

Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung

Nr. 215

Verflüchtigungskurven von RaB und RaC, die auf Gold bei einfachem und bei zweifachem Rückstoß niedergeschlagen sind

Von

Erna Bussecker

(Mit 5 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Februar 1928)

Über die Verdampfung aktiver Niederschläge wurde schon eine ganze Reihe von Versuchen gemacht, ohne daß man sich über die Vorgänge chemischer Natur, die dabei eine wichtige Rolle spielen, völlige Klarheit verschafft hätte. Untersucht wurden alle drei Arten von Niederschlägen aus Ac-, Th- und Ra-Em, die nach der Isotopentheorie gleiche Verflüchtigungskurven liefern sollen.¹

P. Curie und Danne² beobachteten unter 630° noch keine Verflüchtigung des RaB und RaC von einer Platinunterlage, während oberhalb dieser Temperatur schon nahezu reines RaC übrigblieb.

Schrader³ zeigte in seiner Arbeit: Über die Existenz von chemischen Zusammensetzungen radioaktiver Elemente, daß die Verdampfung von AcB auf Platin im Hochvakuum zwischen 600° und 900° erfolgt, anderseits durch Einwirkung von Cl, Br, HBr und HJ die Flüchtigkeit vermehrt werden kann.

Anschließend daran sind die Beobachtungen von Russell.⁴ Er fand, daß RaA, RaB, RaC von einer Quarzoberfläche in Sauerstoffatmosphäre unter 700° nicht flüchtig sind und RaC selbst bei 1200° noch nicht vollständig entfernt ist, dagegen die drei Produkte von derselben Unterlage in Wasserstoffatmosphäre unterhalb 650° vollständig flüchtig sind, wobei RaC schon bei 360° zu verdampfen beginnt.

Aus diesen Angaben ersieht man, daß die Atmosphäre, in der die Verdampfung des aktiven Niederschlages vorgenommen wird, auf dieselbe einen großen Einfluß hat.

¹ Vgl. St. Meyer-Schweidler, Radioaktivität. 2. Aufl., p. 510 (1927).

² P. Curie und Danne, C. R., 138, p. 748 (1904).

H. Schrader, Phil. Mag., 24, p. 125 (1912).

⁴ A. S. Russell, Phil. Mag., 24, p. 134 (1912).

Makower¹ stellte aber auch eine Abhängigkeit der Verflüchtigung von der Art der Trägersubstanz des aktiven Niederschlages fest. Er benützte Platin, Nickel und Quarz und beobachtete, daß bei 1200° von Platin 96% RaC entfernt werden, bei derselben Temperatur von Nickel 99%, bei 1320° von Quarz nur 85%.

Den Einfluß der Druckverhältnisse auf die Verflüchtigung bemerkte auch Barton in seiner Arbeit.² Es ergab sich hier die interessante Tatsache, daß bei ungefähr 400° im Vakuum RaC flüchtiger ist als RaB. Das steht in auffallendem Gegensatz zum Verhalten bei Atmosphärendruck, denn bei 600° destilliert RaB bereits, RaC überhaupt noch kaum. Barton glaubt diesen Unterschied auf die Tatsache beziehen zu können, daß RaB und RaC in Luft und im Vakuum in verschiedenen chemischen Zusammensetzungen existieren.

Sehr eingehend hat sich St. Loria mit der Verflüchtigung der induzierten Aktivität beschäftigt. Seine ersten beiden Arbeiten³ bringen die Verdampfungskurven von RaC und ThC auf Platin, wobei er einmal B- und C-Produkte in gewöhnlicher Weise aus RaA und ThA sich bilden ließ, das andere Mal RaC und ThC elektrolytisch auf die Unterlage abschied. Die Verdampfung wurde in Luft vorgenommen und führte zu folgenden Resultaten:

Die Verflüchtigung des RaB und RaC im Gleichgewicht beginnt bei 770° C. Bei 1200° ist praktisch alles RaC von der Unterlage verschwunden. Die Verflüchtigungskurve (a) weist eine auffallende Eigentümlichkeit auf, und zwar eine Verflachung zwischen 850° und 950°. Dieselbe Kurve, nur um zirka 100° parallel zur Temperaturachse vom Nullpunkt weg verschoben (b), erhält er bei Verdampfung des elektrolytisch abgeschiedenen RaC (siehe Figur 1).

In der zuletzt erschienenen Abhandlung⁴ beobachtete Loria die Verflüchtigung des ThB und ThC auf Gold. Er erzeugte die Aktivität der Goldfolie in gewöhnlicher Weise durch »Induktion« aus Th-Em und erhitzte wieder in Luft. Es zeigte sich, daß die Entfernung des aktiven Niederschlages von Gold wesentlich früher beginnt als von Platin. ThC wird schon unterhalb 700° von der Unterlage weggerissen, ThB unter 400°. Bei ungefähr 1000° ist die Verdampfung eine nahezu vollständige. Der charakteristischen Biegung der Verflüchtigungskurve des ThC von Platin dürfte hier das vom übrigen Kurvenverlauf abweichende, nach oben konkave Anfangsstück entsprechen. Loria deutet diese Eigentümlichkeit so,

¹ W. Markower, *Le Radium*, 6, p. 50 (1909).

A. W. Barton, *The Efficiency of β -ray Recoil of RaC from RaB*. *Phil. Mag.* (7) 1, p. 835 (1926).

³ St. Loria, *Verdampfung von ThB und ThC*, *Wiener Ber.*, IIa, 124, *Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung* Nr. 81 (1915).

St. Loria, *Verdampfung des RaC*, *Wiener Ber.*, IIa, 124, *Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung* Nr. 83 (1915).

⁴ St. Loria, *Die Verflüchtigungskurven des Systems ThB, ThC auf Au*. *Anz. d. Akad. d. Wiss. in Krakau*, A, p. 260, 1917

daß es sich in beiden Fällen um ein in dem betreffenden Temperaturbereich konstantes Oxyd handelt.

Kurz vor dieser Arbeit untersuchte Loria noch das System ThB und ThC auf Palladium¹ bis zu einer Temperatur von 1050°. Die Verdampfung geht bei dieser Unterlage viel schlechter vor sich als bei Gold und Platin. Bei 1050° sind erst 50% ThB und

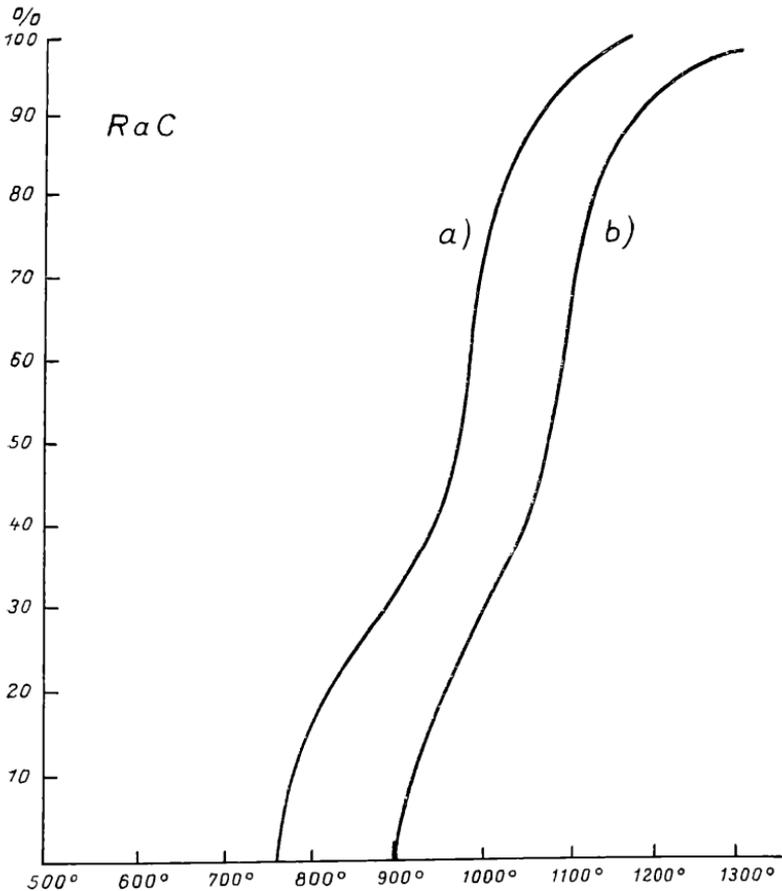


Fig. 1.

40% ThC verdampft. Doch zeigt (insbesondere bei ThB) der ebenfalls nach oben konkave Kurventeil eine gewisse Ähnlichkeit mit der vorher beschriebenen Verflüchtigungskurve.

Fassen wir also diese Angaben zusammen, so erkennen wir:

Die Flüchtigkeit des aktiven Niederschlages ist abhängig von der Unterlage, der umgebenden Gasatmosphäre, den Druck-

¹ St. Loria, Über die Verflüchtigung aktiver Niederschläge. Anz. d. Akad. d. Wiss. in Krakau, A, p. 549 (1916).

verhältnissen und schließlich auch von der Art der Aktivierung. Wir haben es wahrscheinlich in den wenigsten Fällen, vielleicht sogar in keinem einzigen, mit dem reinen Element zu tun, sondern mit chemischen Verbindungen desselben, die jeweils von den Versuchsanordnungen abhängen. So nennt Loria (siehe unten) ein Oxyd, das den Kurvenverlauf beeinflusst, und zwar handelt es sich in diesem Falle um ein Isotop des Bi_2O_3 .

Im allgemeinen ist die Möglichkeit einer Oxydbildung wohl nicht von der Hand zu weisen, wenn man nur an die durch die Strahlung bedingte starke Ionisation der Umgebung denkt.

Betrachten wir die von Loria gefundene Tatsache, daß das elektrolytisch abgeschiedene RaC, das nur an der Oberfläche der Trägersubstanz haftet, viel schlechter verdampft als das aus Ra-Em gebildete (induzierte), durch einfachen Rückstoß eingehämmerte C-Produkt, so könnte man auch hier die Ursache dieses Unterschiedes in der Oxydation suchen. Im ersteren Fall ist das an die Oberfläche angelagerte RaC zu einer durchgehenden, gründlichen Oxydation sehr geeignet, während im anderen Fall die RaC-Atome in die Unterlage hineingestoßen und dadurch vor Oxydation geschützt sind. Es liegt aber auch der Schluß nahe, diese Erscheinung durch die Möglichkeit einer Legierungsbildung des aktiven Niederschlages mit seiner Unterlage zu erklären. Damit könnte man vielleicht auch die Abhängigkeit der Verdampfung von der Art der Unterlage deuten.

Es braucht aber wohl nicht eigens betont zu werden, daß das vorliegende Versuchsmaterial noch lange nicht ausreicht, um eine wirklich befriedigende Interpretation der beobachteten Erscheinungen zu geben, sondern bloß als Anfang einer langen Beobachtungsreihe betrachtet werden kann.

Als weiteres Glied dieser Kette ist nun auch die vorliegende Arbeit gedacht. Sie schließt sich direkt an die letzten Experimente Loria's an.

Als Unterlage diene wie dort Gold. Es wurde vor allem der Zweck verfolgt, der Möglichkeit einer Legierungsbildung zwischen induzierter Aktivität und ihrer Unterlage näherzutreten. Dazu sollen zwei Verflüchtigungskurven miteinander verglichen werden, die man dadurch erhält, daß nach zwei verschiedenen Methoden aktiviert wird. Nach der einen Methode wurde der aktive Niederschlag mit Hilfe eines elektrischen Feldes aus Ra-Em erzeugt und somit RaB und RaC durch einfachen Rückstoß aus RaA in die Unterlage hineingehämmert. Im anderen Fall wurde die Kondensationsmethode nach Pettersson¹ verwendet. Hier wird das aus der kondensierten Emanation sich bildende RaA durch Rückstoß in die Unterlage eingeschlagen, RaB und RaC aber durch weiteren Rückstoß aus RaA.

¹ H. Pettersson, Wiener Ber., 132, p. 155, Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 155 (1923).

Als Aktivierungsgefäß diente das im Institut für Radiumforschung gegenwärtig im Gebrauch stehende Quarzrohr mit eingeschlifftem Stöpsel aus Invarstahl, welche Anordnung zur Herstellung starker RaC-Präparate nach Pettersson's Kondensationsmethode verwendet wird (Fig. 2). Das Quarzrohr ist direkt an die Emanationsreinigungsanlage angeschlossen. Die gereinigte Emanation wurde durch ein Quecksilberpumpgefäß in das gut evakuierte Quarzrohr gepumpt, und zwar führte man den Quecksilberfaden bis ungefähr 3 cm vor den letzten Knick.

Auf die sehr glattgedrehte Oberfläche des Stöpsels, die einen kleinen erhöhten Rand aufwies, kam die 0.01 mm dicke Goldfolie zu liegen. Dabei war darauf zu achten, daß diese äußerst

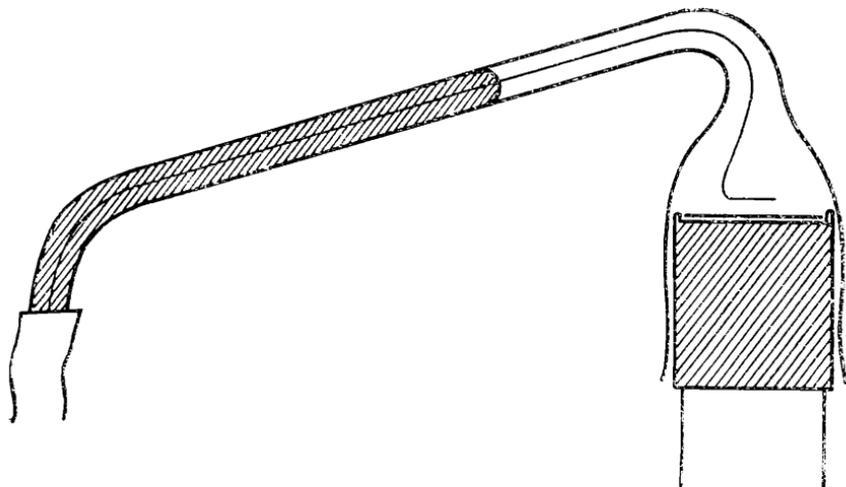


Fig.

glatt und eben gestrichen wurde und dadurch eine Verschlechterung der Unterkühlung (siehe Kondensationsmethode) infolge eines Luftzwischenraumes hintangehalten erschien. Dieselbe Anordnung fand auch Verwendung bei der Aktivierung mit Hilfe des elektrischen Feldes. Dieses wurde einfach erzeugt, indem man den negativen Pol der vorhandenen 220 Volt-Stromleitung mit dem Stöpsel verband, den positiven Pol aber mit dem Quecksilber. Diese Anordnung hat sich aber schließlich als unzuweckmäßig erwiesen, weil erstens der Quecksilberfaden im engen Teil des Quarzrohres leicht riß, wenn infolge kleinerer Undichtigkeiten von unten her Luftblasen aufstiegen, und dann das Feld gestört war, andererseits auch leicht Quecksilber auf die Goldfolie gelangen konnte. Es wurde deshalb zwischen Aktivierungsgefäß und Pumpgefäß ein Glashahn mit eingeschmolzenem Platindraht eingeschaltet. Der Platindraht lief durch das Quarzrohr und endete einige Millimeter vor der Folie. Aktiviert wurde jedesmal so lange, bis Gleichgewicht für RaB und RaC eingetreten war (praktisch $2\frac{1}{2}$ Stunden). Nach

der Entnahme aus dem Aktivierungsgefäß wurde die Folie in Alkohol gewaschen, getrocknet und gemessen. Und zwar wurde die γ -Aktivität mittels der Plattenkondensatoranordnung¹ gemessen und die Stärke der Präparate durch Vergleich mit nahezu gleich starken Ra-Standards bestimmt.

Nun kam die Folie genau 10 Minuten in den elektrischen Ofen; dieser war schon vorher auf die gewünschte Temperatur gebracht worden, die während der Erhitzung als praktisch konstant angesehen werden konnte. Zwecks sehr genauer Ermittlung der Temperatur kam die Folie auf einen Stahlstöpsel zu liegen. Dieser wurde von unten (die Lage des Heizrohres war vertikal) eingeführt und saß auf einem Quarzröhrchen, das ihn in der Mitte des Ofens festhielt. Durch dasselbe Quarzrohr und weiter

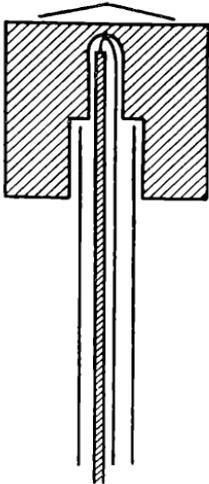


Fig. 3.

durch eine fast bis zur Oberfläche des Stöpsels reichende Bohrung ging das Thermoelement aus Pt, PtRh, das auch direkt am Stöpsel anlag (Fig. 3). Auf diesen Stöpsel wurde die Goldfolie mit der aktivierten Seite nach oben gelegt. Damit auch der eventuell an der Rückseite anhaftende aktive Niederschlag in der Verflüchtigung nicht behindert wäre, wurden einige Versuche mit dachförmig gefalteter Folie ausgeführt, doch ergab sich hiebei kein wesentlicher Unterschied.

Nach dem Erhitzen wurde das Präparat wieder gemessen.

Zur Ermittlung der Gleichgewichtswerte von RaB und RaC (RaA ist nach einer halben Stunde praktisch abgestorben) zur Zeit $t = 0$, d. i. bei Entnahme der Folie aus dem Ofen, dienen vier bis acht Messungen vor der Erhitzung. Hiemit lassen sich die gesuchten Werte aus der Tabelle (p. 437) in Meyer-Schweidler's Radioaktivität (2. Auflage) leicht auffinden. Die nach der Verdampfung vorhandenen Werte zur Zeit $t = 0$ ergeben sich aus den letzten sechs bis zehn Messungen, die in Abständen von 5 Minuten erfolgten. Zur Berechnung wurde die folgende Gleichung herangezogen:

$$N_C(t) = N_C(0) \cdot e^{-\lambda_C t} + \frac{\lambda_B}{\lambda_C - \lambda_B} N_B(0) \cdot (e^{-\lambda_B t} - e^{-\lambda_C t})$$

Dabei sind $\lambda_B = 0.0258_5 \text{ min}^{-1}$, $\lambda_C = 0.0355_4 \text{ min}^{-1}$, $N_C(t)$ die zuletzt gemessenen Werte, $N_C(0)$ und $N_B(0)$ die gesuchten Werte von RaC und RaB zur Zeit $t = 0$ (nach dem Erhitzen).

Die Gleichung wurde auf die Gestalt gebracht:

$$\frac{N_C(t)}{e^{-\lambda_C t}} = N_C(0) + N_B(0) \cdot (\dots)$$

¹ Vgl. St. Meyer-Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., p. 290.

und verglichen mit:

$$y_\nu = N_C(0) + N_B(0) \cdot x_\nu \quad \nu = 1, 2, \dots, 10.$$

Jede Messung lieferte einen Punkt (x_ν, y_ν) dieser Geraden. Es ist nun jene Gerade zu zeichnen, die sich am besten durch die so bestimmten Punkte hindurchlegen läßt. Derart ergeben sich $N_C(0)$, beziehungsweise $N_B(0)$ graphisch als Strecke auf der Ordinatenachse, beziehungsweise Richtungskonstante der gefundenen Geraden.

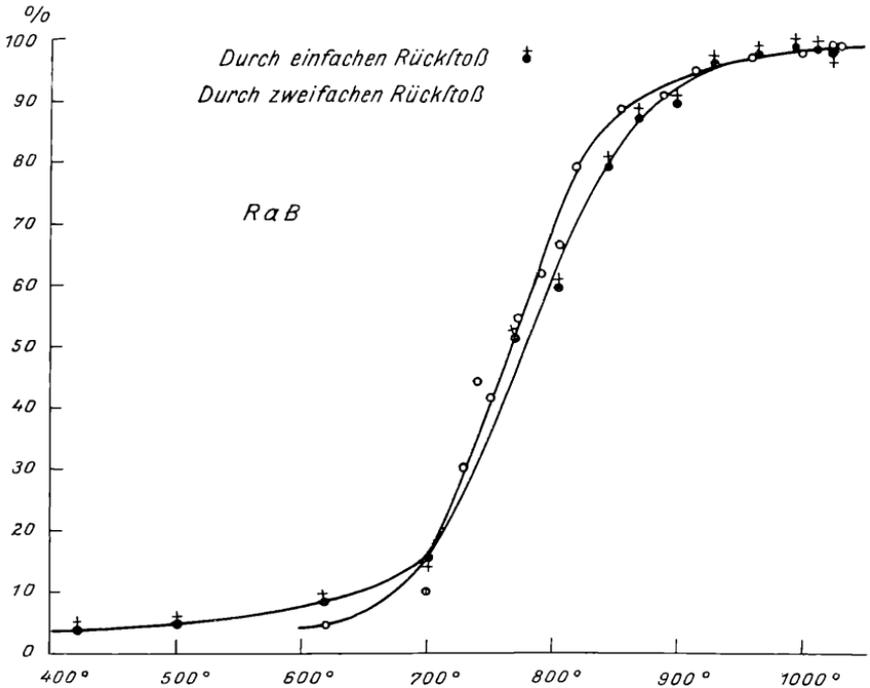


Fig. 4.

Dieser Vorgang, der nichts anderes ist als eine graphische Umformung der Methode der kleinsten Quadrate, liefert die Unbekannten mit der gleichen Genauigkeit wie die gleichlaufende rechnerische Durchführung dieser Methode.

Damit wären nun die Werte berechnet, die RaB und RaC zur Zeit $t=0$ haben, und zwar sowohl die, die sie tatsächlich haben, als auch jene, die sie hätten, wenn beide ohne Erhitzung normal abgefallen wären. Daraus lassen sich die Prozente der verflüchtigten Substanzen angeben.

Die Meßergebnisse liefern die Punkte in Fig. 4 und Fig. 5, durch die die Verflüchtigungskurven festgelegt sind. Außerdem wurde aus diesen durch Interpolation die nachstehende Tabelle gewonnen.

Diese Angaben decken sich nicht ganz mit denen Loria's. Bei ihm beginnt die Verdampfung (insbesondere von RaC) etwas

später, geht aber dann viel ausgiebiger vor sich. Bei 900° z. B. hat er nur mehr 7% RaC und 3% RaB auf der Unterlage, während aus den vorstehenden Messungen bei dieser Temperatur noch 28%, beziehungsweise 8% zu finden sind. Die beinahe vollständige Verflüchtigung erfolgt nach ihm 70° bis 80° früher als sie hier festgestellt werden konnte. Dennoch kann er noch eine, wenn auch geringe Aktivität bei 1050° nachweisen.

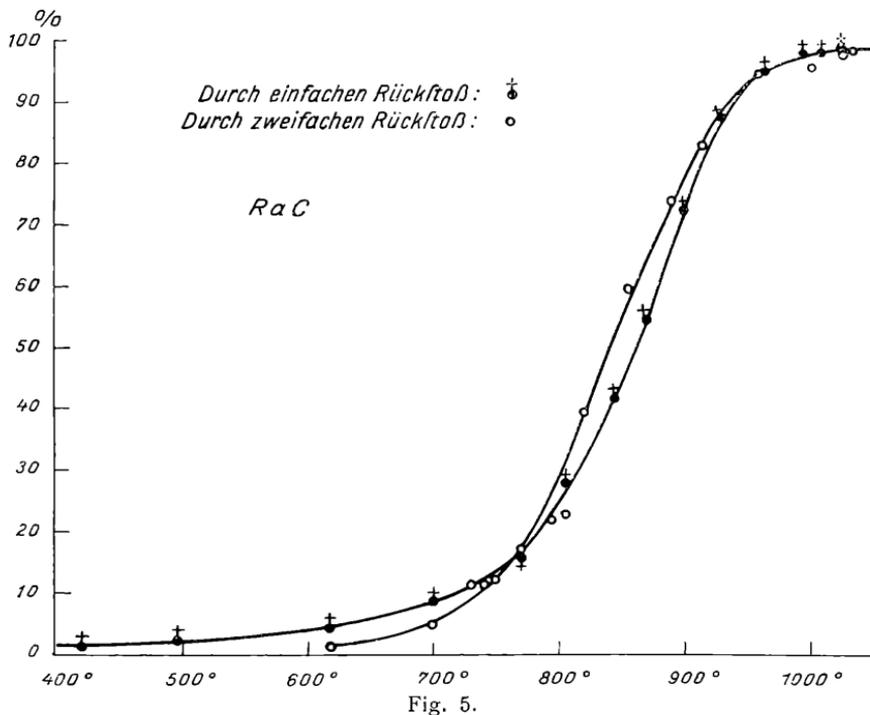
Tabelle 1.

t	RaB		RaC	
	Elektrisch aktiviert	Kondensationsmethode	Elektrisch aktiviert	Kondensationsmethode
400°	3 %	—	1 %	—
500	5	—	2 $\frac{1}{2}$	—
600	8	4 %	4 $\frac{1}{4}$	1 %
630	9	5	5 $\frac{1}{4}$	2
660	11	7	6 $\frac{1}{2}$	3
690	14	12 $\frac{1}{2}$	8	5
720	20	24 $\frac{1}{2}$	103 $\frac{1}{4}$	8
750	33	39 $\frac{1}{4}$	14	12
780	51	57	19 $\frac{1}{4}$	18 $\frac{1}{4}$
810	66	73	27 $\frac{1}{2}$	33
840	77	84 $\frac{1}{2}$	39	51
870	86	90 $\frac{1}{2}$	54 $\frac{1}{2}$	65 $\frac{1}{2}$
900	91 $\frac{1}{2}$	93 $\frac{1}{2}$	71 $\frac{1}{2}$	77 $\frac{1}{2}$
920	94 $\frac{1}{2}$	95	81 $\frac{1}{2}$	84 $\frac{1}{2}$
940	96	96	89 $\frac{1}{2}$	90
960	97 $\frac{1}{2}$	97	94	94
980	98	98	96 $\frac{1}{4}$	96 $\frac{1}{4}$
1000	98 $\frac{3}{4}$	98 $\frac{1}{2}$	97 $\frac{1}{2}$	97 $\frac{1}{4}$
1010	99	99	98	97 $\frac{1}{2}$
1020	99	99	98	98
1030	99	99	98	98

Gehen wir nun auf den Vergleich beider Verflüchtigungskurven näher ein, so finden wir, daß das nach der Kondensationsmethode entstandene RaB und RaC später zu verdampfen beginnt als das bei Anwendung des elektrischen Feldes aus RaA erzeugte, und dann die anfängliche Verdampfung auch weniger ergiebig ist als im anderen Fall. Bei 700°, beziehungsweise 780° ist die Menge des entfernten RaB bzw. RaC bei beiden Aktivierungsarten dieselbe. Dann aber beginnt sich von dem durch zweifachen Rückstoß eingehämmerten Produkt mehr loszulösen als vom andern. Am Ende der Verdampfungskurve scheint die Verflüchtigung wieder unabhängig von der Aktivierungsmethode zu werden.

Greifen wir nun zurück auf die Vermutung, die anfangs ausgesprochen wurde, nämlich auf die Möglichkeit einer Legierung zwischen aktivem Niederschlag und dessen Unterlage, so erscheint

diese Annahme durch die vorliegenden Untersuchungen gestützt. Bei der Kondensationsmethode kommen die RaB- und RaC-Atome viel tiefer unter die Metalloberfläche zu liegen, was die Bildung einer Legierung sicher sehr begünstigt und sie noch durchgreifender macht als da, wo nur einfacher Rückstoß vorliegt. Da wir nun hier wohl annehmen können, daß das Vorhandensein einer Legierung auf die Verflüchtigung des aktiven Niederschlages einen fördernden Einfluß ausübt, so müßte sich das bei Aktivierung durch zweifachen Rückstoß dahin auswirken, daß hier mehr RaB und



RaC von der Unterlage weggerissen wird als bei einfachem Rückstoß. Das ist aber tatsächlich der Fall. Daß der Unterschied bei Annahme einer Legierung kein großer wird, wie etwa bei den beiden Kurven in Fig. 1, stand zu erwarten, da es sich dort vermutlich um zwei ganz verschiedene Verbindungsformen des RaC (Oxyd und Legierung) handelt, in unserem Falle aber um ein und dieselbe Form, die dafür das eine Mal günstiger durchgebildet ist.

Wenn sich anfangs die Verflüchtigungskurven in umgekehrter Reihenfolge überlagern, so mag der Grund darin zu suchen sein, daß das stärker eingehämmerte RaB- und RaC-Produkt eben tiefer liegt und erst zur Verdampfung kommt, wenn diese tief genug greift, also erst bei höherer Temperatur, während vorher nur die oberste Schicht entfernt wird.

Die Annahme einer Legierung zwischen aktivem Niederschlag und Unterlage erscheint also durch diese Resultate gekräftigt.

Zusammenfassung.

Es wurde die Möglichkeit einer Legierung zwischen aktivem Niederschlag und seiner Unterlage untersucht. Dazu wurde RaB und RaC einmal durch einfachen Rückstoß, das andere Mal durch zweifachen Rückstoß in eine Goldfolie eingehämmert und in beiden Fällen die Verflüchtigungskurven aufgenommen. Das durch zweifachen Rückstoß erzeugte RaB und RaC-Produkt, das die Legierungsbildung mehr begünstigt, verdampfte im allgemeinen leichter.

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: 1928

Band/Volume: [137_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Bussecker Erna

Artikel/Article: [Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 215. Verflüchtigungskurven von RaB und RaC, die auf Gold bei einfachem und bei zweifachem Rückstoß niedergeschlagen sind. 117-126](#)