

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung
Nr. 175

Über eine Methode zur Messung kleinster Emanationsmengen und ihre Anwendung zur Bestimmung des Radiumgehaltes einiger Meteorite

Von
Grete Halledauer

(Aus dem physikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Wien)

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jänner 1925)

Für die Bestimmung kleinster Radiummengen mittels der Emanationsmethode ist das von J. Joly ausgearbeitete Verfahren¹ zweifellos das empfindlichste und was die Apparatur anlangt, das einfachste. Die Ionisationskammer, eine Glaskugel von zirka $\frac{1}{2}$ Liter Größe, enthält als Meßinstrument ein Goldblättchen von ein paar Zentimeter Länge und einigen Millimetern Breite, das mittels Schwefel isoliert ist. Es wird geladen und sein Rückgang durch ein Mikroskop an einer Okularskala beobachtet. Zunächst mißt man durch etwa eine Stunde den »natürlichen« Verlust, dann nach Einfüllung der Emanation die durch sie bewirkte Steigerung des Rückganges. Die Annahme, daß die natürliche Zerstreuung während der Messung dieselbe ist, wie man sie vorher beobachtete, wird wohl nicht immer zutreffen, aber hiervon abgesehen, ist ein empfindlicheres und einwandfreieres Verfahren kaum denkbar und wenn im folgenden eine abweichende Methode eingeschlagen wird, so soll durch sie die Empfindlichkeit der Joly'schen Meßanordnung nicht übertroffen, sondern nur erreicht werden. Daß hierbei auch das Meßinstrument aus der Ionisationskammer entfernt, statt des Entladungs- das Aufladeverfahren verwendet, die natürliche Zerstreuung nicht vorher, sondern gleichzeitig bestimmt und die Zeitdauer der eigentlichen Messung auf etwa 2 Minuten gekürzt wird, dürfte aber gegenüber dem Verfahren von Joly als Vorteil empfunden werden.

Die Anwendung der Auflademethode und eines der bekannten Elektrometer von kleiner Kapazität (Einfadenelektrometer), wobei das Meßinstrument in dauernder Verbindung mit der Elektrode der Ionisationskammer steht, ist ohne weiters nur bis zu Emanationsmengen möglich, die etwa 10^{-11} bis höchstens 10^{-12} g Radium entsprechen (vgl. z. B. Mache und Bamberger, diese Sitzungsber. 123, 325 [1914]). Die Messung kleinerer Mengen als der genannten wird nach diesem Verfahren aus verschiedenen Gründen ganz unsicher:

¹ Phil. Mag. 17, 760 (1909); 22, 134 (1911).

Zunächst kommen als störend die Nullpunktverschiebungen in Betracht, die teils von Luftströmungen im Instrument herrühren, oder wenn man diese nach Möglichkeit entfernt, durch die Schwankungen in der Spannung der Trockensäulen des Instrumentes oder der Batterie, die zur Aufladung der Schneiden dient, hervorgerufen werden. Bei der langen Zeit, die gewartet werden muß, bis der Faden über eine genügende Zahl von Skalenteilen gewandert ist, und bei dem verhältnismäßig großen Temperaturkoeffizienten der Spannung von Bleiakkumulatoren bedeutet das eine schwer ganz zu beseitigende Fehlerquelle, die wegen der elastischen Nachwirkung, welche der Faden zeigt, auch nicht durch Bestimmung der Lage des Nullpunktes am Anfang und Ende der Messung einwandfrei zu korrigieren ist, wenn es sich einmal um so kleine Effekte handelt.

Noch störender wirkt natürlich jede Änderung in der Spannung derjenigen Batterie, welche man bei Anwendung der Auflademethode an die Ionisationskammer anlegen muß, da jede solche Änderung vom Elektrometer voll angezeigt wird und vom Effekt der Emanation und ihrer Produkte nur unter Verwendung eines zweiten, die Spannung der Batterie kontrollierenden Elektrometers getrennt werden könnte.

Endlich steht dem Verfahren bei Anwendung auf kleinste Emanationsmengen auch noch die Ohm'sche Zerstreung im Wege, welche im Elektrometer und der Zuleitung auftritt und sich als Verlangsamung der Aufladung mit wachsendem Potential geltend machen kann. Weder ist das Instrument genügend luftdicht, noch ist der aktive Belag an den von Kabeln durchzogenen Wänden des Laboratoriums so stabil, daß mit der Konstanz dieser Zerstreung während der langen Dauer einer Messung gerechnet werden könnte.

Wenn schließlich nochmals auf die auch das Verfahren von Joly treffende Unsicherheit hingewiesen wird, mit der man die natürliche Zerstreung in der Ionisationskammer durch einen der eigentlichen Messung lange Zeit (bei Abwarten des radioaktiven Gleichgewichtes 4 Stunden!) vorausgehenden Vorversuch bestimmt, so sind damit die hier in Betracht kommenden wichtigsten Fehlerquellen wohl erschöpft.

Es lassen sich nun aber alle diese oben gekennzeichneten Fehlerquellen der Auflademethode mit einem Schlage beseitigen, wenn man, einem Vorschlage folgend, den ich Prof. H. Mache verdanke, einerseits die Ionisationskammer während der ganzen Aufladezeit vom Elektrometer völlig trennt und nur zum Schlusse zwecks Messung des auf der Elektrode erzielten Potentials ganz kurz mit ihm in Verbindung bringt, anderseits in einer zweiten, in jeder Hinsicht gleichen und von derselben Batterie aus aufgeladenen Ionisationskammer gleichzeitig die natürliche Zerstreung mißt. Da die Messung selbst jetzt nur wenige Sekunden dauert, sind Störungen durch Nullpunktverschiebungen oder Zerstreung im Meßinstrument ganz vermieden. Aber auch Potentialänderungen der Aufladebatterie und Schwankungen der natürlichen Zerstreung werden jetzt

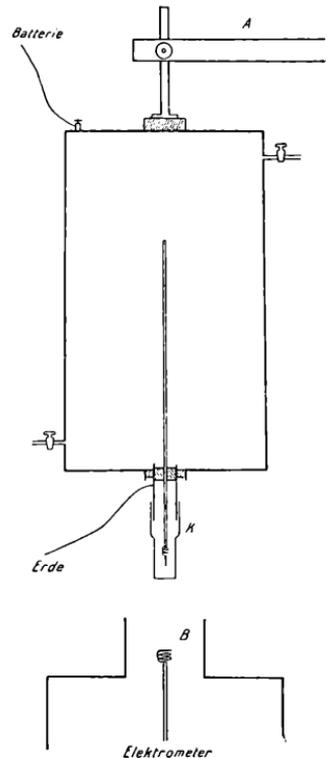
unschädlich, da sie gleichzeitig an der zweiten Kammer gemessen werden. Die verwendete Apparatur war die folgende:

Die beiden Ionisationskammern waren aus dünnem Zinkblech hergestellte Zylinder von 10 *cm* Durchmesser und 17 *cm* Höhe. Im Boden der Zylinder war zentral je ein Bernsteinpfropfen mit geerdetem Schutzring eingekittet. Durch den Bernstein ragte die Elektrode, ein 2 *mm* starker Messingdraht, bis zu zwei Drittel der Höhe des Zylinders in diesen hinein, während sie unten 4 *cm* aus der Kammer herausstand und dort in eine schwache Spiralfeder mit einer Platinspitze am Ende ausging. Wurde über den geerdeten Schutzring eine Kappe aus Messingblech (*K*) geschoben, so war, je nachdem man die zügig aufgepaßte Kappe mehr oder weniger in die Höhe schob, die Elektrode entweder geerdet oder frei und ging der Strom von dem durch eine Akkumulatorenbatterie auf 80 Volt geladenen Zylinder entweder zur Erde oder lud die Elektrode auf.

Die beiden Kammern wurden mit Luft gefüllt, die man dem Freien entnommen und durch Hindurchperlen durch ausgekochtes Toluol und Leiten über metallisches Natrium von Emanation befreit und getrocknet hatte. Wurden dann an beiden Kammern die Kappen soweit heruntergezogen, daß die Erde von den Platinspitzen abgehoben war, so luden sich die Elektroden infolge der natürlichen Zerstreuung in gleichen Zeiten stets zu fast genau gleichen Potentialen auf; eine kleine ganz proportionale Differenz war wohl in einem geringen Kapazitätsunterschied der beiden Kammern begründet. War hingegen in eine der Kammern die zu messende Emanationsmenge eingeführt (wegen Ausbildung von Restaktivität empfiehlt es sich, die Kammern abwechselnd zu benützen), so konnte jetzt ihre ionisierende Wirkung durch die Differenz der in beiden Kammern während gleicher Zeiten (gewöhnlich 7 Minuten) erreichten Elektrodenpotentiale gemessen werden.

Diese Messung geschah in der folgenden Weise:

An der Decke der Zylinder war isoliert je ein Messingstab angeschraubt und mit diesem Stab hing jeder der beiden Zylinder an einem um seine Mitte drehbaren Arm (*A*), der mittels eines Zahnstangengetriebes rasch gehoben oder gesenkt werden konnte. Nach Abziehen der Kappe ließ sich so durch Senken des Armes die



Platinspitze der betreffenden Elektrode rasch mit einem kleinen Platinblech (*B*) in Berührung bringen, das gleichfalls federnd auf dem Fadenträger eines darunter stehenden Elster-Geitel'schen Einfadenelektrometers befestigt war. Durch Drehung des Armes waren die beiden Messungen kurz nacheinander vorzunehmen. Um genau gleiche Aufladezeiten einhalten zu können, wurde die Elektrode der einen Kammer stets um eine Minute früher von der Erde abgehoben, als die der anderen.

Die Kapazität jeder der beiden Elektroden in Verbindung mit dem Elektrometer wurde mittels eines Harms'schen Kondensators zu 8.8 cm gemessen, mit einem wahrscheinlichen Fehler von 2% . Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug 50 Skalenteile für ein Volt. Proportionalität war innerhalb des Meßbereiches vorhanden. Luftströmungen im Elektrometer, die selbst hier, wo das Meßinstrument nur ganz kurze Zeit mit der Elektrode in Verbindung steht, die Resultate fälschen könnten, wurden durch Einwickeln des Elektrometers in schlechte Wärmeleiter und Filtrieren des zur Skalenbeleuchtung verwendeten Lichtes mittels Kupfervitriollösung beseitigt.

Was die Eichung des Apparates anlangt, so ergab die Berechnung nach der für Zylinder gültigen empirischen Formel von Duane und Laborde für den Maximalstrom $4.29.10^6$ st. E. pro Curie. Eine Parallelmessung in einem anderen, mittels Lösungen von bekanntem Radiumgehalt geeichten Apparat gab ein davon kaum abweichendes Ergebnis. Eine Emanationsmenge von 10^{-14} g Ra läßt sich nach dem geschilderten Verfahren noch mit Sicherheit feststellen.

Nachdem dem Laboratorium durch das dankenswerte Entgegenkommen des Herrn Dr. H. Michel, Direktor am Naturhistorischen Museum in Wien, einige Proben von Meteoreisen und Meteorsteinen bekannter Provenienz zur Verfügung standen und die Zahl der Radiumgehaltsbestimmungen von Meteoriten noch nicht groß ist, lag es nahe, die Leistungsfähigkeit der Methode an ihnen zu prüfen.

Die Meteoreisen ließen sich in Salzsäure und in von Schwefelsäure freier Salpetersäure vollständig lösen. Die Meteorsteine wurden zuerst in einem Achatmörser fein zerrieben und dann mit der acht- bis zehnfachen Menge Natriumkaliumkarbonat im Platintiegel aufgeschlossen. Der Schmelzkuchen wurde mit Wasser ausgelaugt, bis er vollständig zerfiel; dann wurde filtriert, der Rückstand gut ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure behandelt. Die sich dabei ausscheidende Kieselsäure ließ sich durch Eindampfen und Wiederaufnehmen mit Salzsäure entfernen. Sie wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und durch Erhitzen mit dem zuerst erhaltenen alkalischen Filtrat in Lösung gebracht. Bis auf wenige Prozente fand sich das Radium in der sauren Lösung. Die verwendeten Reagentien erwiesen sich als radiumfrei.

Die Lösungen kamen nach der Zubereitung in kleine Waschflaschen von zirka 300 cm^3 Inhalt, die vorher mit Bariumchloridlösung

und verdünnter Salzsäure ausgekocht worden waren und nach der Füllung zugeschmolzen wurden. Die in acht bis zehn Tagen angereicherte Emanation wurde nach Abbrechen der Spitzen mittels eines kleinen Kautschukgebläses durch ein mit Natrium gefülltes Röhrchen und eine Wattevorlage in die eine der beiden Ionisationskammern überführt, wobei man die Luft in heftigem Blasenstrom etwa 15 Minuten lang durch die Lösung zirkulieren ließ. Das Kautschukgebläse wurde am Ende der Operation mit der Hand ganz zusammengedrückt, die geringe, in den kurzen Schläuchen, den Vorlagen und der Lösung noch verbleibende Emanationsmenge in Rechnung gezogen. Die Messung begann $3\frac{1}{2}$ Stunden nach Einfüllen der Emanation. Mehrere, gewöhnlich zehn Einzelmessungen wurden zu einem Mittel vereinigt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bezeichnung der Probe		Kennzeichnung nach Tschermak ¹	Einwage in g	g Ra pro g der Probe	
Eisen	Hex River Mountains	H	5·29	0·86	10–13
	Mount Joy	Ogg	11·43	0·47	
	Nelson Co	Ogg	12·60	0·18	
	Cocke County	Og	11·02	0·40	
	Roebourne (Hammersley Range)	Om	4·78	0·84	
Stein	Waconda	Cc	0·925	7·1	
	Tabory (Ochansk)	Cc	3·49	3·34	1·8
			1·12		
	Mocs	Cw	2·67	3·31	3·12
	Dhurmsala	Ci	2·91	12·5	5·67
0·965			12·7		
Beaver Creek	Cck	0·815	4·7	11·2	
				3·12	

Vier von den fünf gemessenen Meteorsteinen sind bereits von anderer Seite auf ihren Radiumgehalt untersucht worden, und zwar Dhurmsala durch Strutt,² Tabory, Mocs und Beaver Creek durch Quirke und Finkelstein.³ Die in der letzten Reihe enthaltenen Zahlen geben die von diesen Autoren gemessenen Werte. Dhurmsala, Mocs und auch noch Beaver Creek zeigen eine Übereinstimmung, welche in Anbetracht des verschiedenen Materials als befriedigend

¹ Bezüglich der Analysen der Meteoreisen wird auf das Handbuch der Mineralchemie von C. Doelter, III. Bd., 2. Teil, p. 574 u. f. verwiesen.

² Proc. Roy. Soc., A, 77, 480 (1906).

³ Amer. Jour. of Sc. (4), 44, 237 (1917).

zu bezeichnen ist. Hingegen liegt der für Tabory (Ochansk) gefundene Wert viel höher als der von Quirke und Finkelstein gegebene. Man wird die Ursache für diese Abweichung entweder in dem reichen und von Stelle zu Stelle wechselnden Eisengehalt dieses Steines suchen müssen oder in einer ungleichförmigen Verteilung des Radiums im Meteoriten. In der Tat gaben zwei sogar von ein und demselben Stück genommene Proben dieses Steines so verschiedene Werte wie $3\cdot34$ und $7\cdot84\cdot 10^{-13}$. Daß Proben desselben Meteorsteines recht verschiedenen Radiumgehalt aufweisen können, war auch schon Quirke und Finkelstein bei dem Meteoriten von Mocs aufgefallen. Man wird mehr Substanz nehmen oder die Messungen häufen müssen, um zu verlässlichen Mittelwerten zu gelangen.

Von den fünf gemessenen Meteoreisen war keines radiumfrei, als das es bei der erreichten Empfindlichkeit und den verwendeten Mengen allerdings erst erschienen wäre, wenn sein Gehalt pro Gramm 10^{-15} g Ra nicht erreicht hätte. Wie die mitgeteilten Werte zeigen, liegt vielmehr ihr Radiumgehalt beträchtlich über dieser durch die Empfindlichkeit der verwendeten Apparatur gezogenen Grenze. Von vier weiteren Meteoreisen, die untersucht wurden, unter denen sich auch das von Quirke und Finkelstein gemessene Eisen von Toluca befand, können wegen der geringen zur Verfügung gestandenen Einwage keine genaueren Angaben gemacht werden. Der für Toluca gefundene hohe Wert von zirka $6\cdot 10^{-13}$ bestätigt jedenfalls den Befund der genannten Autoren.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften
mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: [134_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Halledauer Grete

Artikel/Article: [Über eine Methode zur Messung kleinster Emanationsmengen
und ihre Anwendung zur Bestimmung des Radiumgehaltes einiger Meteorite
39-44](#)