 und 19·5 variiert. Es ist von vornherein zu erwarten, daß bei Verdampfung eines solchen gemischten Präparates scheinbar größere Werte für den Prozentsatz des verflüchtigten Ra C sich ergeben müssen. Setzen wir nämlich voraus, daß auf der Platte neben dem elektrolytisch abgeschiedenen Ra C sich auch von Anfang an eine Menge Ra B befindet. Die Hälfte dieser B-Atome zerfällt während des Versuches noch vor der Erhitzung. Nach einer halben Stunde, noch ehe man das Platinblech in den Ofen bringt, hat man schon auf der Platte neben dem elektrolytisch abgeschiedenen Ra C auch gewöhnlich erzeugtes Ra C; dieses wird bekannterweise leichter verflüchtigt. Man muß demnach aus diesem Versuche Punkte erwarten, die etwas höher, oberhalb der Kurve B (Fig. 2, B) zu liegen kommen. Die Abweichung wird am deutlichsten zwischen 950 und 1050° C. hervortreten müssen.

In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse einiger Experimente dieser Art zusammengestellt.

Halbierungszeit	Temperatur	Prozent des verflüchtigten Produktes
23·7	955	30%
22·3	1000	47
26·3	1025	44
23·1	1035	63
24·0	1065	65

Alle diese Punkte liegen in der Tat oberhalb der Kurve, welche mit reinem Ra C erhalten wurde; sie reichen jedoch an die dem Ra B+Ra C im Gleichgewicht entsprechenden Kurve nicht heran.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der früher beschriebenen (Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, Nr. 81) Anordnung wurde die Verdampfung des Ra C von Platin in Luft untersucht.

1. Die Verflüchtigung des $RaB + RaC$ im Gleichgewicht beginnt bei $770^{\circ} C$. Bei $800^{\circ} C$. bleibt noch etwa 80% RaC auf der Platte haften; bei $900^{\circ} C$. wird 30% , bei $1000^{\circ} C$. 70% , bei $1150^{\circ} C$. 95% RaC von der Platte entfernt. Die »Verdampfungskurve« des RaC fällt mit der des ThC innerhalb der erreichbaren Versuchsgenauigkeit zusammen. Insbesondere weist auch die RaC -Kurve an derselben Stelle die bei ThC vorgefundene charakteristische Biegung auf.

2. Die für ThC festgestellte Verschiedenheit zwischen der Verflüchtigung des gewöhnlich (durch Zerfall von ThB) erzeugten und des elektrolytisch abgeschiedenen Produktes kommt auch beim RaC deutlich zum Vorschein. Die entsprechenden Kurven für beide Isotope sind auch in diesem Falle wieder (innerhalb der Versuchsgenauigkeit) identisch. Dieses Resultat wurde durch Versuche mit gemischtem Präparat RaC (direkt aus RaB) + RaC (elektrolytisch) kontrolliert und bestätigt.
