Ueber das Verhältnis von Actinium zu Radium in Uranerzen.

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule

in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Ernst Kessler, aus Buch bei Märwil, Thurgau



Referent: Herr Prof. Dr. A. Piccard. Korreterent: Herr Prof. Dr. P. Debye.

294

Paul Haupt Akademische Buchhandlung vorm. Max Drechsel BERN 1923.

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern

Leer - Vide - Empty

And the second second second second

١

Inhaltsverzeichnis.

Еi	n l	leit	s tung	eite 7
I.	М	e t h	1 o d e.	
	§	1.	Prinzip der Methode	10
	§	2.	Der Apparat	11
	ŝ	3.	Die Lösung	12
	š	4.	Messung der Ra Em	21
	§	5.	Messung der Ac Em	22
	§	6.	Resultate	25
II.	M	etł	h o d e.	
	8	1	Prinzip der Messung	26
	3		Timesp der intessung i til til til til til til til til til t	
	ş	2.	Ueber das Nachbildungsgesetz des aktiven Niederschlages der Ra Em	28
	s S S	2. 3.	Ueber das Nachbildungsgesetz des aktiven Niederschlages der Ra Em Der Messapparat	28 30
	n an an an	2. 3. 4.	Ueber das Nachbildungsgesetz des aktiven Niederschlages der Ra Em Der Messapparat	28 30 30
	n on on on on	2. 3. 4. 5.	Ueber das Nachbildungsgesetz des aktiven Niederschlages der Ra Em Der Messapparat Die Einheit der Ionisationsstärke Die Lösung	28 30 30 30
	n an an an an an	2. 3. 4. 5. 6.	Ueber das Nachbildungsgesetz des aktiven Niederschlages der Ra Em Der Messapparat Die Einheit der Ionisationsstärke Die Lösung Herstellung der Präparate	28 30 30 30 30 31
	n an an an an an an	2. 3. 4. 5. 6. 7.	Ueber das Nachbildungsgesetz des aktiven Niederschlages der Ra Em Der Messapparat Die Einheit der Ionisationsstärke Die Lösung Herstellung der Präparate Auswertung der Beobachtungen	28 30 30 30 31 34
	n an an an an an an	2. 3. 4. 5. 6. 7. 8.	Ueber das Nachbildungsgesetz des aktiven Niederschlages der Ra Em Der Messapparat Die Einheit der Ionisationsstärke Die Lösung Herstellung der Präparate Auswertung der Beobachtungen Versuchsergebnisse	28 30 30 30 31 34 35
	n an an an an an an an	2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9.	Ueber das Nachbildungsgesetz des aktiven Niederschlages der Ra Em Der Messapparat Die Einheit der Ionisationsstärke Die Lösung Herstellung der Präparate Auswertung der Beobachtungen Versuchsergebnisse Die Randkorrektur	28 30 30 30 31 34 35 37
	n con con con con con con con con	2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10.	Ueber das Nachbildungsgesetz des aktiven Niederschlages der Ra Em Der Messapparat Die Einheit der Ionisationsstärke Die Lösung Herstellung der Präparate Auswertung der Beobachtungen Versuchsergebnisse Die Randkorrektur Kontrollversuche	28 30 30 31 34 35 37 39

Leer - Vide - Empty

Einleitung.

Allen Uranerzen der Erde finden sich auch die Vertreter der Actiniumreihe beigemischt, und es gilt heute als sichergestellt, dass der Gehalt an Actinium demjenigen an Uran proportional ist. Hierauf gestützt, schliesst man fast allgemein auf einen genetischen Zusammenhang der Uran-Radiumreihe und der Actiniumreihe von der Art, dass entweder nur das UI oder aber die ersten Glieder der Uranreihe bis und mit dem UII beiden Reihen gemeinsam sind. Dieser Ansicht gegenüber steht die Auffassung von A. Piccard¹), der die Konstanz des Verhältnisses Ac-Gehalt zu U-Gehalt nicht als Beweis für den genetischen Zusammenhang der beiden Reihen anerkennt.

Besteht in Wirklichkeit der genetische Zusammenhang, so treten die Atome der letzten gemeinsamen Muttersubstanz zu einem gewissen Prozentsatz den "Weg" in die Ac-Reihe an, während die übrigen in der Ra-Reihe verbleiben. Nur in diesem Falle hat es einen Sinn, von einem Verzweigungsverhältnis v der Uranreihe bezw. einem Abzweigungsverhältnis w des Ac von der Uran-Radiumreihe zu sprechen. Bezeichnen wir in einer bestimmten Erzmenge die Zahl der Atome irgend eines Vertreters der Ac-Reihe mit A und dessen Zerfallskonstante mit λ_A , die entsprechenden Zahlen irgend eines Vertreters der Ra-Reihe mit R und λ_R , so sind aus Gründen des radioaktiven Gleichgewichtes v und w definiert wie folgt:

$$v = \frac{\lambda_{\mathbf{A}} \cdot A}{\lambda_{\mathbf{R}} \cdot R}, \quad w = \frac{\lambda_{\mathbf{A}} \cdot A}{\lambda_{\mathbf{A}} \cdot A + \lambda_{\mathbf{R}} \cdot R} \cdot$$

Da der eigentliche Beweis für den genetischen Zusammenhang beider Reihen noch nicht geliefert wurde, ist in vorliegender Arbeit nur die Rede von dem Verhältnis von Actinium zu Radium, das identisch ist mit dem oben definierten Verzweigungsverhältnis v.

Der Zweck dieser Arbeit war die Ermittlung des Verhältnisses v.

1) A. Piccard, Arch. de Genève 44, p. 161, 1917.

Es liegen über die Materie bereits eine Anzahl Arbeiten vor: Die Ansicht von der Konstanz des Verhältnisses ist bereits 1908 von Boltwood¹) ausgesprochen worden. Aus seinen Messungen berechnet Rutherford²) den Wert zu 8 %.

St. Meyer u. V. Hess³) fanden die Konstanz des Verhältnisses innerhalb der Messgenauigkeit für fünf Erze verschiedener Herkunft und verschiedenen Th-Gehaltes bestätigt. Sie benützten den aktiven Niederschlag der aus den Erzlösungen unter gleichen Verhältnissen ausgequirlten Ac Em als relative Masse des Ac-Gehaltes. Den Wert des Verhältnisses bestimmten sie nicht.

Gerhard Kirsch⁴) hat unter Benützung desselben Versuchsmaterials an Hand der UX_1 - und UY-Produktion das Verhältnis in gleicher Weise als konstant befunden. Er kommt zu der nicht einwandfrei begründeten Annahme, dass der UY- β -Strahl etwa doppelt soviel Ionen erzeugt wie der UX_1 - β -Strahl und berechnet dementsprechend aus seinen Messungen den Wert des Verhältnisses zu 4,2 %.

St. Meyer 5) fand durch α -Messungen an Pa und an Erz bei Verwendung dicker Schichten 4,1 %.

Hahn u. Meitner⁶) fanden ebenfalls durch Messungen der α -Aktivitäten von Pa und Ra ein Verhältnis von 3 %. Diese Bestimmung darf bis heute wohl als die zuverlässigste betrachtet werden.

Piccard u. Stahel⁷) geben als Verhältnis der Ionisationsströme von UY zu UX₁ mit grosser Bestimmtheit den Wert 6,9 zu 100 an, heben aber gleichzeitig hervor, dass dieser Wert deshalb nicht als das fragliche Verhältnis angesprochen werden könne, weil die etwas härteren β -Strahlen des UY mehr ionisieren als diejenigen des UX₁, dass 6,9:100 somit zu hoch sei.

Für jeden a-Strahl lässt sich die Zahl der erzeugten Ionenpaare, der Ionisierungskoeffizient, wie wir diese Zahl im Folgenden kurz benennen wollen, berechnen nach der Formel

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 \mathbf{R}^{-2/3}.$$

²) E. Rutherford, Radioactive substances 1913, 523, vgl. auch Meyer-Schweidler, Radioaktivität, Teubner, Leipzig 1916.

³)	Mitteilungen	aus	dem	Wiener	Ra-Institut	122,	1919.
4)	"	n	n	"	n	127,	1920.

⁵) " " " " 130, 1920.

⁶) Phys. Zeitschrift 20, p. 529, 1919.

7) E. Stahel, Dissertation Zürich, 1922.

¹) B. B. Boltwood, Sill. J. 25, 269, 1908.

Die für alle α -Strahlen universelle Konstante k_0 hat bei 760 mm Barometerstand und 0^o C Temperatur den Wert

$k_0 = 6,76 \cdot 10^4 \text{ cm}^{3/2}$.

Vorbedingung für die Anwendbarkeit dieses Ionisierungskoeffizienten k_0 ist die Verwendung von solchen Ionisationskammern, bei denen die Energie der einseitig ausgesandten Strahlen vollständig für Ionisationsarbeit ausgenützt wird.

Die Vergleichsmessung an Pa und Ra, wie sie Hahn u. Meitner ausführten, machte die Trennung dieser beiden Elemente auf chemischem Wege nötig. Solche chemische Reaktionen verlaufen aber des öfteren nicht quantitativ und bilden dann wesentliche Fehlerquellen.

Für die vorliegende Arbeit ergaben sich somit folgende Andeutungen für den zu beschreitenden Weg:

1. Messung von a-Strahlen.

2. Umgehung von unsicheren chemischen Trennungsmethoden.

I. Methode.

§ I. Prinzip der Methode.

Zur Verhältnisbestimmung ist prinzipiell die Trennung der Ac-Reihe von der Ra-Reihe nötig. Hiefür bieten die Verschiedenheiten in den Lebenszeiten der Ra Em $(T = 3,85^{d})$ und Ac Em $(T = 3,92^{s})$ eine geeignete Handhabe. Die Th Em, die mit ihrer Halbwertszeit $(T = 54,5^{s})$ dazwischen steht, legte es nahe, für die Untersuchung die praktisch Th-freie, unkristallisierte Pechblende von Joachimstal zu wählen.

Die erste angewandte Methode beruhte auf direkten Messungen der Ra Em und der Ac Em. Sie gründete sich auf folgende Ueberlegungen:

In frisch hergestellter Pechblendelösung stehen AcX und Ra im gleichen Verhältnis wie im Erz, weil die Ausbeute von Isotopen für beide gleich gut sein muss. Es gelingt verhältnismässig leicht, die Ra Em einer solchen Lösung zu messen. Die Luft im Emanometer wird einfach im Kreislauf während einiger Zeit durch die Lösung gequirlt. Dabei verteilt sich die Ra Em gleichmässig auf die Luftvolumina von Emanometer, Quirlflasche und Zuleitungswegen. (Das kleine Volumen der Lösung vernachlässigt.)

Die Messung der Ac Em soll mit einer Strömungsmethode ermöglicht werden. Durch die gut ausgequirlte, praktisch von Ra Em freie Lösung wird ein Luftstrom von bestimmter Geschwindigkeit geschickt, durch das Emanometer geleitet und der Ionisationsstrom bestimmt. Je grösser das pro Zeiteinheit durchgeleitete Luftquantum ist, desto mehr Ac Em wird aus der Lösung entfernt werden. Ist das Volumen der Ionisationskammer gross genug, so wird alle in diese gelangte Ac Em auch darin zerfallen. Zudem wird bei wachsender Strömungsgeschwindigkeit die Ac Em im Mittel weniger lang in den Zuleitungen verbleiben. Der beobachtete Ionisationseffekt, in Funktion der Strömungsgeschwindigkeit aufgezeichnet, wird asymptotisch einem Wert zustreben, welcher der gesamten in der Lösung erzeugten Menge Ac Em entspricht. Erwärmung der Lösung macht es wahrscheinlich, dass diese Asymptote bei kleineren Geschwindigkeiten praktisch erreicht wird als bei gewöhnlicher Temperatur; denn erstens ist bei höherer Temperatur die Löslichkeit der Em geringer, zweitens vermag ein bestimmtes Luftquantum vermöge seines durch Wasserdampf vergrösserten Volumens voraussichtlich in kürzerer Zeit dieselbe Menge Ac Em aufzunehmen als bei gewöhnlicher Temperatur.

§ 2. Der Apparat.

1. Das Emanometer. Das von Stahel¹) mit grossem Vorteil angewandte System der Doppelkammer wurde für die Messungen von Emanation ausgebaut. Die beiden Ionisationskammern, Messingzylinder von 17,5 cm Lichtweite und derselben Höhe wurden koaxial übereinander angebracht. Drei Ebonitplatten bildeten Böden und Decken der Kammern, wobei die Deckplatte der unteren zugleich für die obere Kammer den Dienst als Bodenplatte versah. Wesentlich ist beim Doppelkammersystem, dass die eine Elektrode beiden Kammern gemeinsam ist. Sie bildete in diesem Fall in Form eines polierten Messingstabes von 5,5 mm Durchmesser die gemeinsame Achse beider Kammern. Das obere Stabende endete über der obersten Deckplatte in einer Silberspitze. Auf dieser Spitze ruhte bei geerdetem Stab der Erdschlüssel, ein durch einen kleinen Elektromagneten hebbares, dauernd mit dem Elektrometergehäuse verbundenes Silberplättchen. Als geerdet werden in folgendem alle jene Teile bezeichnet, welche das Potential des Elektrometergehäuses be-Das untere Stabende stand mit dem Goldblatträger des sassen. Elektrometers in Verbindung. Von den Ebonitplatten war die Achse je durch Bernsteinpfropfen isoliert. Gegeneinander und gegen aussen waren die Kammern durch Wachs hermetisch gedichtet. Gegenüber der geerdeten Achse, deren Potential mit Null bezeichnet sein soll, besass die untere Kammer + 125 Volt, die obere - 125 Volt. Die Kompensation der natürlichen Ionisation wurde bei dieser symmetrischen Anordnung recht gut erreicht (ca. 99 %). Später wurde allerdings die Kompensation schlechter, was jedoch auf Verseuchungserscheinungen zurückgeführt werden konnte. Die Kompensation liess sich durch ein starkes, y-strahlendes Ra-Präparat beliebig vervoll-

¹) E. Stahel, Dissertation Zürich, 1922.

ständigen. Durch Verschieben dieses Präparates hinter einen Bleiquader in etwa zwei Meter Entfernung von den Kammern liess sich die eine oder die andere der beiden Kammern mehr oder weniger bestrahlen. Jedoch zeigte sich im Verlaufe der Messungen sehr bald, dass es unzweckmässig war, durch zeitraubende, systematische Beobachtungen die Kompensation so weit zu treiben, dass die bleibende Differenz vernachlässigt werden konnte. Fürs erste ändert bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit infolge Druckänderung die natürliche Ionisation ihren Wert in der beschickten Kammer; fürs zweite bewirkt bei längerem Durchleiten von AcEm das Anwachsen des aktiven Niederschlages eine wesentliche Verseuchung, sodass die Kompensation zu oft hätte wiederholt werden müssen. Viel zweckmässiger war es, die Differenz nur roh zu kompensieren, hernach den Rest als Ionisationseffekt zu messen und diesen dem Effekt der zu messenden Emanation sinngemäss ab- oder zuzuzählen. Dieser Resteffekt wird im folgenden schlechthin als "Gang" bezeichnet. Weit unangenehmer als diese natürliche Ionisation war häufiges, ruckweises Gehen des Goldblattes, wodurch ein zuverlässiges Messen des öfteren verunmöglicht wurde. Die Ursache hiefür lag in Störungen von Seiten der benützten Batterie. Scheinbare Ionisierungen in der oberen oder unteren Kammer, die sich immer während der ersten Viertelstunde nach Unterspannungsetzen der Kammern, namentlich aber nach einer Reinigung derselben während mehreren Stunden zeigten, konnten nur zum Teil dadurch behoben werden, dass die Ebonitplatten auf den Innenseiten unter Freilassung der Bernsteinisolatoren mit Staniol beklebt wurden. Die Gasrohransätze für den Ein- und Austritt der Luft waren den Mantelflächen der Kammern so aufgesetzt, dass nach Möglichkeit beim Durchströmen der Luft der ganze Innenraum ausgenützt wurde. Wenn an Stelle der 4,2 Liter wirklichen Volumens nur 3 Liter mehr oder weniger gleichmässig bestrichen wurden, so ergab sich bei den höchst erreichten Geschwindigkeiten von 9 Litern pro Minute doch noch eine Zeit von 20 Sekunden, während welcher das einströmende Luftmolekül in der Kammer verblieb. Allerdings wirkte die Druckverminderung in der Kammer bei Erhöhung der Geschwindigkeit des Luftstromes im Sinne einer Volumenverkleinerung; aber auch bei einer mittleren Verbleibzeit von 14 Sekunden mussten noch 90 % der Ac Em in der Kammer zum Zerfall kommen.

2. Das Elektrometer. Zur Messung der Ionisationsströme diente ein in der Werkstatt des Institutes hergestelltes Goldblatt-





elektrometer. Es war im wesentlichen dem von Hankel im Handbuch für Elektrotechnik, II. Band, 1-3, p. 174 beschriebenen Einfadenelektrometer nachgebildet. Gegenüber anderen, z. B. dem Elster u. Geitelschen Einfadenelektrometer, besitzt dieses den Nachteil, für Konvektionsströme im Innern des Gehäuses sehr empfindlich zu sein. Durch geeigneten, dicken Schutzzylinder aus Torfmull war das Elektrometer jedoch so gut isoliert, dass sich das Heizen der Quirlflasche nahe dabei nur langsam bemerkbar machte.

3. Die Schaltung. Die Spannungen für den Apparat wurden einer Batterie von 250 Volt entnommen. Die Mitte der Batterie, mit Null bezeichnet, stand mit dem Gehäuse des Elektrometers in Verbindung. Der Pol -125 Volt war mit der oberen, der Pol + 125 Volt mit der unteren, der eigentlichen Ionisationskammer, verbunden. Die Kondensatorplatten des Elektrometers waren in Bezug auf das Gehäuse ebenfalls symmetrisch unter Spannung gehalten. Unter sich waren die Platten durch einen grossen Widerstand verbunden, von dessen Mitte die Spannung Null für das Gehäuse abgenommen wurde. Durch Aenderung der Plattenspannung oder Plattendistanz liess sich die Empfindlichkeit ändern. Die Höchstempfindlichkeit betrug 100 Skalenteile pro Volt. Das häufig störende ruckweise Gehen des Goldblattes gebot jedoch, die Empfindlichkeit möglichst klein zu halten. Für die Arbeit genügte durchwegs eine Empfindlichkeit von 16 Teilen pro Volt (Plattendistanz 45 mm, Spannung + 75 Volt). Die Empfindlichkeit liess sich in der Weise bestimmen, dass dem Goldblattsystem (Goldblatt und Achse) vermittelst eines besonderen Akkumulators das Potential +1 Volt gegeben wurde. Der hiedurch bewirkte Ausschlag des Goldblattes wurde direkt als Mass für die Empfindlichkeit betrachtet. Bei stundenlangem Gebrauch wurde letztere des öfteren geprüft, und falls sich Aenderungen zeigten, in Rechnung gezogen (vergl. Fig. 1).

4. Masseinheit der Ionisationsstärke. Die Geschwindigkeit, mit der das Goldblattsystem aufgeladen wird, ist als Ionisationsstrom definiert. Dieser gilt bei einigermassen gut erreichter Sättigung als Mass für die Zahl der in der Ionisationskammer pro Zeiteinheit zerfallenden Atome. Für nicht zu starke Ionisationsströme, wie sie in der vorliegenden Arbeit zur Messung gelangten, kann die Wanderungsgeschwindigkeit des Goldblattes als dem Strome proportional betrachtet werden. Es war deshalb begründet, eine Ionisationsstärke als Einheit zu wählen, bei der unter

14

Voraussetzung einer Empfindlichkeit von 10 Teilen pro Volt das Goldblatt eine Wanderungsgeschwindigkeit von 1 Teil pro Minute besass.

5. Sättigung. Zur Prüfung derselben wurde in zwei Fällen bei langsam sich ändernder Aktivität (Ra Em im Gleichgew. mit Ra A, Ra B, Ra C) besondere Versuche angestellt. Aus den in Tafel I aufgezeichneten Resultaten geht hervor, dass bei 125 Volt Kammerspannung die Sättigung recht ordentlich erreicht war. Die zeitliche Abnahme wurde auf experimentelle Weise festgestellt und darnach



die einzelnen Kurvenpunkte auf denselben Zeitpunkt reduziert. Die hiebei gemessenen Ionisationsstärken waren ungefähr dieselben wie bei den definitiven Versuchen.

6. Heizvorrichtung. Bei anfangs angewandter Erwärmung der Quirlflasche im Wasserbad durch die Bunsenflamme zeigte sich deutlich die Wirkung von in der Ionisationskammer anwesenden Flammengasen. Damals existierte die später erwähnte Zuleitung aus dem Freien und die Ionenfalle vor der Kammer noch nicht. Diese Flammengase und die Forderung nach bequemer Handhabung und Regulierung machten eine elektrische Heizung des Wasserbades notwendig.

15

7. Quirlflasche. Als Quirlflaschen fanden langhalsige 50 cm³-Rundkolben Verwendung. Die Kurzlebigkeit der Ac Em forderte kleines Volumen für die Lösung und die Zuleitung zur ionisationskammer. Anderseits musste gerade das Luftvolumen der Quirlflasche eine gewisse Grösse haben, damit bei grosser Strömungsgeschwindigkeit möglichst wenig Flüssigkeit mitgerissen wurde. Zwischen Quirlflasche und Ionisationskammer war ein weiter unten beschriebener Rückflussapparat eingebaut, der automatisch eventuell mitgerissene Tropfen der Lösung in die Quirlflasche zurückbeförderte. Die Forderung, ein absolutes Mitreissen zu vermeiden, fiel somit dahin, und die erwähnte Quirlflasche konnte als zweckentsprechend befunden werden.

8. Kühlung. Die Erhitzung der Quirlflasche erforderte ohne weiteres eine Vorrichtung, welche die erwärmte und viel Wasserdampf mitführende Luft auf Zimmertemperatur abkühlte, den Wasserdampf kondensierte, welche im weiteren aber auch ein zu starkes Eindampfen der Lösung verhinderte. Der in solchen Fällen angewandte Rückflusskühler hätte für die hohen Strömungsgeschwindigkeiten eine Lichtweite des Rohres von 10 mm und demnach ein zu grosses Volumen erfordert. Getrennt konnten die gestellten Forderungen jedoch erfüllt werden. Als Kühler genügte bei heftigem Bewegen des kühlenden Eiswassers ein Bleirohr von 11 mm² Querschnitt und 75 cm Länge, um bei allen Geschwindigkeiten die Luft von nahezu 100° C auf 8° C abzukühlen. Diese Kühlung unter Zimmertemperatur erleichterte die Kondensation des Wasserdampfes. Bleirohr und Kupferrohr haben den Nachteil, dass die schwach salzsaure Lösung von dem Blei, resp. Kupfer einen Teil löst und die Lösung selbst dadurch verändert wird. Sogar bei Verwendung von destilliertem Wasser an Stelle der Lösung konnte nach Heizversuchen im Wasser Blei, resp. Kupfer nachgewiesen werden. Für die definitiven Versuche musste das Bleirohr durch ein Glasrohr von derselben Dimension ersetzt werden. Die Bewegung des Kühlwassers besorgte ein Rührwerk mit Motorantrieb.

9. Kondensation. Das Niederschlagen des Nebels auf elektrischem Wege erwies sich als ungenügend; dagegen war ein kleines Zentrifugalgefäss der Aufgabe gewachsen. Dieses bestand im wesentlichen aus einem zylindrischen Glasgefäss von 4,5 cm² Querschnitt und 5 cm Höhe. Das Rohr für die Luftzuführung, in halber Höhe angeschmolzen, ragte ein Stück weit ins Innere und mündete tangential nahe der Wand. Bei dieser Anordnung geriet die einströmende Luft in heftig kreisende Bewegung, der Nebel schlug sich an der Wandung nieder und sammelte sich auf dem Boden. Der Boden verjüngte sich nach unten zum mit Hahn versehenen Rückflussrohr, das direkt in die Quirlflasche führte. Durch dieses Rohr konnte das angesammelte Wasser von Zeit zu Zeit in die Quirlflasche zurückgelassen werden. Der Abfluss der Luft geschah durch ein oben zentrisch 2 mm in das Gefäss einragendes Rohr.

10. Rückflussapparat. Zwei solche Zentrifugalgefässe wurden zusammen mit zwei Dreiweg- und zwei Schwanzhahnen zum Rückflussapparat vereinigt. (Vergl. hiezu Figur 2.) Dieser funktionierte auf folgende Weise: In der gezeichneten Hahnstellung spielte das Zentrifugalgefäss R rechts die Rolle des Sammelgefässes für das Kondenswasser. Mittelst Pumpe angesaugt, strömte die Luft von der Quirlflasche Q in die Kühlschlange, durch das tangential einmündende Rohr in das Gefäss und hernach durch das obere Rohr in Richtung der Ionisationskammer J, weiter. Das Abflussrohr für diese Seite war dabei geschlossen. Das Kondenswasser sammelte sich im unteren Teil des Gefässes, das sich allmählich füllte. Bei Umstellung der Hahnen übernahm das Gefäss links die eben beschriebene Rolle, während die in der Quirlflasche angesaugte Luft ihren Zuleitungsweg durch das Gefäss rechts und dessen jetzt geöffnetes Abflussrohr nahm unter gleichzeitiger Mitführung des vorher angesammelten Bei abermaliger Umstellung der Hahnen ver-Kondenswassers. tauschen die beiden Seiten ihre Rolle aufs neue. Die vier Hahnen, deren Axen parallel liefen, waren durch Schnüre an dieselbe Walze gekoppelt. Durch Hin- und Herdrehen dieser Walze um denselben Winkel wurden bequem alle Hahnen gleichzeitig betätigt. Ein weiterer Mechanismus mit Motorenantrieb besorgte alle 20 Sekunden das ruckweise Drehen der Walze. Der beschriebene Rückflussapparat arbeitete sehr zuverlässig. Es wurde nie beobachtet, dass Tropfen von dem Kondenswasser mitgerissen wurden, wenn die Leerung der Gefässchen rechtzeitig stattfand. Hiezu reichten 20 Sekunden reichlich aus.

11. Die Trockenflasche. Zur völligen Trocknung durchströmte die Luft nach dem Rückflussapparat eine zweite Quirlflasche von gleicher Dimension wie die beschriebene. Diese enthielt 15 cm³ konz. Schwefelsäure, welche öfters erneuert wurde.

12. Tropfensammler. Der Trockenflasche angeschlossen war ein weiteres Zentrifugalgefässchen T, welches die Aufgabe hatte, eventuell mitgerissene, für die Ionisationskammer gefährliche

 $\mathbf{2}$

Kessler Ueber das Verhältnis von Actinium zu Radium.

17

Schwefelsäuretropfen zurückzuhalten. Der obere Teil des Tropfensammlers enthielt ein lockeres Filter von Glaswolle.

13. Ionenfalle. Versuche zeigten, dass dieser Tropfensammler nicht direkt an die Ionisationskammer angeschlossen werden konnte. Der Kammer musste eine Ionenfalle vorgeschaltet werden. Diese bestand aus einem Messingrohr von 7 mm Lichtweite und 10 cm Länge als dem einen Pol; den anderen bildete ein mit dem Rohr koaxialer Stab von 4 mm Durchmesser. Zwischen den Polen bestand ein annähernd homogenes Feld von 1000 Volt pro cm. Bei der grössten Strömungsgeschwindigkeit schritt die Luft in der Falle 600 cm pro Sekunde vorwärts und die Ionen in Richtung senkrecht zur Achse 1000 cm pro Sekunde. Eine Falle von einigen mm Länge hätte somit genügt.

14. Pumpe. Der Luftstrom wurde unterhalten von vier parallel geschalteten Wasserstrahlpumpen. Zum Ausgleich von oft plötzlich einsetzenden Druckänderungen schloss sich den Pumpen ein Vorvakuum von ca. 60 Liter an.

15. Geschwindigkeitsmesser. Nach der Ionisationskammer durchströmte die Luft eine Kapillare, deren Widerstand etwa $1/_{10}$ des gesamten Apparatwiderstandes betrug. Die Druckdifferenz an den Enden dieses Widerstandes wurde durch ein Alkoholmanometer angegeben. Sie war eine Funktion der Strömungsgeschwindigkeit, da der Gesamtwiderstand des Apparates nicht geändert wurde. Geaicht wurde der Geschwindigkeitsmesser vermittelst eines Gasometers.

16. Zuleitung aus dem Freien. Verschiedene Missversuche deuteten darauf hin, (und extra hiefür angestellte Beobachtungen bestätigten es) dass Ra Em und vor allem Th Em im Laboratorium anwesend war. Zur Umgehung dieser Fehlerquelle wurde fortan die Luft durch eine Rohrleitung aus dem Freien bezogen. Vor Eintritt in die Quirlflasche strömte sie durch eine Waschflasche mit destilliertem Wasser. Hiedurch war es ermöglicht, die Pechblendelösung stundenlang zu erhitzen und zu quirlen, ohne dass deren Volumen sich merklich verändert hätte.

In der Figur 2 sind sämtliche besprochenen Luftwege schematisch dargestellt. In der gezeichneten Hahnstellung durchströmte die Luft also folgenden Weg:

A = Zuleitung von aussen.

B = Befeuchtungsflasche.

 $\mathbf{R} = \mathbf{R}$ ückflussapparat (linkes Gefäss).



2*

19

 $\mathbf{Q} = \mathbf{Q}$ uirlflasche mit Pechblendelösung.

K = Kühlschlange.

 $\mathbf{R} = \mathbf{R}$ ückflussapparat (rechtes Gefäss).

 $H_2SO_4 = Trockneflasche.$

T = Tropfensammler.

F = Ionenfalle.

 $J_1 = untere$ Ionisationskammer.

V = Geschwindigkeitsmesser.

Vorvakuum.

Pumpe.

Für die Gangbestimmung bei der Ac Em-Messung musste die Ionisationskammer unter gleichem Druck gehalten werden wie bei der Messung der Emanation selbst. Dies wurde dadurch erreicht, dass durch Umstellen der Hahnen 1 und 6 die befeuchtete, emanationfreie Aussenluft durch eine Zweigleitung direkt in die Ionisationskammer geleitet wurde. Eine Kapillare W gab dieser Leitung denselben Widerstand, wie sie der umgangene Teil der Hauptleitung Bei dieser Hahnumstellung änderte sich also der Druck besass. Durch weitere Umstellung der Hahnen 7 in der Kammer nicht. und 10 konnte auf gleiche Weise die obere Kammer J_2 ausgeblasen Das Ausblasen der Ra Em aus der Lösung unter Umwerden. gehung der Ionisationskammer fand statt nach Umstellung der Hahnen 6, 9 und 8.

Mit dem beschriebenen Apparat liessen sich bequem Messungen der Ac Em bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und verschiedenen Temperaturen der Lösung ausführen. Die höchst erreichte Temperatur des Wasserbades war zwar die Siedetemperatur; wegen des andauernd kalten Luftstromes war die Temperatur der Lösung wesentlich tiefer (ca. 90 ° C). Gemessen wurde die Temperatur des Wasserbades. Die grösste erreichte Strömungsgeschwindigkeit betrug 9 Liter pro Minute. Die Versuche deuten darauf hin, dass noch grössere Strömungsgeschwindigkeiten und höhere Temperaturen der Lösung für die völlige Ausquirlung der Ac Em nötig gewesen wären. Der Widerstand der gesamten Leitung war jedoch so gross, dass eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit mit Pressluft hätte erreicht werden müssen. Schon bei den erreichten Geschwindigkeiten besass die Ionisationskammer nur noch etwa halben Atmosphärendruck. Dadurch wurde die Vergleichung mit der unter Atmosphärendruck gemessenen Ra Em wegen den grossen Verschiedenheiten in der Randkorrektion unsicher. Zur Erreichung höherer Temperatur könnte wohl am zweckmässigsten die Luft unmittelbar vor Eintritt in die Quirlflasche möglichst hoch erwärmt werden. Die für diese Verbesserung notwendig gewordenen Aenderungen liessen es aber für geraten erscheinen, vorerst eine zweite, weiter unten beschriebene Methode der Verhältnisbestimmung in Angriff zu nehmen.

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass die zweite Methode zweckmässiger war, wurde auf eine Wiederaufnahme der ersten Methode verzichtet.

§ 3. Die Lösung.

Wenn von dem verarbeiteten Erz nicht nur sämtliches Ra, sondern auch das Ac und das Rd Ac vollständig in Lösung gehen, so ist es für die Verhältnisbestimmung gleichgültig, ob die Messung sofort nach der Auflösung oder erst einige Tage später ausgeführt wird.

Die Auflösung der Pechblende vollzog sich nun wie folgt. 0.2 g Erz. im Achatmörser verrieben. wurden mit konz. Salzsäure versetzt und erwärmt. Bei stundenlangem Erwärmen und öfterem Zusetzen frischer Salzsäure gelang die Auflösung des Erzes bis auf geringe Rückstände. Die gebrauchsfertige Lösung durfte jedoch nur schwach sauer sein, weil beim Quirlen die vom Luftstrom mitgeführte Salzsäure die Bernsteinisolatoren der Ionisationskammer verderben konnte. Es wurde deshalb die Lösung auf wenige cm³ verdampft, hernach mit dest. Wasser auf 25 cm³ verdünnt, gekocht und filtriert. In dem 50 cm³-Rundkolben gequirlt, konnte von dieser Lösung mit Leichtigkeit die mitgeführte Ac Em gemessen werden. Der Gehalt an AcX, gemessen an der Abgabe von AcEm, änderte sich während einiger Wochen nicht merklich, ein Zeichen dafür, dass praktisch alles Ra, Jo und Ac in Lösung gegangen war. Für die definitiven Versuche wurden trotzdem nur frische, höchstens etliche Tage alte Lösungen benützt.

§ 4. Messung der Ra Em.

Die Lösung wurde während 15 Minuten tüchtig ausgequirlt und die Flasche darauf vermittelst der angeschmolzenen Glashahnen verschlossen. In solcher Lösung vollzieht sich die Nachbildung der Ra Em nach dem bekannten Gesetze. Als Nachbildungszeit wurde in der Regel nur 1/2-1 Tag gewählt, um für die Aktivitäten der Ra Em und der Ac Em ungefähr dieselbe Stärke zu erhalten. Für die Einbringung der Ra Em in die Ionisationskammer war diese mit der

Quirlflasche und einem Handgebläse aus Kautschuk zum Kreis geschlossen; für die Messung selbst wurde die Kammer durch Hahnen verschlossen. Die Beobachtung ergab den anfänglich raschen Anstieg des RaA und dem langsameren des RaB (gemessen an der Strahlung des Po-Isotopen Ra C'). Das Maximum war nach ca. 3,5 Stunden erreicht. Damit war zur Genüge erwiesen, dass es sich wirklich um Ra Em und deren Zerfallsprodukte handelte. Weil der aktive Niederschlag der Ra Em zum grössten Teil auf der negativen Elektrode, also auf der Achse sich ansammeln musste, kam nur etwa die Hälfte desselben zur Messung. Bequemer als das Maximum der abzuwarten und hernach Ionisierung auf die eingeblasene Emanationsmenge zu schliessen, war die Extrapolation auf den Anfangswert, d. i. der Ionisationseffekt der eingeblasenen Ra Em allein. Dazu war nötig, die Ra Em in möglichst kurzer Zeit in die Kammer zu bringen, resp. sie gleichmässig auf Ionisationskammer, Gebläse und Quirlflasche zu verteilen. Der Versuch zeigte, dass dies in einer Minute befriedigend erreicht wurde. Vom Verschliessen der Kammer an stieg der Ionisationsstrom praktisch der Zeit proportional an. Durch Rückverlängerung der Kurve bis in die Mitte der Zeit, da eingeblasen wurde, ergab sich der Ionisationsstrom, welcher als der eingeblasenen Emanationsmenge entsprechend angesehen wurde. Dieser Strom, vergrössert erstens im Verhältnis des Gesamtvolumens von Kammer, Quirlflasche und Zuleitungswegen zum Kammervolumen und zweitens für unendlich grosse Ansammlungszeit, lieferte den Ionisationsstrom der Ra Em-Gleichgewichtsmenge, welche der Lösung entsprach.

§ 5. Messung der Ac Em.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 Litern pro Minute brauchte das Luftmolekül zum Durchlaufen der Ionisationskammer rund 1 Minute. Nahm der Luftstrom die Gesamtmenge der in der Lösung entstandenen Ra Em mit, so zerfielen von derselben in der Kammer nur etwas mehr wie $0,1 \, {}^0/_{00}$. Bei einem Verhältnis Ac zu U von einigen Prozenten war dieser Effekt neben demjenigen der Ac Em völlig zu vernachlässigen, auch wenn die Strömungsgeschwindigkeit nur 1 Liter pro Minute betrug. Dass anderseits bei der höchsten Geschwindigkeit von 9 Litern pro Minute von der in die Kammer eintretenden Ac Em 90 % darin zerfallen mussten, wurde weiter oben gezeigt. Die Bestimmung der Menge Ac Em, welche mit dem in Lösung befindlichen Ac X im Gleichgewicht stand, sollte auf folgende Weise geschehen. Für eine bestimmte Temperatur, etwa Zimmertemperatur, wurde der Ionisationseffekt bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten gemessen und als deren Funktion aufgetragen. Dass die so aufgezeichnete Kurve eine Tafel II.



horizontale Asymptote, eventuell ein Maximum haben würde, war eigentlich selbstverständlich. Der Versuch zeigte auch in der Tat, dass in der Gegend der höchst erreichten Geschwindigkeiten die Kurve nahezu horizontalen Verlauf nahm (Vergl. Tafel II Kurve für 17⁹ C). Der Verlauf dieser Kurve deutet darauf hin, dass die Asymptote wahrscheinlich ziemlich nahe erreicht wurde. War dies

 $\mathbf{23}$

der Fall, so musste bei Erhitzung der Lösung der Ionisationseffekt gemäss der erleichterten Emanationsabgabe anfänglich rascher ansteigen. Sämtliche Kurven für verschiedene Temperaturen der Lösung hätten jedoch dieselbe Asymptote besitzen müssen, deren Höhe der gesamten Menge Ac Em entsprochen hätte, welche die Lösung erzeugte. Die Erwartung traf jedoch keineswegs zu. Tafel II enthält auch eine Kurve für eine Badetemperatur von 98° C. Auch diese Kurve, für sich betrachtet, legt die Vermutung nahe, dass die Asymptote nahezu erreicht wurde. Der Vergleich mit der Kurve für 17° C besagt aber vielmehr, dass bei noch höheren Temperaturen sehr wahrscheinlich auch höhere Werte erreicht worden wären.

Ein bis jetzt unberücksichtigter Umstand muss unbedingt die Kurvenpunkte für die hohen Geschwindigkeiten wesentlich höher legen. Zur Erreichung der Strömungsgeschwindigkeit von 9 Litern pro Minute war es nämlich nötig geworden, die Ionisationskammer angenähert auf 1/2 Atmosphäre zu evakuieren. Die α -Strahlen-Reichweite der AcEm nahm hiebei bis ca. 11 cm zu (Reichweite bei 15° C und 760 mm Hg = 5,8 cm). Dies bewirkte, dass bei hohen Geschwindigkeiten durch Aufschlagen der a-Partikel auf die Gefässwände verhältnismässig mehr Energie verloren ging als bei kleinen Geschwindigkeiten. Die Randkorrektion würde demnach die Kurvenpunkte für die grossen Geschwindigkeiten verhältnismässig höher setzen als für die kleinen Geschwindigkeiten. Die Ra Em wurde Die Reichweite ihrer Strahlen bei Atmosphärendruck gemessen. betrug somit etwa 4 cm. Wären die Emanationen unter gleichen Verhältnissen gemessen worden, so hätte für die Ac Em eine grössere Randkorrektur angebracht werden müssen. Es wäre wohl möglich, diese Korrektur für die Strömungsversuche zu eliminieren, indem der Druck in der Kammer derart reguliert wird, dass die Strahlen der Ac Em dieselbe Reichweite besitzen, wie die Strahlen der Ra Em bei Atmosphärendruck.

Vorläufig wurden die Versuche in dieser Richtung nicht fortgesetzt, da die Korrekturen nur dafür sprechen, dass die Asymptote in Tafel II eben noch nicht erreicht sei.

Die Frage, ob der beobachtete Effekt beim Durchleiten der vorher gut ausgequirlten Lösung wirklich der Ionisationseffekt von Ac Em sei, entschied sich bejahend durch eine rohe, direkte Bestimmung der Halbwertszeit.

Die Ionisation des aktiven Niederschlages, der sich bei längerem Durchleiten des Ac Em mitführenden Luftstromes bemerkbar machte, kam von dem gemessenen Effekt als Gang in Abzug (vergl. p. 12). Die Gangbestimmung wurde vor und nach jeder Serie von 10 Einzelmessungen der Ac Em während je 3 Minuten Dauer durchgeführt. Die Serie der 10 Ac Em-Messungen dauerte 5—10 Minuten. Das Mittel beider Gänge kam vom Mittel des Stromes aus der Serie in Abzug.

Von Zeit zu Zeit wurden die Verbindungswege mit Salzsäure und destilliertem Wasser gereinigt und die Schlauchstücke, welche einzelne Teile der Luftleitung verbanden, durch neue ersetzt.

Die zuverlässigste Feststellung, dass wirklich keine Verseuchung der Zuleitungen die Aktivität von Ac Em vortäuschte, ergaben Versuche, bei denen die Lösung durch dest. Wasser ersetzt war. Nach Anbringung der Ionenfalle konnte bei verschiedenen Versuchen (Variation der Strömungsgeschwindigkeit und der Temperatur) kein weiterer Strom als der Gang festgestellt werden.

Bei diesen Heizversuchen mit dest. Wasser erwies sich die Ionenfalle als durchaus notwendig. War sie ausgeschaltet, so zeigte das Elektrometer einen Strom an, dessen Intensität von 0 an (bei Zimmertemperatur) ungefähr quadratisch mit der Temperaturerhöhung wuchs. Diese Erscheinung verschwand nach Einschaltung der Ionenfalle (Wasserfallionen).

§ 6. Resultate.

Aus einer Reihe von 8 Ac Em- und 7 Ra Em-Messungen ergab sich für das Verhältnis Ac: Ra ein Wert von 2,4 %. Eine weitere Bestimmung mit einer anderen Lösung ergab 2,3 %. Die Einzelwerte schwankten zwischen 2,3 % und 2,6 %. Hierin sind die Korrekturen für den Verlust in der Zuleitung angebracht, nicht aber die Randkorrektur. Desgleichen wurden Ra Em, Ac Em und Ac A als gleich stark ionisierend betrachtet. Der angegebene Wert von 2,4 % kann aus weiter oben angeführten Gründen nur als untere Grenze betrachtet werden.

II. Methode.

§ 1. Prinzip der Messung.

Der Weg der direkten Emanationsmessung wurde bei dieser Methode zwar verlassen, die grosse Verschiedenheit der Lebenszeiten von Ra Em und Ac Em jedoch als Mittel zur Trennung der beiden Reihen beibehalten. Das Verfahren stützte sich auf folgende Ueberlegungen:

1. Messung der RaC-Gleichgewichtsmenge. Eine frisch hergestellte Erzlösung wird durch Pb- und Bi-Fällung von allen aktiven Niederschlägen gereinigt. In der unmittelbar darauf verschlossenen Lösung sammeln sich sämtliche Niederschläge von neuem an, und es kann für jeden dieser neuentstehenden Körper berechnet werden, der wievielte Teil seiner Gleichgewichtsmenge zu irgend einem späteren Zeitpunkt erreicht ist. Eine Pb-Bi-Fällung, ausgeführt nach einigen Stunden Ansammlungszeit, besitzt eine zeitlich kompliziert verlaufende a-Strahlung; jedoch von einer Viertelstunde nach vollzogener Fällung an rührt dieselbe praktisch nur noch her vom Po-isotopen RaC' und dem Bi-isotopen AcC. Letzteres war im Zeitpunkt der Fällung praktisch im Gleichgewicht vorhanden und fällt von jetzt an, wie der nächste Paragraph zeigen wird, exponentiell und gleich rasch ab wie seine Muttersubstanz, das Ac B, nur gegenüber diesem mit einer Verspätung von 200 Sekunden. Der zeitliche Verlauf der Ra C'-Strahlung folgt natürlich sehr genau demjenigen des RaC. Der Einfachheit halber sei daher für diese Arbeit das RaC als gleich stark ionisierender a-Strahler wie das RaC' vorausgesetzt. Die Ionisierung der drei β-Strahler AcB, RaB und wirkliches RaC ist neben der a-Ionisierung vernachlässigt. Der beobachtete Ionisationsstrom, vermindert um den Anteil des mitausgefällten AcC und

berechnet für unendlich grosse Ansammlungszeit, liefert den Strom der Ra C-Gleichgewichtsmenge, welcher dem Ra-Gehalt der Lösung entspricht. Der abzuziehende Ac C-Anteil ergibt sich entweder direkt aus der Ac C-Messung oder, wie es in dieser Arbeit geschehen ist, durch Rechnung, indem über das Verhältnis Ac: Ra eine Annahme getroffen wird, die schliesslich mit dem Endresultat zur Uebereinstimmung gebracht werden muss.

2. Messung der AcC-Gleichgewichtsmenge. Die frische Lösung wird durch Fällung von Pb, Bi und Po und durch längeres Quirlen von der Ra Em gereinigt. Von einem bestimmten Zeitpunkte an wird die Lösung nur noch alle 10 Minuten je eine Minute lang gequirlt, in den neun Minuten Ruhepause dagegen sich selbst überlassen. Hiebei können sich in der Lösung die RaEm und deren Folgeprodukte nur zu einem verschwindend kleinen Teil ansammeln, während dagegen von der AcEm nur in der Quirlminute ein gewisser Teil aus der Lösung entfernt wird. Eine Pb-Bi-Fällung, ausgeführt nach mehrstündlichem, intermittierendem Quirlen enthält also praktisch nur die Körper AcB und AcC und zwar voraussichtlich ungefähr 9/10 ihrer Gleichgewichtsmengen. Spezielle Untersuchungen bestätigten/diese Annahmen: Von der Ra Em kamen in der Lösung 0,6 % der Gleichgewichtsmenge zum Zerfall, von der Ac Em-Gleichgewichtsmenge wurden nur 2 % ausgequirlt. Der Ionisationsstrom der AcC-Gleichgewichtsmenge, welcher in willkürlichen Einheiten gemessen werden kann, wird dividiert durch 2,05, d. i. der 105. Teil des Ionisierungskoeffizienten von AcC. Den erhaltenen Quotienten wollen wir künftig schlechthin als Zahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Ac C-Atome ansprechen; in Wahrheit ist er Entsprechend ergibt sich durch dieser Zahl bloss proportional. Division des Ionisationsstromes der Ra C-Gleichgewichtsmenge mit 2,37 schlechthin die Zahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Ra C-Atome. Das Verhältnis der beiden so erhaltenen Quotienten ist das gesuchte Verhältnis Ac: Ra.

Der Vollständigkeit halber seien hier die Zahlenwerte derjenigen radioaktiven Konstanten angeführt, die in dieser Arbeit Verwendung fanden.

Tabelle 1.

	Zerfallskonstante λ	Halbwertszeit T	Reichweiten bei 15º C und 760 mm R15	Zahl der erzeugten Ionenpaare k
Ra Em Ra A Ra B Ra C Ac X Ac Em Ac B Ac C Th Em	0,180 d ⁻¹ 0,2273 min ⁻¹ 0,02585 , 0,03554 , 0,060 d ⁻¹ 0,177 sec ⁻¹ 0,0273 min ⁻¹ 0,321 , 0,0127 sec ⁻¹	3,85 d 3,05 min 26,8 , 19,5 , 11,6 d 3,92 sec 36,1 min 2,15 , 54,5 sec	6,971 cm 5,511 cm	2,37 · 10 ⁵ 2,05 · 10 ⁵
	Meyer-Schweidle Ra-familie p. 37 Ac-familie p. 39 Th-familie p. 42	er, Radioaktivität 72––373 93 92	H. Geiger, messungen. f. Phys. Bd 1921.	Reichweite- Zeitschrift VIII. Heft 1

§ 2. Ueber das Nachbildungsgesetz des aktiven Niederschlages der Ra Em.

In der gut ausgequirlten und hernach verschlossenen Pechblendelösung vollzieht sich die Nachbildung der Ra Em nach dem exponentiellen Gesetze:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\mathbf{m}} \ (\mathbf{1} - \mathbf{e}^{-\lambda} \mathbf{E}^{\mathbf{t}})$$

War zur Zeit t = 0 von dem Folgeprodukt A die Menge $A_0 = 0$ vorhanden, so gilt für einen späteren Zeitpunkt¹)

$$A = A_{\infty} \left(1 + \frac{\lambda_{E}}{\lambda_{A} - \lambda_{E}} e^{-\lambda_{A} t} - \frac{\lambda_{A}}{\lambda_{A} - \lambda_{E}} e^{-\lambda_{E} t} \right)$$

Dieses allgemeine Gesetz lässt sich unter zwei Voraussetzungen durch ein wesentlich einfacheres ersetzen. Es möge, weil diese Voraussetzungen in der Praxis radioaktiver Messungen öfters erfüllt sind, hier Erwähnung finden. Die Bedingungen sind:

1. Die Muttersubstanz E sei bedeutend langlebiger als ihr Folgeprodukt A; es sei also $\lambda_A \gg \lambda_E$.

2. Es mögen nur solche Zeiten t in Rechnung gezogen werden, welche bedeutend grösser sind als die mittlere Lebensdauer der Tochtersubstanz: t > $^{1}/\lambda_{A} = \tau_{A}$.

¹) Meyer-Schweidler, Radioaktivität p. 49.

Zur zweiten Bedingung lässt sich übrigens bemerken, dass für Zeiten t $\ll \tau_A$ die Substanz A mit dem Quadrate der Zeit anwächst¹) Unter den gestellten Bedingungen fällt in obiger Formel das mittlere Glied in der Klammer ausser Betracht. Im weiteren werde

$$\alpha + \vartheta$$

gesetzt und a so bestimmt, dass

$$\frac{\lambda_{\rm A}}{\lambda_{\rm A}-\lambda_{\rm E}}\cdot e^{-\lambda_{\rm A}\alpha}=1$$

und folglich

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_{\rm A}} \cdot \log \operatorname{nat} \frac{\lambda_{\rm A}}{\lambda_{\rm A} - \lambda_{\rm E}}$$

wird. Nach der im vorliegenden Fall erlaubten Reihenentwicklung des log. nat. ergibt sich:

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_{\rm A} - \lambda_{\rm E}} - \frac{\lambda_{\rm E}}{2 (\lambda_{\rm A} - \lambda_{\rm E})^2} + \frac{\lambda_{\rm E}^2}{3 (\lambda_{\rm A} - \lambda_{\rm E})^3} - - -$$

und in Annäherung

$$\alpha \sim \frac{1}{\lambda_{\rm A} - \lambda_{\rm E}} \sim \tau_{\rm A}.$$

Wird somit α in dieser Weise bestimmt, so lautet das Anstiegsgesetz für das Folgeprodukt A:

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_{\mathbf{m}} \ (1 - \mathbf{e}^{-\lambda_{\mathbf{E}} \vartheta})$$

d. h die Anstiegskurve für das Folgeprodukt geht aus derjenigen für die Muttersubstanz hervor durch eine einfache Parallelverschiebung um den Betrag

$$\alpha = \tau_A$$
 oder genauer $\alpha = \frac{1}{\lambda_A - \lambda_E}$

im Sinne der wachsenden Zeit.

In unserem Falle der eingeschlossenen Erzlösung sind die gestellten Bedingungen für die Ra Em und das Ra A nach einer Viertelstunde Ansammlungszeit befriedigend erfüllt, d. h. das Ra A scheint von da ab mit derselben Geschwindigkeit anzusteigen wie die Ra Em. Daraus folgt ohne weiteres, dass für genügend grosses t (etliche Stunden) sich in analoger Weise die Anstiegskurven des Ra B sowie des Ra C ergeben durch Parallelverschiebung der Ra Em-Anstiegskurve um den Betrag $\tau_A + \tau_B$ bezw. $\tau_A + \tau_B + \tau_c$.

Selbstverständlich ist die beschriebene Methode auch anwendbar für den Fall, dass eine exponentiell abfallende Substanz einen

¹) Meyer-Schweidler, Radioaktivität p. 49.

relativ kurzlebigen Körper erzeugt, mit dem sie anfänglich im Gleichgewicht stand. Für ein Ac B-Ac C-Präparat, hergestellt nach mehrstündlichem, intermittierendem Quirlen, liegen die Logarithmen der Ac C-Aktivitäten, in Funktion der Zeit aufgetragen, mit Ausnahme der ersten paar Minuten nach der Ac B-Ac C-Fällung auf einer Geraden. Diese bestimmt auf der im Zeitpunkte τ_{AcC} (genauer 200 Sek.) errichteten Ordinate direkt den Logarithmus der Ac C-Aktivität für den Zeitpunkt der Abschneidung.

§ 3. Der Messapparat.

Für diesen wurde wiederum das System der Doppelkammer benützt. Die Schaltung war im Prinzip dieselbe wie für das Emanometer. Der Teil für die Empfindlichkeitsbestimmung kam in Wegfall, da der Apparat mit einem Präparat aus altem Uranoxyd geaicht wurde. Das Elektrometer war ein ähnliches wie das zuerst benützte; nur besass es an Stelle des Goldblattes einen Platinfaden von $\frac{4}{1000}$ mm Durchmesser. Die Ionisationskammern waren liegende Messingzylinder von 9,5 cm Durchmesser und 8,5 cm Länge; die Präparate befanden sich unten, ungefähr in der Mantelfläche der Kammer. Als zweite Elektrode ragte ein Draht längs der Achse in die Kammer hinein. Die Potentialdifferenz zwischen Mantel und Draht betrug 300 Volt.

§ 4. Die Einheit der Ionisationsstärke.

Da es sich bei dieser Arbeit um eine Vergleichsmessung handelte, konnte die Einheit willkürlich gewählt werden. Als solche galt für alle Versuche der Ionisationsstrom eines speziell hiefür hergestellten Präparates von geeigneter Stärke. Dieses Aichpräparat war ein mit altem Uranoxyd angefülltes und mit $1/10}$ mm Aluminium bedecktes Schälchen. Während der Verfolgung eines Präparates, die für beide Arten etwa 2 Stunden dauerte, gelangte das Aichpräparat mehrmals zur Messung (je 10 Einzelmessungen).

§ 5. Die Lösung.

Im Prinzip wäre jede frische Uranerzlösung, die vom Ra einen gewissen Teil gelöst enthält, verwendungsfähig gewesen. Um aber einen Beweis für die Zuverlässigkeit der angewandten Methode zu erhalten, wurde eine von den Muttersubstanzen des AcX befreite, also Rd Ac- und Ac-freie Lösung hergestellt. Da in dieser Lösung das gemessene Verhältnis Ac: Ra mit der bekannten Halbwertszeit des Ac X abfiel, war der Schluss berechtigt, dass tatsächlich die Folgeprodukte des Ac X gemessen wurden und dass besonders kein Ra B-Ra C eine Ac B-Ac C-Aktivität vortäuschten. Für die Herstellung bildete sich nun folgendes Verfahren heraus:

5 g Erz im Achatmörser fein zerrieben, mit 2 g Ba Cl₂ und 10 g Na₂ CO₂ gut vermischt, wurde im kleinen Porzellantiegel zur Schmelze gebracht, der Schmelzkuchen hernach vermahlen, mit einigen cm³ Wasser gekocht, filtriert, das Na₂ SO₄ mit Sodalauge und schliesslich die Lauge mit Wasser ausgewaschen. In viel HCl löst sich beim Kochen der Rückstand fast völlig auf. Nach Filtrieren wurde dem Filtrat solange kohlensäurefreies Ammoniakgas zugeleitet, bis alles Uran ausgefallen war. Jo und Ac werden bei solcher Fällung vom U mitgenommen, nicht aber das durch Ba geschützte Ra. Die Pechblendelösung, so wie auf p. 21 beschrieben, hergestellt, zeigte die Reaktion anwesender H₂SO₄, so dass bei Zufügen von Ba zur Lösung Ra als Sulfat ausfiel. Diese Lösung dagegen war völlig H₂SO₄-frei. Nach möglichst schwachem Ansäuern der Lösung fällte der H₂S das jeweils zugesetzte Pb + Bi praktisch vollständig aus.

Die eine der vier verwendeten Lösungen wurde auf etwas andere Weise hergestellt: Die gleiche Erzmenge wurde vorerst in Königswasser unter Erhitzem gelöst, das Ra hernach mit Ba als Sulfat gefällt und mit diesem der oben beschriebene Sodaaufschluss in analoger Weise durchgeführt. Vor dem Einleiten des Ammoniakgases wurden der Lösung 100 mg Aluminiumchlorid zugesetzt, um die völlige Fällung des RdAc sicherzustellen. Diese Art der Herstellung erwies sich gegenüber der zuerst beschriebenen nicht als zweckmässig, indem der Zeitpunkt der Isolierung des AcX von dessen Muttersubstanzen nicht gut definiert war; denn ein Teil des Rd Ac wird bei einer Sulfatfällung mitgerissen. Beim ersten Verfahren dagegen ist der Zeitpunkt der Uranfällung, wobei auch die Th-Isotopen völlig mitgenommen werden, als Zeitpunkt der Ra-Isolierung gut definiert.

§ 6. Herstellung der Präparate.

Die frisch hergestellte Lösung wurde vorerst durch Quirlen von der Ra Em befreit, dann innerhalb von 10 Minuten zweimal durch Pb-Bi-Fällung von den aktiven Niederschlägen gereinigt, daran anschliessend nochmals eine Viertelstunde dauernd und hernach während 3-5 Stunden alle 10 Minuten je eine Minute lang tüchtig gequirlt. Als Quirlflasche diente ein Rundkolben von 75 cm³ Volumen und 10 cm langem Hals. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 9 Liter pro Minute. Sogleich nach stattgefundener Ac B-Ac C-Fällung wurde die Lösung von neuem fortgesetzt während 30 Minuten gequirlt, so dass die Ra Em keine Zeit zur Nachbildung fand und aller H_2S aus der Lösung ausgetrieben wurde. Daran anschliessend wurde die Lösung in 2–5 Masskölbchen von 25 oder 50 cm³ Inhalt gleichmässig verteilt, der Hals jedes Fläschchens mit destilliertem Wasser soweit nachgefüllt, dass beim Einsetzen des gut gefetteten Glasstopfens keine Luftblase eingeschlossen blieb und möglichst wenig Flüssigkeit verloren ging.

Für die Herstellung der aktiven Niederschläge wurden der Lösung jeweilen 4 mg Pb und 1 mg Bi zugesetzt und hernach eine Minute lang H₂S durchgeleitet. In der verwendeten, nahezu neutralen Lösung liess sich der Niederschlag durch Absaugen des Filtrates in kurzer Zeit filtrieren. Anfänglich wurde der Filter in der Platinschale verbrannt, die Asche mit dem Niederschlag zusammen mit etwas Ammonund einigen Tropfen stark verdünnter, alkoholischer karbonat Schellacklösung gut verrieben, das Gemisch auf flachen Messingschälchen gleichmässig ausgebreitet und das Ammonkarbonat über Zwar konnte diese Methode der der Flamme vorsichtig zersetzt. Ausbreitung als durchaus genügend befunden werden (abermaliges Aufnehmen mit Ammonkarbonat und Ausbreiten auf 5 verschiedene Schälchen). Nach verschiedenen widersprechenden Resultaten zeigte es sich aber, dass offenbar beim Verbrennen des Filters ein Teil des Pb sich verflüchtigte. Dieselbe Beobachtung wurde bei folgender Herstellungsart gemacht. Der Niederschlag wurde mit HCl gelöst und nach mehrmaligem Abspülen und Auspressen des Filters das Lösungsmittel in der Quarzschale verdampft. Der Rückstand liess sich mit Ammonkarbonat und einigen Tropfen Wasser aufnehmen, das wasserhaltige Ammonkarbonat jedoch nicht verwerten und musste deshalb zersetzt werden. Erst durch ein nochmaliges Aufreiben mit Ammonkarbonat und Alkohol war die gute Ausbreitung auf den Messchälchen ermöglicht. Diese Methode erforderte von der Fällung bis zur Messbereitschaft 45 Minuten und machte die Extrapolation auf den Fällungswert der RaB und AcB-Präparate unsicher. Vor allem aber verschwand auch in diesem Falle wieder ein wesentlicher Teil des Pb. Es wurde schliesslich die Methode der direkten Filtermessung als die zweckmässigste befunden: Die Lösung wurde in einer Art Nutschetrichter filtriert. Zwischen Filter und der durchlöcherten Trichterplatte befand sich ein feinmaschiges

Drahtnetz, das bezweckte, dass der Niederschlag nicht auf die Löcher der Trichterplatte konzentriert, sondern möglichst auf die gesamte Trichterfläche ausgebreitet wurde. Die Methode war einwandfrei, wenn bei allen Präparaten von der a-Strahlung derselbe Prozentsatz durch Absorption verloren ging. Es wurde deshalb peinlich darauf geachtet, dass jeder Filter dieselbe Bleimenge enthielt und stets dieselben gehärteten Filter Verwendung fanden und im übrigen die Fällung unter möglichst gleichen Verhältnissen vor sich ging. Der Niederschlag war jeweils auf eine Kreisfläche von 14 cm² verteilt und zeigte in der Durchsicht gleichmässige Ausbreitung.

Die Ausbreitungsmethode liess sich nachprüfen durch Versuche mit dem langlebigen aktiven Niederschlag der Th Em. Derselbe wurde aus der Emanation auf Platinblech im elektrischen Feld angesammelt, im Zeitpunkte der maximalen ThC-Strahlung gemessen, gelöst und mit derselben Pb- und Bi-Menge gefällt und wieder gemessen. Aus drei Versuchen ergab sich, dass von der Strahlung durch die Ausbreitungsmethode 1/4 verloren ging. Natürlich ergibt sich hieraus nicht eine entsprechende Unsicherheit auf das Endresultat; denn es fanden sich wenigstens für die Ra B-Ra C-Präparate zuverlässige Anhaltspunkte dafür, dass die Absorption praktisch stets dieselbe war. Für die Ra B-Ra C-Ansammlung war die Lösung jeweils in eine Anzahl gleicher Teile geteilt; für jede Teillösung kam die Fällung extra zur Durchführung, sollte also, auf unendlich grosse Ansammlungszeit reduziert, dieselbe Teilgleichgewichtsmenge von reinem RaC liefern. Nachfolgende Tabelle 2 enthält in jeder Zeile in willkürlichen Einheiten die Teilgleichgewichtsmengen für eine vollständige Ra C-Bestimmung. Die erste Kolonne enthält die Bezeichnung der betreffenden Lösung.

	01.0	97.1	91.0		
M	21,8	27,1	21,9		
K	47,3	50,1	42,9	44,1	
K	28,0	30,8	28,5	26,8	58,4*)
K	56,1	59,4			
Α	32,1	30,9	30,3		
В	35,1	33,0	36,8		
В	34,2	34,9	35,2		
St	250	265			
St	236	232			

Tabelle 2.

*) Dieses Präparat war eine Fällung aus einer doppelt so starken Lösung wie die vier übrigen.

Kessler, Ueber das Verhältnis von Actinium zu Radium.

33

3

Die relativ starken Abweichungen in den ersten zwei Zeilen können ihre Ursache in schlechten volumetrischen Abmessungen der Teillösung haben, indem anfänglich das angeführte Kriterium keine Beachtung fand.

Auf die Frage, ob bei der Sulfidfällung das zugefügte Pb + Bi alles Ra B + Ac B und Ra C + Ac C mitriss, gaben folgende Versuche Antwort. Vorerst zeigte es sich, dass gewöhnliches Pb und Bi aus schwachsaurer Lösung praktisch vollständig ausfiel. Im weiteren folgte mit wenigen Ausnahmen jeder eigentlichen Ra B-Ra C- oder Ac B-Ac C-Fällung nach wenigen Minuten eine zweite mit derselben Pb- und Bi-Menge. Die zweiten Fällungen zeigten allerdings noch wesentliche, rasch abfallende Aktivitäten, die aber stets dem unterdessen nachgebildeten Ac B-Ac C entsprachen.

§ 7. Auswertung der Beobachtungen.

Durch Nachspülen mit dest. Wasser liess sich die Lösung soweit aus dem Filter entfernen, dass diesem nach Absterben der B- und C-Körper nur eine kleine Restaktivität blieb. Bei der einfachen Herstellungsweise der Präparate waren diese 5 Minuten nach der Sulfidfällung messbereit.

Die RaB-RaC-Präparate zeigten deshalb anfangs noch den raschen Abfall des mitausgefällten Ra A. Die theoretische Kurve, welche durch Superposition des exponentiell abfallenden Ra A-Kurve und der komplizierter verlaufenden RaC-Kurve entsteht, ist in der Gegend der 30. Minute nach unten schwach konkav, vor und nachher dagegen konvex. Diese charakterische Schlängelung trat bei sämtlichen Ra B-Ra C-Präparaten mehr oder weniger deutlich hervor (je nachdem weniger oder mehr RaA mitausgefällt wurde). Aus dem Verlauf der Abfallkurve nach Absterben des RaA musste auf die Aktivität des abgeschiedenen Ra C geschlossen werden. Der Kurvenverlauf selbst ist nicht nur abhängig vom Alter der Lösung (weil Ac und RdAc nicht in Lösung sind), sondern auch von der Ansammlungszeit. Indessen ergab sich aus den theoretischen Kurven des reinen Ra B-Ra C-Abfalls innerhalb der Beobachtungsfehler für alle Nachbildungszeiten grösser als 12^h, dass, vom Zeitpunkte der Pb-Fällung an gerechnet, die Strahlung nach

12	Min.	auf	$^{4}/_{5}$
36	"	,,	³ /4
44	,,	"	$^{2}/_{3}$
61	"	"	$^{1}/_{2}$

des Anfangswertes gesunken ist. Die Mitte zwischen Beginn und Endc der H₂S-Einleitung, also der Zeitpunkt, da die Ra Em von ihrem aktiven Niederschlag getrennt wird, galt als Zeitpunkt der Ra B-Ra C-Fällung. Von den in den erwähnten 4 Zeitpunkten aus der beobachteten Abfallkurve abgelesenen Aktivitäten mussten noch entsprechende Ac C-Aktivitäten abgezogen werden. Diese ergaben sich, wie bereits bemerkt, durch Rechnung, nachdem durch Probieren für die betreffende Lösung das Verhältnis Ac: Ra am Versuchstage festgestellt wurde. Die 4 korrigierten Werte lieferten ihrerseits je einen Wert für die Aktivität der ausgefällten RaC-Menge. Vom Mittel aus den 4 erhaltenen Werten wichen dieselben mit wenigen Ausnahmen weniger als um 1 % ab. Der Mittelwert seinerseits, auf unendlich grosse Ansammlungszeit der Ra Em berechnet, ergab die Aktivität der RaC-Gleichgewichtsmenge, die der betreffenden Teillösung entsprach. Aus der Summe dieser Werte für alle Teillösungen folgte nach Division durch 2,37 die Zahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Ra C-Atome, wenn das Ra C mit dem Ra der Lösung im Gleichgewicht ist, also die Zahl $\lambda_{RaC} \cdot RaC_{\infty}$.

Die AcB-AcC-Präparate. Als Zeitpunkt der AcB-AcC-Abscheidung musste notwendigerweise die Mitte zwischen Beginn und Ende des Filtrierens gesetzt werden zum Unterschied vom Zeitpunkt der RaB-RaC-Abscheidung. Die Bestimmung der Anfangsaktivität erfolgte nach der im § 2 beschriebenen Methode. Diese Anfangsaktivität unterlag noch folgenden Korrekturen:

- 1. Abzug von 0,6 $^{0}/_{00}$ der Aktivität der Ra C-Gleichgewichtsmenge wegen der nicht ausgetriebenen Ra Em ¹).
- 2. Zugabe von 2 % des eigenen Wertes wegen der ausgequirlten Ac Em während der Quirlminute 2).
- 3. Eventuelle Korrektur auf unendlich lange fortgesetztes, intermittierendes Quirlen.

Die so korrigierte Anfangsaktivität dividiert durch 2,05 lieferte die Zahl λ_{AeC} AcC_{∞} der pro Zeiteinheit zerfallenden AcC-Atome.

§ 8. Versuchsergebnisse.

Die Untersuchung wurde mit 4 Lösungen K, M, A und B durchgeführt. Bei der Besprechung des Pechblendeaufschlusses wurde u. a. als Ziel eine Ac- und Rd Ac-freie Ra-Lösung angegeben.

3*

¹) Vergl. p. 41.

²⁾ Vergl. p. 42.

Während in solcher Lösung der Ac X-Gehalt mit der Halbwertszeit von 11,6 Tagen abnimmt, sollte der Ra-Gehalt konstant bleiben. Schwer vermeidlich waren jedoch Lösungsverluste infolge verschiedener Operationen z. B. durch das Quirlen selbst. Dementsprechend wurde bei der Lösung K, welche hauptsächlich den Versuchen über die Abnahme des Verhältnisses unterlag, die Ra C-Bestimmung mehrmals, und zwar zwischen der ersten und zweiten, der zweiten und dritten und kurz vor der vierten Ac C-Bestimmung gemacht. Die beobachteten und die unter Annahme einer der Zeit proportionalen Abnahme gerechneten Werte finden sich in der Tabelle 3 zusammengestellt:

Tabelle 3.

	Datum	$\lambda_{RaC} \cdot RaC_{\infty}$
berechnet .	 18. III. 21 ^h	79,2
beobachtet.	 19. III. 12 ^h 30	77,8
berechnet .	 20. III. 15 ^h 30	75,2
beobachtet.	 21. III. 17 ^h	72,8
berechnet .	 22. III. 13 ^h	70,9

Die dritte Bestimmung wurde direkt der nachfolgenden Ac C-Bestimmung gegenübergesetzt. Die beiden Ra C-Bestimmungen für die Lösung B wichen voneinander um weniger als 0,5 % ab. Für die Lösungen A und M fanden je nur eine Ra C-Bestimmung statt.

		t	V t	$e^{-\lambda_{AoX}} \cdot t$	V o
К	2,25 ^d 4,02	= 54 ^h 96,5	4,81 : 100 4,12	0,872 0,783	5,52 : 100 5,25
	5,92	142	3,78	0,702	5,39
	20	480	1,75	0,296	(5,91)
М	1	24	4,88	0,943	5,18
А	2,75	66	4,72	0,834	5,66
В	0,417	10	5,49	0,975	5,53
	1,54	37	4,52	0,911	4,96

Tabelle 4.

Die Tabelle 4 enthält in der dritten Kolonne die Werte des Verhältnisses $\lambda_{A\circ C} \cdot AcC_{\infty} / \lambda_{RaC} \cdot RaC_{\infty}$, wie sie im Zeitpunkte t (zweite Kolonne) beobachtet wurden; die Kolonne 5 enthält die für den Zeitpunkt t = 0 berechneten Verhältniswerte auf Grund der Werte der 3. Kolonne. Als Mittelwert aus den sieben Bestimmungen (unter Auslassung des unsicheren, 20^d abliegenden der Lösung K) ergibt sich aus der 5. Kolonne das Verhältnis 5,36:100.

Die Tafel III enthält zum Vergleich das Bild der Exponentialfunktion

$$v = 5,36 e^{-\lambda_{AcX} \cdot t}$$



Daneben sind die wirklich beobachteten Verhältniswerte (3. Kolonne der Tabelle) aufgetragen. Es darf wohl gesagt werden, dass die Punkte in befriedigender Weise auf der Kurve liegen. Das gefundene Resultat von 5,34:100 ist noch nicht definitiv. Es unterliegt noch einer anfänglich unbeachteten Korrektur.

§ 9. Die Randkorrektur.

Die Ionisationskammern waren nicht so bemessen, dass die einseitig ausgesandte α-Strahlung vollständig für Ionisationsarbeit aus-

37

genützt wurde, und zwar erlitten die RaC-Präparate vermöge der grösseren Reichweite des RaC verhältnismässig mehr Verluste als die AcC-Präparate.

Während die genaue rechnerische Ermittlung der Randkorrektur auf grosse Schwierigkeiten stösst, lässt sich durch vereinfachende Annahme eine Antwort erhalten, die wenigstens über die Grössenordnung der Korrektur Aufschluss gibt. Die zylindrischen Ionisationskammern von 9,5 cm Durchmesser und 8,5 cm Länge können gewiss in erster Annäherung durch Hohlkugeln von 9 cm Innendurchmesser ersetzt werden. Die Präparate liegen bei der Messung in der Oberfläche der Kammer. Unter Anwendung der Geigerschen Formel

$$q = \frac{C}{(R-X)^{\frac{1}{1/3}}}$$

für die Braggsche Kurve ergibt sich für den Ionisationsverlust eines nach Durchlaufen der Strecke x absorbierten α -Strahles von der Reichweite R

$$f = \frac{3}{2} C (R - X)^{2/3}$$

Auf der Innenfläche einer die α -Strahlen vollständig absorbierenden Hohlkugel vom Radius r liege ein α -strahlender Punkt. Das Verhältnis von absorbierter Energie zur gesamten einseitig ausgestrahlten Energie ist dann

$$\eta = \frac{3}{10} \frac{R}{r}.$$

In der angenommenen, vereinfachten Anordnung ist kein Punkt des Präparates mehr vor den anderen ausgezeichnet; daher ist η der Verlustfaktor für das Präparat selbst. Man findet im Falle von

AcC	y Aoc	= 0,367
RaC	$\eta_{ m RaC}$	— 0,466

Der beobachtete Verhältniswert Ac: Ra wäre dann mit rund 0,84 zu multiplizieren.

Im Gegensatz zu genauen Berechnungen erwies sich die experimentelle Ermittlung der Randkorrektur als einfach. Die eine der beiden Ionisationskammern wurde ersetzt durch einen Plattenkondensator mit horizontalen Kreisplatten von 20 cm Durchmesser und 10 cm Plattenabstand. Das Gehäuse bildete eine Kartonschachtel.

38

¹) Meyer-Schweidler, Radioaktivität p. 154.

Die untere Platte, auf 400 Volt aufgeladen, trug das Präparat. Die obere Platte, gegenüber dem Gehäuse durch Paraffin isoliert, stand mit dem Faden des Elektrometers in Verbindung. Gegenüber der früheren Anordnung hatte diese den Nachteil der bedeutend kleineren Empfindlichkeit, bedingt durch die Kapazitätsvergrösserung des Fadensystems. Hingegen kommen in solcher Kammer die einseitig ausgesandten α -Strahlen sowohl von Ra C als auch von Ac C vollständig für die Ionisationsarbeit zur Ausnützung.

Das Ra B-Ra C-Präparat wurde nach seiner Herstellung abwechselnd in der neuen und in der alten Kammer gemessen und lieferte demgemäss 2 verschiedene Abfallkurven, durch deren Vergleich sich ergab, dass der Ionisationsstrom in der alten Kammer 76,8% von demjenigen in der neuen Kammer ausmachte. Der entsprechende Versuch für ein Ac B-Ac C-Präparat ergab 81,2%. Demzufolge ist das beobachtete Verhältnis Ac: Ra noch zu multiplizieren mit

$$\frac{76,8}{81,2} = 0,935.$$

Das endgültige Verhältnis Ac: Ra ist also 5,0:100.

§ 10. Kontrollversuche.

Es bleibt noch die Frage zu untersuchen, ob die angewandte Methode wesentlich Fehlerquellen enthält. Insbesondere legt der Vergleich mit früheren Bestimmungen es nahe, nach solchen Quellen zu suchen, welche das Verhältnis Ac: Ra scheinbar erhöhen.

1. Sättigung. Die mittlere Ionendichte von α -Strahlen verschiedener Reichweite ist umso geringer, je grösser die Reichweite ist; daher ist für weiter reichende α -Strahler die Sättigung leichter zu erzielen. Der Mangel an Sättigung könnte demzufolge das Verhältnis Ac: Ra nur scheinbar erniedrigt haben.

Anderseits zeigten die Sättigungsversuche bei der ersten Methode, dass bei 250 Volt bereits sehr gute Sättigung erreicht war. Bei der zweiten Methode wurde unter weit besseren Bedingungen gemessen, nämlich bei höherer Spannung, kleinerer Kammer von ähnlicher Form und bedeutend weiter reichenden α -Strahlen. Mangelhafte Sättigung kann demnach keine Fehlerquelle gewesen sein.

2. Absorption. Die Absorption, die nach den Ausbreitungsversuchen mit ThC (§ 6) doch recht bedeutend ist, wirkt offenbar so, dass für die AcC-Strahlen ein verhältnismässig grösserer Teil der Gesamtenergie verloren geht als für die etwas energiereicheren Strahlen des Ra C. Dementsprechend würde eine eventuelle Korrektur für die Absorption das durch Beobachtung erhaltene Verhältnis Ac: Ra erhöhen. Sie könnte also keineswegs die Abweichung des hier gefundenen Resultates von den früheren erklären.

3. Quirlverfahren. Die wichtigste Frage ist wohl die, ob beim intermittierenden Quirlen nur noch so viel Ra Em in Lösung blieb, dass sie neben der Ac Em keine wesentliche Rolle mehr spielte. Man sollte zwar glauben, man könnte die Reinheit der beschriebenen Ac B-Ac C-Präparate an Hand des zeitlichen Abfalls (logarithmische Gerade!) leicht nachkontrollieren. Indessen zeigt sich aber bei näherem Zusehen, dass in dem für die Messung in Betracht fallenden Zeitraume zwischen der 30. und 60. Minute nach der Fällung ein reines Ra B-Ra C-Präparat ganz ähnlich abfällt wie ein reines Ac B-Ac C-Präparat, insbesondere für eine Ansammlungszeit von nur wenigen Stunden. Die bis zu 20 % Ra B-Ra C enthaltenden Ac B-Ac C-Präparate sind somit praktisch von reinen Präparaten kaum an Hand der Abfallkurve zu unterscheiden.

Die Beantwortung der Frage lieferten Quirlversuche mit Th Em. Eine von den aktiven Niederschlägen der Th Em gereinigte Rd Th-Lösung wurde während 4 Tagen ununterbrochen mit ungefähr derselben Strömungsgeschwindigkeit gequirlt wie seinerzeit die Erzlösung und darauf die bekannte Pb-Bi-Fällung ausgeführt. Eine zweite Messung lieferte die der Lösung entsprechende Gleichgewichtsmenge Th C (2^d Ansammlungszeit ohne Quirlen). Es zeigte sich, dass unter jenen Quirlverhältnissen (Quirlflasche, Strömungsgeschwindigkeit etc.) $1/_{10}$ der Th Em nicht aus der Lösung ausgetrieben wurde. Aus diesen Daten lässt sich berechnen, in welchem Masse die AcEm und die Ra Em unter gleichen Quirlbedingungen ausgetrieben werden. Es sei N die sich zu irgend einem Zeitpunkt in Lösung befindliche Menge (Zahl der Atome) einer der drei Emanationen. Die Menge M der Muttersubstanz sei als konstant vorausgesetzt. Während der verschwindend kleinen Zeit $\triangle t$ ändert sich N um den Betrag

 $\bigtriangleup N = \lambda_M \cdot M \cdot \bigtriangleup t - \lambda_N \cdot N \cdot \bigtriangleup t - \epsilon \cdot N \cdot \bigtriangleup t.$

Der letzte Summand stellt die während der Zeit $\triangle t$ ausgequirlte Emanationsmenge dar; denn diese ist jedenfalls proportional der vorhandenen Menge, proportional der kleinen Zeit $\triangle t$ und im übrigen nur abhängig von den Quirlbedingungen, nicht aber von der Art der Emanation (aus Gründen der Isotopie). Für kleiner werdendes $\triangle t$ führt diese Gleichung im Grenzübergang auf die Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \lambda_{\mathrm{M}} \cdot \mathrm{M} - (\lambda_{\mathrm{N}} + \varepsilon) \mathrm{N},$$

d. h. die Emanation ist in Lösung immer in solcher Menge vorhanden, als ob sie die Zerfallskonstante $\lambda_N + \varepsilon$ besässe. Zeitlich strebt sie einem Gleichgewichtszustande zu, der charakterisiert ist durch die Gleichung

$$\lambda_{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{M} = (\lambda_{\mathbf{N}} + \varepsilon) \mathbf{N}_{\mathbf{m}}^{*}.$$

 N_{∞}^{*} ist die schliesslich in Lösung bleibende Emanationsmenge. Natürlich besteht neben dieser Gleichung noch die entsprechende für die eigentliche Gleichgewichtsmenge N_{∞}

$$\lambda_{\mathbf{M}} \cdot \mathbf{M} = \lambda_{\mathbf{N}} \cdot \mathbf{N}_{\boldsymbol{\omega}}.$$

Die Zahl, die angibt, welcher Teil der Gleichgewichtsmenge Emanation nicht ausgetrieben wird, ist somit

$$r = \frac{\lambda_N}{\lambda_N + \varepsilon}$$
 oder kürzer $\frac{\lambda}{\lambda + \varepsilon}$,

eine von der Muttersubstanz völlig unabhängige Grösse. Ist nun für eine Emanation mit der Zerfallskonstanten λ_1 die Zahl \mathbf{r}_1 bestimmt worden, so berechnet sich für eine andere Emanation (λ) die entsprechende Zahl r wie folgt:

$$r = \frac{\lambda}{\lambda_1 \left(\frac{1}{r_1} - 1\right) + \lambda}.$$

Für Th Em ($\lambda = 0,0127$ sec.⁻¹) lieferte der Versuch $r_1 = 1/_{10}$. Daraus folgt für

> Ac Em ($\lambda = 0.177 \cdot \text{sec.}^{-1}$) $r_{AcEm} = 0.60$ Ra Em ($\lambda = 2.08 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}^{-1}$) $r_{RaEm} = 1.8 \cdot 10^{-5}$

Auch wenn die verbliebene Menge an Ra Em zehnmal grösser gewesen wäre, fiele sie dennoch ausser Betracht.

Anders verhält es sich bei abwechselndem Quirlen. Bis Ende der 9. Minute Ruhepause haben sich von der Ra Em-Gleichgewichtsmenge bereits $1,1^{0}/_{00}$ nachgebildet. Im Mittel verbleiben somit während der Quirlperiode von 10 Minuten $1/_{2}$. $9/_{10}$. $1,1^{0}/_{00} = 0,5^{0}/_{00}$ in Lösung.

Durch direkte Messung an einer etliche Jahre alten, voraussichtlich Ac-freien Ra-Lösung aus der Sammlung des Institutes ergab sich, dass bei intermittierendem Quirlen $0,6^{0}/_{00}$ der Ra Em in Lösung blieb. Diese Korrektur von $0,6^{0}/_{00}$ ist in allen Ac C-Bestimmungen berücksichtigt. Im weiteren kamen zum Vergleich zwei Ac B-Ac C-Niederschläge, angesammelt in einer Erzlösung, welche das eine Mal während Stunden intermittierend, das andere Mal ununterbrochen gequirlt worden war. Es zeigte sich, dass bei ununterbrochenem Quirlen von der Ac Em nur $1/_5$, also halb so viel wie oben aus den Versuchen mit Th Em berechnet, ausgetrieben wurde.

In befriedigender Uebereinstimmung stehen damit auch die Versuche der ersten Methode. In Tafel II verhielten sich die Ionisationsströme Ac Em: Ra Em für hohe Strömungsgeschwindigkeiten und hohe Temperatur wie 2,4:100, für Zimmertemperatur wie 1,6:100. Dabei war die Quirlflasche bedeutend kleiner, die Ausbeute an Ac Em also verhältnismässig besser.

Zusammenfassung.

Es wurde die Bestimmung des Verhältnisses von Ac: Ra in Joachimstaler Pechblende an Hand zweier verschiedener Methoden versucht. Die erste stützte sich auf Messungen der Gleichgewichtsmengen der Ac Em und der Ra Em und ergab nur, dass das Verhältnis wesentlich grösser als 2,5:100 sein muss. Bei der zweiten Methode gelangten die aktiven Niederschläge der Ac Em und der Ra Em zur Vergleichung. Diese Messungen lieferten eindeutig ein Verhältnis Ac: Ra = 5,0:100. Die Diskussion zeigte, dass dieses Resultat zuverlässig ist.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Kessler, wurde als Sohn des Jakob und der Bertha Kessler-Zingg am 27. März 1894 in meiner Heimatgemeinde Buch bei Affeltrangen (Thurgau) geboren. Nach Besuch der dortigen Primarund Sekundarschule trat ich im Frühjahr 1910 in die Industrieabteilung der Kantonschule Frauenfeld ein, woselbst ich im Herbst 1913 die Maturitätsprüfung ablegte. Darauf begann ich meine Studien an der VIII. Abteilung der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich. Im Herbst 1920 erwarb ich das Diplom als Fachlehrer für Mathematik und Physik. Vom Oktober 1920 bis zum Frühjahr 1922 nahm ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Piccard die zu vorliegender Arbeit nötigen Untersuchungen vor. Etliche Kontrollversuche, die sich nach Abschluss der Hauptarbeit noch aufdrängten und die während des Sommersemesters 1922 zur Ausführung gelangten, sind dieser Arbeit beigefügt. - Meine Studienzeit wurde häufig durch Militärdienst unterbrochen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Piccard, möchte ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen für das rege Interesse und die Ratschläge, die er meiner Arbeit jederzeit zuteil werden liess.

Bei der Ausführung der Messungen leistete mir Herr Herm. Burkhart wertvolle Dienste. Ich spreche auch ihm hiemit meinen herzlichen Dank aus.