

Ueber die Bildung von Helium aus der Radiumemanation.

Von

F. Himstedt und G. Meyer.

1. RAMSAY und SODDY haben in Proc. Roy. Soc. August 1903 über Versuche berichtet, durch die sie nachgewiesen haben, dass sich in den Gasen, welche man beim Auflösen eines GIESELSCHEN $RaBr_2$ -Präparates in Wasser erhält, He befindet. Es ist bekannt, dass die Uranerze, aus denen das Ra gewonnen wird, He enthalten, und es kann deshalb die Frage aufgeworfen werden, ist das gefundene Gas sozusagen aus den Erzen „verschlepptes“ He , oder ist dieses Gas erst in dem Ra entstanden, ist es vielleicht ein Umwandlungsprodukt der mit der Zeit verschwindenden radioaktiven Emanation?

Um diese Frage zu beantworten, haben RAMSAY und SODDY „The maximum amount of the emanation obtained from 50 mgr radium bromide“ mit Sauerstoff durch ein in flüssiger Luft gekühltes Rohr geleitet, in dem die Emanation zurückgehalten wurde, haben ausgepumpt und noch einmal mit Sauerstoff durchgespült, dann wieder ausgepumpt und abgeschmolzen. Das erhaltene Spektrum, schreiben die Verfasser, war ein neues, enthielt aber keine He -Linien. Nach Verlauf von vier Tagen traten diese auf, und nach fünf Tagen konnten die gelbe, die grüne, zwei blaue und die violette He -Linie bestimmt werden. RAMSAY und SODDY ziehen aus dieser Beobachtung den Schluss, dass sich durch den Zerfall der Emanation das He gebildet habe.

Nun stammt aber die Emanation aus dem Ra , das nach den spektralanalytischen Untersuchungen sicher als Element zu bezeichnen ist, und wir hätten hiernach in den RAMSAY-SODDYschen Experimenten den bisher noch nie beobachteten Vorgang, dass ein Element sich umwandeln kann in ein anderes, eine Beobachtung, die

uns zwingen würde, unsere Vorstellungen über chemische Elemente und Atome wesentlich zu modifizieren. Es erscheint deshalb nicht nur wünschenswert, sondern geradezu dringend geboten, auf das sorgfältigste zu prüfen, ob sich die erwähnte Beobachtung nicht etwa doch in Uebereinstimmung mit den bisherigen Anschauungen und aus bekannten Erscheinungen erklären lässt.

Es ist bekannt¹, dass wenn einem Gase in einer Spektralröhre Spuren eines zweiten Gases beigemischt sind, die Linien dieses letzteren erst dann sichtbar werden, wenn sein Prozentsatz einen bestimmten Grenzwert erreicht resp. überschritten hat. Es wäre also an sich nicht undenkbar, dass am ersten Tage die Linien des *He* um deswillen nicht beobachtet wurden, weil die miteingeschlossene Emanation die Leitung des Stromes übernahm, und erst als die Emanation nach 4—5 Tagen wesentlich abgenommen hatte (möglichen Falls durch Okklusion oder Verbindung mit den Glaswänden), wären die Linien des von Anfang an vielleicht in minimaler Menge vorhanden gewesenen *He* hervorgetreten. Man sieht, es würde bei dieser Auffassung alles darauf ankommen, zu entscheiden, ob bei den Versuchen von RAMSAY und SODDY Spuren von *He* schon von Anfang an in der Spektralröhre vorhanden waren oder nicht. Die Verfasser geben leider nicht an, wie die Emanation aus dem *Ra* gewonnen wurde. Wurde sie bei der Auflösung des *Ra Br₂* in Wasser aufgefangen, so wäre sie sicher anfangs mit *He* gemischt gewesen und es würde sich dann fragen, ob das einmalige Durchspülen mit Sauerstoff genügt hätte, das *He* vollständig zu beseitigen. Die kurze Mitteilung in der Proc. Roy. Soc. macht es unmöglich, hierüber ein absolut sicheres Urteil sich zu bilden.

2. CURIE und DEWAR² haben die sehr beträchtliche Menge von 0,42 g CURIESchen Radiumbromids in ein Quarzrohr gebracht, und dieses so weit als möglich evakuiert. Hierauf wurde das Präparat geschmolzen, und es konnten die dabei frei werdenden Gase abgepumpt und aufgefangen werden. In diesen konnte *He* nicht nachgewiesen werden, wahrscheinlich, weil verglichen mit den andern Gasen, prozentisch zu wenig davon vorhanden war. Die spektroskopische Untersuchung des evakuierten und abgeschmolzenen Quarzrohres durch DESLANDRES ergab in demselben nur *He*-Linien. Die von RAMSAY und SODDY beobachtete Tatsache, dass aus dem *Ra*

¹ RAMSAY und COLLEY, Proc. Roy. Soc. 59, S. 257, 1896.

² CURIE und DEWAR, Chem. News 89, S. 85, 1904.

ausser andern Gasen auch *He* gewonnen werden kann, ist durch diese Versuche also bestätigt. CURIE und DEWAR heben aber besonders hervor, dass die Frage, ob dieses *He* in resp. aus dem *Ra* sich neu bilde, erst entschieden werden könne, wenn sich bei späteren Untersuchungen eine Vermehrung des *He* nachweisen lasse.

3. INDIKSON berichtet in der *Physikalischen Zeitschrift*¹ über Versuche, bei denen die Gase, welche bei dem Auflösen von 10 mgr *Ra Br₂* in *H₂O* gewonnen wurden, in eine vorher evakuierte Spektrallröhre geleitet und in dieser 24 Stunden gelassen wurden. Hierauf wurde die Röhre evakuiert und zugeschmolzen. Unmittelbar nach der Herstellung war keine *He*-Linie zu beobachten, nach 14 Tagen glaubt der Verfasser die rote, die grüne, eine blaue und eine violette *He*-Linie gesehen zu haben. Die gelbe Linie ist auffallenderweise nicht vorhanden. Nach unsern Erfahrungen muss es ausserordentlich schwer sein, in einem so komplizierten Spektrum, wie es hier aufgetreten sein muss, denn es war in der Röhre sicher Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd vorhanden, die *He*-Linien zu identifizieren. Wir glaubten bei den noch zu beschreibenden Versuchen gleich anfangs bei zwei Röhren sofort die grüne und auch die blaue *He*-Linie zu sehen, überzeugten uns dann aber bei der Untersuchung mit dem Gitterspektrographen, dass uns eine der überaus zahlreichen Linien des sekundären Wasserstoffspektrums getäuscht hatte, die im Spektrum zweiter Ordnung noch fast genau mit der grünen *He*-Linie zusammenfiel, in der dritten Ordnung aber deutlich von ihr verschieden war.

Wie dem aber auch sei, hat man bei dem RAMSAY-SODDYSchen Versuche die Möglichkeit ins Auge gefasst, dass es sich um „verschlepptes“ *He* handeln könne, so muss man das hier auch zugeben, denn zur Untersuchung sind direkt alle die Gase benutzt, welche bei der Auflösung des *Ra Br₂* in Wasser frei geworden sind.

4. Als wir im Herbst v. Js. von der bedeutsamen Entdeckung von RAMSAY und SODDY hörten, waren wir, wie der eine von uns schon berichtet hat², mit Versuchen beschäftigt, die Emanation der Wasserquellen spektroskopisch zu untersuchen. Wir hatten dadurch einige Erfahrung auf diesem Gebiete gesammelt und entschlossen uns um so leichter, eine Bestätigung der RAMSAY-SODDYSchen Beobachtungen zu versuchen, als Herr Professor GIESEL auf eine diesbezügliche

¹ INDIKSON, *Physikalische Zeitschrift* V, 214, 1904.

² F. HIMSTEDT, *Ber. d. Naturf. Ges. Freiburg i. Br.*, 1903.

Anfrage sich freundlicherweise bereit erklärte, uns hierzu 50 mgr seines reinsten $RaBr_2$ zu überlassen: Das Präparat wurde in ein U-förmiges Glasrohr gebracht, das an das herzustellende Vakuumrohr angeschmolzen war. Dieses hatte zwei vertikale Schenkel von 1,2 cm Durchmesser und 12 cm Länge, die unten durch eine 1 mm weite, 5 cm lange Kapillare miteinander verbunden waren und am oberen Ende je eine Aluminiumdrahtelektrode hatten. Das Rohr war unter Zwischenschaltung zweier U-Röhren, die zur Abhaltung der Quecksilberdämpfe mit Schwefel resp. Blattgold gefüllt waren, an die Quecksilberluftpumpe angeschmolzen. Zuerst wurde das Ganze möglichst weit evakuiert, dann wurde das Spektralrohr in flüssige Luft getaucht und seine Elektroden wurden, miteinander verbunden, an —4000 Volt gelegt. Hierauf wurde 3×24 Stunden lang sorgfältig gereinigter Wasserstoff, der zwecks vollständiger Trocknung durch ein langes, in flüssige Luft tauchendes Spiralrohr aus Glas geleitet war, über das Radiumpräparat weg durch das Spektralrohr geleitet. Nachdem das Rohr mit dem Radium abgeschmolzen war, wurde das Spektralrohr, während es noch in flüssiger Luft sich befand, so weit als möglich evakuiert und abgeschmolzen. Nach dem intensiven Leuchten, das es im Dunkeln zeigte, musste das Rohr sehr viel Emanation enthalten. Dasselbe zeigte das primäre und sekundäre Wasserstoffspektrum und — offenbar von dem gefetteten Hahne des Wasserstoffentwicklungsapparates herrührend — CO -Banden, die im blauen und violetten Teile des Spektrums durch ihre Helligkeit recht störend wirkten. Von He war auch nach zehn Tagen trotz sorgfältigster Beobachtung keine Spur zu entdecken. Wir haben das Rohr mit einem sehr lichtstarken HEELEschen Spektralapparate, dessen Dispersion die Na -Linie sehr bequem doppelt zu sehen gestattet, untersucht, wobei das Spektrum eines He -Rohres stets gleichzeitig ins Gesichtsfeld geworfen wurde. Wir haben die Untersuchung in der gleichen Weise mit einem STEINHEILschen Gitterspektrographen, der ein ROWLANDSches Plangitter enthält, gemacht und zwar sowohl im Spektrum erster als zweiter Ordnung; das Resultat war stets negativ.

Nach acht Wochen, als das Selbstleuchten des Rohres bedeutend abgenommen hatte, immerhin mit gut dunkel adaptiertem Auge noch wahrnehmbar war, wurde mit Hilfe eines ROWLANDSchen Konkavgitters eine photographische Aufnahme des Rohres gemacht, wobei das Rohr 39 Stunden lang mit ziemlich kräftigem Induktionsstromes getrieben wurde. Um die Ausmessung des Spektrums zu

ermöglichen, wurde das Eisenspektrum darüber photographiert. Wieder konnte keine *He*-Linie gefunden werden.

Das Rohr war am 12. Dezember v. Js. abgeschmolzen, Ende Februar ergab eine neue Untersuchung zum ersten Male den Eindruck, als ob die D_3 -Linie und die grüne Linie angedeutet sei. Zu einem sicheren Urteil kamen wir indessen nicht, da mit dem Gitterspektrographen die Linien nicht zu sehen waren, zweifelsohne weil der Apparat bedeutend lichtschwächer ist.

In der ersten Aprilwoche war die D_3 -Linie sicher zu konstatieren, und seit Mitte Mai sind die rote, gelbe, grüne und blaue *He*-Linie sichtbar. Wir haben sie identifiziert durch das Zusammenfallen mit den durch das Vergleichsprisma von einem *He*-Rohre gelieferten Linien. Wir haben sie aber weiter auch bestimmt mit Hilfe eines sehr lichtstarken KRÜSS'schen Spektralapparates durch Einstellen des Fadenkreuzes auf die Linien und Ablesung an der in Wellenlängen geaichten, mit Mikrometerschraube versehenen Kreisteilung.

Um ganz sicher zu gehen, haben wir uns weiter Rohre hergestellt, in denen wir dem Wasserstoff 10, 15, 20 % *He* zugemischt haben, und die wir möglichst bis zu demselben Grade ausgepumpt haben, wie das Rohr mit der Emanation, so dass sie annähernd den gleichen Untergrund zeigen. Die Vergleichung dieser Rohre mit dem Emanationsrohre schliesst jeden Zweifel aus, dass in dem letzteren jetzt *He* vorhanden ist. Dass diese Linien in unserem Rohre erst nach Verlauf längerer Zeit aufgetreten sind, während RAMSAY und SODDY schon nach fünf Tagen das Auftreten von *He* konstatieren konnten, erklärt sich vielleicht daraus, dass in unserem Rohre, weil es in flüssiger Luft abgeschmolzen wurde, kein sehr niedriger Druck vorhanden ist. Vielleicht ist die Wahrnehmung des *He* überhaupt erst dadurch ermöglicht worden, dass wir das Rohr bei den photographischen Aufnahmen sehr lange getrieben haben. Aus den Erfahrungen mit Röntgenröhren weiss man, dass bei längerem Betriebe Gas von den Elektroden resp. den Wänden okkludiert wird. Ist dies mit dem Wasserstoff eingetreten, so würde dadurch der Prozentgehalt an *He* ein grösserer geworden, die Chance, dasselbe in dem Gasgemische zu finden, verbessert sein.

Wir haben das Radiumpräparat bei unsern Versuchen zuerst ins Vakuum gebracht, um möglichst die eingeschlossenen Gase zu entfernen. Wir haben dasselbe nachher weder erhitzt noch aufgelöst, sondern die Emanation dadurch gewonnen, dass wir bei

Atmosphärendruck Wasserstoff darüber geleitet haben. Es muss deshalb als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden, dass hierbei noch okkludierte Gase, die durch das Vakuum nicht beseitigt waren, mitgeführt worden sind. Dann haben wir aber anfänglich in unserem Rohre kein *He*, sondern nur Wasserstoff und Emanation gehabt, und das jetzt jederzeit in dem Rohre zu sehende *He* muss sich aus der Emanation gebildet haben.

5. 25 mgr des GIESELSchen $RaBr_2$ wurden in ein kleines, U-förmiges Glasrohr mit angeschmolzener Mikroentladungsröhre gebracht. Es wurde aufs äusserste evakuiert, getrockneter Wasserstoff eingelassen, wieder evakuiert usf. Im ganzen wurde der Prozess zehnmal wiederholt, und schliesslich wurde das Rohr hoch evakuiert abgeschmolzen.

Selbst mit vollständig ausgeruhtem Auge war kaum ein Schein einer schwach leuchtenden Emanation zu sehen. Die spektroskopische Untersuchung ergab Wasserstoff und Spuren von *CO*. Nach Verlauf von 14 Tagen hatte sich das Spektrum nicht nachweisbar geändert, wohl aber hatte die Emanation zugenommen, so dass im Dunkelzimmer das Leuchten des U-Rohres und der kleinen Kugeln des Entladungsrohres gut gesehen werden konnte, die enge Kapillare erschien allerdings noch dunkel. Also eine Produktion von Emanation hatte auch im Vakuum stattgefunden, entgegen einer Angabe von CURIE und DEBIERNE, aber dieselbe schien unzweifelhaft geringer, als sie im luftgefüllten Raume in gleicher Zeit gewesen sein würde.

Das Rohr blieb drei Monate sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war in demselben *He* vorhanden. Die gelbe, die grüne und eine blaue Linie sind sicher nachweisbar, ob die rote Linie erkennbar ist, müssen wir als zweifelhaft bezeichnen. Eintauchen des U-Rohres in flüssige Luft bringt keine besondere Veränderung des Spektrums hervor.

6. Die zweite Hälfte unseres $RaBr_2$ -Vorrates war bei einem missglückten Versuche mit konzentrierter H_2SO_4 überschüttet worden und hatte sich in $RaSO_4$ verwandelt. Die H_2SO_4 wurde mit viel Wasser verdünnt, abfiltriert, getrocknet und das Präparat mit alkoholischer Schwefelsäure abgeraucht. Da von Siegellack herführende Teilchen dem Präparate beigemischt waren, so wurde im Platintiegel auf Rotglut erhitzt.

Diese Prozedur schadete für unsere Zwecke durchaus nicht, im Gegenteil, es kam uns darauf an, dem Radiumpräparate nach Möglichkeit das darin etwa aufgespeicherte *He* zu entziehen, um zu

sehen, ob nach Verlauf längerer Zeit wieder *He* in demselben vorhanden wäre. Zu dem Zwecke wurde das $RaSO_4$ in ein 10 cm langes, an einem Ende zugeschmolzenes Quarzrohr gebracht, an das mit Siegellack ein Mikrovakuumrohr ohne Elektroden angekittet war. Nachdem mehrmals ausgepumpt und mit Wasserstoff ausgespült war, wurde das Präparat, während die KAHLBAUMSche Quecksilberpumpe unausgesetzt in Tätigkeit war, 20 Minuten lang auf helle Rotglut erhitzt. Der Versuch missglückte und wurde wiederholt, nachdem die Siegellackkittung durch einen Schliff ersetzt war, der mit Hausenblaseleim gekittet, und nachdem dieser getrocknet, mit Marineleim überzogen war. Das $RaSO_4$ wurde 30 Minuten auf heller Rotglut gehalten, hierauf das Ganze mehrmals mit Wasserstoff ausgespült, und nachdem wieder evakuiert war, wurde das Vakuumrohr mit angekittetem Quarzrohr abgeschmolzen. Mit dem Induktorium betrieben, leuchtete das stark ausgepumpte elektrodenlose Rohr nur sehr schwach; mit Teslaströmen wurde das Licht bedeutend stärker, so dass die spektralanalytische Untersuchung keine Schwierigkeiten bot. Nach der Anfertigung und an den beiden folgenden Tagen war kein *He* nachweisbar. Nachdem das Rohr drei Wochen gelegen hatte, waren die rote, gelbe, grüne und blaue *He*-Linie eben sichtbar. Nach Verlauf von weiteren zwei Wochen hatte die Helligkeit der Linien um ein ganz geringes nur zugenommen, aber sie waren sicher als *He*-Linien zu identifizieren. Das $RaSO_4$ in dem Quarzrohre wurde nun wieder auf helle Rotglut erhitzt; der ganze Apparat füllte sich mit helleuchtender Emanation, und die Intensität der *He*-Linien nahm wenig, aber in sicher zu erkennender Weise zu. Wurde jetzt das Quarzrohr in flüssige Luft getaucht, so wurde der Untergrund des Spektrums ganz allmählich dunkler, und die *He*-Linien hoben sich scharf und glänzend von ihm ab. Das Quarzrohr musste ca. $\frac{1}{2}$ Stunde in flüssige Luft eingetaucht bleiben, ehe das Maximum in der Helligkeit der *He*-Linien eingetreten war. Es konnten jetzt sogar noch mehrere der weniger hellen *He*-Linien festgestellt werden. Wurde nun die flüssige Luft fortgenommen, so schlug nach wenigen Minuten das bisher vorhandene Linienspektrum in ein ganz anderes Bandenspektrum um, in dem nur schwer noch die gelbe und die grüne *He*-Linie erkannt werden konnten. Mit fortschreitender Erwärmung des Quarzrohres verschwand ziemlich schnell wieder der scharf ausgeprägte Charakter des Bandenspektrums, indem sich der ganze Untergrund wieder ziemlich gleichmässig hell zeigte und die *He*-Linien

in derselben Stärke auftraten wie vor der Abkühlung. Der eben geschilderte Kreisprozess liess sich beliebig oft, stets mit dem gleichen Erfolge wiederholen. Man hat beim Beobachten des plötzlichen Umschlagens des Spektrums sofort den Eindruck: Jetzt muss irgend etwas, das sich beim Abkühlen langsam kondensiert hat, plötzlich wieder verdampfen. Wir haben versucht, das Bandenspektrum aufzumessen, doch ist es uns noch nicht gelungen, die Temperatur, bei der es beständig ist, zu finden, resp. konstant zu halten. Wir können deshalb aus unsern bisherigen Messungen noch nicht entscheiden, ist es das neue Spektrum der Emanation oder nur das von *CO*.

Wir haben bei den vorstehend beschriebenen Versuchen das *RaSO₄* zuerst längere Zeit auf dunkle Rotglut, dann zweimal 20 resp. 30 Minuten lang im Vakuum auf helle Rotglut erhitzt, und haben alle dabei ausgetretenen Gase weggespült und weggepumpt. Trotzdem ist nach Verlauf von drei resp. fünf Wochen wieder *He* vorhanden gewesen. Will man nicht annehmen, dass das *Ra* das *He* ähnlich fest hält, wie etwa das Palladium den Wasserstoff, so dass es also nicht absolut undenkbar wäre, dass trotz des langen und wiederholten Glühens und Auspumpens noch immer *He* okkludiert war, so bleibt nur die eine Erklärung über, dass in der Tat neues *He* aus dem Radiumpräparate hervorgegangen ist. Darüber, wie das *He* entstanden ist, wird man unserer Ansicht nach erst dann begründete Vermutungen aufstellen können, wenn das Wesen der Emanation weiter ergründet ist.

7. Zum Schluss möchten wir nicht unerwähnt lassen, dass wir *He* auch in einem Rohre gefunden haben, das der eine von uns¹ gelegentlich einer mit Herrn TH. GANZ unternommenen Untersuchung vor vier Jahren mit ca. $\frac{1}{2}$ g DE HAËNSchen Präparates beschickt, mit Wasserstoff ausgespült und dann bis zum Auftreten von Kathodenstrahlen ausgepumpt hatte. Das Präparat war damals ziemlich stark erhitzt, auch waren Spuren davon in die Kapillare gebracht, um sie durch den Strom zu erhitzen, in der Hoffnung, auf diese Weise das *Ra*-Spektrum beobachten zu können. Unter den im Beobachtungsjournal, 12. Januar 1900, verzeichneten Linien findet sich keine *He*-Linie, allerdings ist zu bemerken, dass nach diesen nicht gesucht wurde. Jetzt konnten in dem Rohre die gelbe und die grüne *He*-Linie identifiziert werden.

Freiburg i. Br., Juni 1904.

¹ G. MEYER.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg im Breisgau](#)

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: [14](#)

Autor(en)/Author(s): Himstedt Franz

Artikel/Article: [Ueber die Bildung von Helium aus der Radiumemanation. 222-229](#)