Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 226

Bemerkung

zu den Beziehungen unter den Atomgewichten von Uran, Radium, RaG und Helium

Von

Stefan Meyer

Korr. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Oktober 1928)

Wiederholt wurde darauf hingewiesen, daß die Atomgewichte von U, Ra und RaG, soweit sie bis 1927 vorlagen, sich mit den einfachen radioaktiven Zerfallschemen nicht in Einklang bringen lassen. Ließ man die Atomgewichte für Uran mit 238·18, für Radium mit 226·0 (beziehungsweise 225·97), für RaG + 3^{0} /₀ AcD mit 206·05 gelten und nahm für Helium den Wert 4·000 an, so blieb auch bei Berücksichtigung der Massenabnahme (\triangle_{m}) durch den Energieverlust bei den radioaktiven Strahlungsvorgängen für Uran ein Überschuß an Gewicht.

Von UranI+Actinuran bis RaG+AcD berechnete man angenähert 238·18—8 He— $(\triangle_m = 0.05)$, den Wert 206·13.

Beim Abbau von UI bis Ra war zu beachten, daß, wenn AcU (z. B. $3^{0}/_{0}$ vom Atomgewicht 239) das UI begleitet, für UI allein 238·15 anzusetzen wäre, also 238·15—3 He—($\triangle_{m} \doteq 0.02$), demnach 226·13, für Radium zu erwarten wäre.

Die Abweichung ließ sich natürlich durch die Annahme der Existenz weiterer Isotope zu UI und UII deuter, doch genügen hiezu weder ein Thoruran, dem das Atomgewicht zirka 236 entspräche, noch etwa die erwähnten $3^0/_0$ AcU mit 239, es wären noch ein oder mehrere Isotope höheren Atomgewichtes erforderlich. Für deren Vorhandensein findet sich derzeit aber kein weiterer Beleg.

Die neuen Arbeiten von F. W. Aston² sowie von O. Hönigschmid und W. E. Schilz³ verlangen eine Überprüfung dieser Überlegungen.

Betrachten wir zunächst den Grundbaustein, die α -Partikel, beziehungsweise das Heliumatom.

Vgl. z. B. St. Meyer-E. Schweidler, Radioaktivität. 1. Aufl., 1916,
 p. 370: 2. Aufl., 1927, p. 473; A. S. Russell, Nature. 112, 588, 1924.
 F. W. Aston, Proc. Roy. Soc., London, (A) 115, 487, 1927; Nature, 120,

² F. W. Aston, Proc. Roy. Soc., London, (A) 115, 487, 1927; Nature, 120, 224, 956, 1927.

³ O. Hönigschmid und W. E. Schilz, Zeitschr. f. anorg. Chem., 170, 245, 1928.

Die letzten chemischen Atomgewichtsbestimmungen, alle bezogen auf 0 = 16.000, hatten ergeben: nach H. E. Watson 3.998; W. Heuse 4.002; G. P. Baxter und H. W. Starkweather 4.000 und letzter Wert, gleichzeitig der Mittelwert, lag oben zugrunde.

Für das eines Elektrons beraubte Helium fand F. W. Aston (l. c. 1927) mittels seines verbesserten Massenspektrographen einen etwas höheren Wert, der noch korrigiert für die Masse des fehlenden Elektrons für das neutrale Heliumatom zum Atomgewicht $4\cdot002_{16}$ führte.

Für das zweifach ionisierte Heliumteilchen, die α -Partikel, läßt sich² aus den Angaben von E. Rutherford und H. Robinson³ über die aus der Ablenkung im magnetischen Felde bestimmte spezifische Ladung 2 e/m = 4823 magn. Einh. und der Faradayschen Konstante = $9649\cdot 4$ entsprechend 2.9649·4/4823 der Wert 4·0014 gewinnen. Addiert man noch die Masse der zwei fehlenden Elektronen für das neutrale Heliumatom mit 0·0011, so ergibt sich für das Atomgewicht von He 4·0025 in befriedigender Übereinstimmung mit der vorstehenden Aston'schen Angabe.

Der Aston'sche Wert gilt zurzeit als der bestgesicherte und soll dem Folgenden zugrunde gelegt werden.

Für das Uran liegen Neubestimmungen des Atomgewichtes von O. Hönigschmid und W. E. Schilz (l. c., 1928) vor, die zum Mittelwert 238·14 führten.

Die früheren Bestimmungen⁴ waren an Urantetrabromid gemacht worden und hatten für Material aus St. Joachimstal bei Sublimation im Bromstrom (Spuren von Br im Überschuß?) nach der Deutung O. Hönigschmid's als Minimalwert 238·09; bei zweiter Sublimation im Stickstoffstrom (Spuren von Tribromid?) 238·18 als Maximum ergeben, welch letzteren Wert er für den wahrscheinlicheren hielt. Uranmaterial aus Morogoroerzen hatte analog als wahrscheinlichsten Wert 238·16 geliefert.

Die neuen Ergebnisse wurden an dem anscheinend stabileren Urantetrachlorid gewonnen. 37 Einzelwerte verteilen sich auf den Bereich von 238·11 bis 238·17 nach folgender Aufstellung, in der in Klammer die Häufigkeit des Auftretens angegeben ist:

238·17 (1), 238·16 (3), 238·15 (8), 238·14 (10), 238·13 (7), 238·12 (4) 238·11 (4);

H. E. Watson, J. Chem. Soc., 97, 810, 1910; Proc. chem. Soc., 26, 70, 1910; W. Heuse, Ber. d. D. Phys. Ges., 15, 518, 1913; G. P. Baxter und H. W. Starkweather, Washington Proc., 11, 231, 1925; 12, 20, 1926.

² Vgl. St. Meyer-E. Schweidler, Radioaktivität. 1. Aufl., 1916, p. 170; Aufl., 1927, p. 224.

³ E. Rutherford und H. Robinson, dies. Ber., 122, 1855, 1913; Phil. Mag., (6) 28, 552, 1914.

⁴ O. Hönigschmid, Wien. Anz., 22. I. 1914; diese Ber., 123, 1635, 1914; O. Hönigschmid und St. Horovitz, diese Ber., 124, 1089, 1915.

woraus als Mittel 238·13, resultiert. Das Ausgangsmaterial für die Urangewinnung war Euxenit und Samarskit.1

Für das bleiartige Endprodukt beziehen sich die Daten aus den verschiedenen Analysen, soweit sie nicht noch durch ThD gestört sind, auf RaG+AcD.²

Als in dieser Hinsicht auf reinstes Material bezogene Angaben können die Werte für das »Blei« aus Erzen von Morogoro 206.046 und aus Katanga 206.048 gelten.

Nun sprechen viele Grunde dafür, daß etwa 30/0 AcD dem RaG beigemischt sind³ und daß diesem AcD ein Atomgewicht von etwa 207 zukomme. Lassen wir dies gelten, so wäre für RaG allein ein Atomgewicht von 206.016 anzunehmen. Dies stimmt nun geradezu verblüffender Weise mit den letzten Angaben F. W. Aston's,4 der für Blei drei Isotope mit rund 208 (7), 206 (4), 207 (3) fand — die eingeklammerten Ziffern deuten die relative Häufigkeit des Vorkommens an - und für das niedrigste genauer 206.016 angibt.

Es sei hier eingeschaltet, daß diese drei Isotope wohl mit den radioaktiven Endprodukten ThD, RaG, AcD identifiziert werden dürfen (ohne damit die Möglichkeit eines unabhängigen Vorkommens des gewöhnlichen Bleis auszuschließen) und daß die Häufigkeitsreihung dem radioaktiven Charakter (Zerfallswahrscheinlichkeit und relative Mengen der Stammsubstanzen) entspräche, wenn der weit überwiegende Teil des auf der Erde vorhandenen »Bleis« bereits als homogenes Gemisch bei der Geburt der Erde vorhanden, als Mitgift von der Sonne erhalten, angesehen werden kann.

Betrachten wir nunmehr unter Berücksichtigung der neueren Daten den Abbau Uran bis Radium.

Setzen wir für das Atomgewicht des Urans 238·13, ein, so bedeutet dies aller Wahrscheinlichkeit nach das Verbindungsgewicht von (UI+AcU), wobei von Actinuran etwa 3 bis 4º/o vorhanden seien und für dasselbe approximativ das Atomgewicht 239 angenommen werden könnte.

Danach wäre für das reine UI (bei 3% Ac U-Beimischung) ein Atomgewicht von 238·11, beziehungsweise bei 4º/o AcU der Wert 238:10 einzusetzen.5

¹ Aus der Reihung: St. Joachimstal 238·18; Morogoro 238·16; Euxenit, Samarskit 238·14 auf einen Gang mit dem geologischen Alter zu schließen wäre überaus gewagt.

² O. Hönigschmid und St. Horovitz, diese Ber., 123, 2407, 1914; O. Hönigschmid und L. Birkenbach, Ber. d. D. Chem. Ges., 56, 1831, 1923 (vgl. auch die Zusammenstellung in C. Doelter's Handb. d. Mineralchem., IV, 2, p. 906 f.).

³ Vgl. St. Meyer-E. Schweidler, Radioaktivität. 2. Aufl., 1927, p. 473. ⁴ F. W. Aston, Nature. 120, 958, 1927.

⁵ Daß eine merkliche Beeinflussung durch UII stattfände, wie es nach Resultaten von B. Gudden, Zeitschr. f. Phys., 26, 110, 1924; A. Schilling, Diss., Göttingen, 1925; E. Rutherford, Phil. Mag., (7) 4, 580, 1927; G. C. Laurence, Phil. Mag., (7) 5, 1027, 1928, eher zu erwarten stand, ist nach den Resultaten von

Aus $m_{He} = 4.00216$ folgt die Masse der α -Partikeln, wenn für die Ruhmasse des Elektrons m_0 (β) = 0.000546 gilt, $m_{\alpha} = 4.00107$. Ist $m = m_0 \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} = m_0 \eta$, worin β die Geschwindig-

keit der Partikeln in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit bedeutet und für die drei α-Strahler, nämlich für

$$\eta = 1.00109$$
UI
UII
10
 1.00120
 1.00122

gesetzt wird, so wird $3 m_{\alpha} = 12 \cdot 00321 \cdot \eta = 12 \cdot 0173$ (d. h., der aus der Energieabnahme der α -Teilchen stammende Massenverlust $\triangle_m = 0 \cdot 014$).

Zugleich mit der Emission der drei α -Teilchen werden aus den äußeren Elektronenhüllen 6 δ -Partikeln oder 6 Ruhmassen von Elektronen abgegeben, das ist im obigen Maßsystem 0.0033. Der gesamte bisher besprochene Massenverlust beträgt also $12\cdot0173+0\cdot0033 = 12\cdot0206.^1$

Die Zwischenprodukte UX_1 und UX_2 verlieren je ein Kern- β -Teilchen und nehmen anderseits je ein Elektron zur Neutralisation in die äußerste Schale auf, so daß die daher stammende Massenabnahme nur der Energiedifferenz der Kern- und Hüllenelektronen entspricht. UY und UZ können für diese Betrachtungen außer acht gelassen werden. Ordnet man als Kern- β -Werte zu:

$$UX_1$$
 $\beta = 0.58$
 $\gamma = 1.0017$
 $m_1 = 0.00055$
 $UX_2...$
 0.96
 3.57
 $m_2 = 0.00195$

so ergibt dies eine aus der β -Strahlungsenergie stammende Massenabnahme von m_1+m_2-2 $m_0=0.0014$, das ist rund $10^0/_0$ der entsprechenden Abnahme aus der α -Strahlung. Wird etwa ebensoviel aus der γ -Wirkung eingeschätzt, so kann insgesamt der Massenverlust aus der Energieabgabe durch β - γ - und Rückstoßstrahlen mit etwa 0.003 angesetzt werden. Zu ähnlichen Einschätzungen gelangt man unter Zugrundelegung der beobachteten Wärmeentwicklung radioaktiver Stoffe.

Summiert ergeben daher die Massenverluste aus

$$\alpha$$
-Abgabe . 12·0173 δ-Abgabe . 0·0033 Rückstoß-, β -, γ -Strahlung . 0·003 Zusammen 12·023.

Aus UI mit 238·11 (238·10) wäre sonach für Radium das Atomgewicht von 226·09 (226·08) zu erwarten. Hätten wir statt 238·14 für Uran den kleinsten Wert aus O. Hönigschmid's Angaben 238·11 gewählt (UI danach zu 238·08, beziehungsweise 238·07), so müßte für Radium doch noch 226·06 bis 226·05 erwartet werden.

G. Hoffmann, Phys. Zeitschr., 28, 729, 1927, und H. Ziegert, Zeitschr. f. Phys., 46, 668, 1928, neuerdings kaum zu befürchten.

¹ Hätte man einfach 3 m_{He} . $\gamma = 3.4\cdot00216.1\cdot00117 = 12\cdot0205$ gerechnet, so erhielte man praktisch den gleichen Wert.

Abbau von Uran bis Uranblei.

Wiederum haben wir für Uran den Komplex UI+AcU einzuführen, und für Uranblei ist RaG+AcD zu setzen, wobei von letzteren Summanden etwa 3 bis $4^{0}/_{0}$ anzunehmen sind.

Die Beimengung von 3, beziehungsweise $4^{0}/_{0}$ AcU (239) oder AcD (207) erhöht den jeweiligen Wert der Verbindungsgewichte von UI und RaG praktisch gleichermaßen um rund 0·03, beziehungsweise 0·04. Es ist also für die Betrachtung dieser Endglieder gleichgültig, ob der Gang von UI allein zu RaG oder von UI+AcU zu RaG+AcD verfolgt wird.

An a-Strahlen treten dabei auf

8 m_{α} . $\eta = 8.4 \cdot 00107.1 \cdot 00147 = 32 \cdot 0536$. \triangle_m aus Verlust an Energie durch die α-Teilchen $32 \cdot 0536 - 32 \cdot 0086 = 0 \cdot 045$.

Dazu kommt der Verlust aus 8 2 Ruhelektronen (δ -Strahlen) aus der Atomhülle: 16 m_0 (β) = 0·0088, während für die β -Emission von UX₁, UX₂, RaB, RaC, RaD, RaE, die anderseits je ein Ruhelektron zur Neutralisation in die Atomhülle ansaugen, wie oben ausgeführt, nur die Energiedifferenzen von Kern- und Hüllenelektronen für den Massenverlust in Frage kommen.

Schätzt man wiederum den Massenverlust aus Rückstoßstrahlenenergie, β - und γ -Wirkung mit rund $20^{0}/_{0}$ desjenigen aus dem Energieverlust der α -Teilchen ein, so ergibt sich der gesamte Verlust aus

α-Strahlung.
 δ-Strahlung.
 Rückstoß-, β-, γ-Strahlungen
 Zusammen. .32·07.

Ausgehend von RaG+AcD zu 206.05 käme man sonach durch Vermehrung um 32.07 für »Uran« zum Atomgewicht von 238.12, was innerhalb der Hönigschmidschen Angaben liegt. Eine Verbesserung der Übereinstimmung könnte jedoch durch Annahme höheren Prozentgehaltes oder größeren Atomgewichtes von AcU (und damit auch von AcD) in den Grenzen des Zulässigen nicht erreicht werden.

¹ Zerfiele AcU wesentlich schneller als UI, so würde allerdings dem Verhältnisse z. B. von 30/0 zwischen AcU und UI ein entsprechend größerer Prozentsatz von AcD zu RaG zugehören; doch wäre dann ein Gang des Atomgewichtes von »Uran« mit dem geologischen Alter zu erwarten (vgl. Note 1, p. 601).

Unter den so errechneten Werten läßt sich demnach das Verhältnis der Atomgewichte von RaG zu Uran einigermaßen mit den experimentellen Befunden in Einklang bringen, ohne daß unbedingt zur Annahme weiterer Uranisotope gegriffen zu werden brauchte. Immerhin scheinen etwa zwei Einheiten der zweiten Dezimale in ihrer Deutung noch ungesichert.

Hingegen ist der beste experimentell gefundene Wert für Radium (225·97) gewiß merklich kleiner als der errechnete. In diesem Falle würde wohl im Gegensatz zum vorstehenden die Annahme eines höheren Prozentgehaltes an AcU oder eines größeren Atomgewichtes dieser Beimischung die Differenz verringern, doch müßten zurzeit als unwahrscheinlich groß anzusehende Werte davon angenommen werden, um das Atomgewicht des reinen UI entsprechend herabzusetzen, so daß dieser Weg nicht gangbar erscheint. Dies läßt den Wunsch nach einer Neubestimmung des Atomgewichtes des Radiums als besonders dringlich erscheinen, weil daraus eine Klärung der genetischen Beziehung zum Isotopengemisch »Uran« und energetischer Verhältnisse im Atominneren und beim Abbau zu erwarten sind.

Auch aus dem Vergleich der experimentell gefundenen Wärmeentwicklung des Radiums und seiner Zerfallsprodukte und der aus der Strahlung berechneten¹ wurde mehrfach geschlossen, daß nebst α -, β -, γ -, Rückstoßstrahlen noch andere Ursachen für Binnenenergieverluste der Atome vorhanden sein könnten. Die letzten einschlägigen Daten scheinen allerdings solche Annahmen überflüssig zu machen. Gäbe es aber solche noch unbekannte Energieverluste, dann wären dementsprechende Massenverluste ebenfalls zu gewärtigen.

Wäre das niedrigere Atomgewicht von Ra das tatsächliche, so müßte freilich angenommen werden, daß dasjenige von RaG niedriger ist als 206, wogegen die Aston'schen Resultate zu sprechen scheinen.

Es sei eingeschaltet, daß auch die Atomgewichtsdifferenz zwischen Thor $232\cdot12$ und ThD $208\cdot02$ sich bisher nicht hinreichend aus den Massen- und Energieverlusten erklären läßt. Entsprechend den sechs vorhandenen α -Strahlern ergäbe

$$6 m_{\alpha} \cdot \eta = 6.4 \cdot 00107 \cdot 1 \cdot 00161 = 24 \cdot 045.$$

Zwölf zugehörige δ -Strahlruhmassen brächten hierzu den Betrag von 0·0066. Aus der Energie der β -, γ -, Rückstoßstrahlung kämen noch etwa 0·008 dazu, so daß im ganzen mit einem Massenverlust von 24·06 zu rechnen wäre. Obige Differenz beträgt jedoch 24·10 und es fehlt daher auch hier für das Manko einiger Einheiten der letzten Dezimale die Deutungsmöglichkeit.

Es muß aber auch darauf hingewiesen werden, daß die Angabe für das Atomgewicht des Radiums noch nicht jenen Grad

¹ Vgl. die Diskussionen St. Meyer-E. Schweidler, Radioaktivität. 1. Aufl., 1916, p. 176, und 2. Aufl., 1927, p. 228.

von Sicherheit bietet, als dies für andere Elemente der Fall ist, wenngleich die Unsicherheit sich anderseits gewiß auf einige Einheiten der zweiten Dezimale beschränkt.

Die Methodik sowohl als auch die Durchführung der Untersuchungen durch O. Hönigschmid¹ bieten alle Gewähr dafür. daß die bei der gesamten zur Verfügung gestandenen Menge von zirka 1 g RaCl, experimentell erzielbaren Grenzen der Genauigkeit wirklich erreicht wurden, und spektrale Spezialuntersuchungen² hatten sichergestellt, daß eine Verunreinigung durch Barium nicht mehr als höchstens 0.004% betragen haben kann. Aber ein Radiumsalz darf nicht ohne weiteres ebenso angesehen werden wie ein inaktives Erdalkalisalz, denn es bleibt für die Beurteilung chemischer Reaktionen radioaktiver Stoffe immer zu beachten, daß durch Strahlung die eigene Substanz und die umgebenden Medien ionisiert und beeinflußt werden und dadurch Charakter und Verlauf der Reaktion im Vergleich zu verwandten inaktiven oder isotopen Stoffen ein wenig verändert werden können. So war es seinerzeit eine unerwartete Erscheinung, daß Radiumchloride oder Radiumbromide allmählich sich in Öxyde und Superoxyde verwandelten, was bei Barium nicht beobachtet wird.

Die Zahl der zerfallenden Radiumatome spielt allerdings neben der Zahl der jeweils vorhandenen keine merkliche Rolle. Setzen wir dieses Verhältnis pro Jahr gleich 4·4·10⁻⁴, also pro Tag rund 10⁻⁶, so würde bei einer Versuchsdauer von einem Tag für die Atomgewichtsbestimmung die Genauigkeit nur um rund den millionten Teil leiden, was in den Angaben nicht zum Ausdruck käme. Dagegen können durch die Strahlungen hervorgerufene Ionisierungen sowohl des Salzes selbst als des Reagens störend wirken.

1 g RaCl₂ enthält rund $2\cdot 10^{21}$ Molekeln und entsendet pro Tag $2\cdot 4\cdot 10^{15}$ α-Teilchen. In Luft würde jedes α-Teilchen durchschnittlich $1\cdot 7\cdot 10^5$ Ionenpaare erzeugen, die freilich durch Wiedervereinigung zum großen Teil rasch verschwinden würden. In flüssigen oder festen Körpern ist zwar die Ionisierung etwa 1000 mal kleiner, dafür aber die Wiedervereinigung sehr gering, und man könnte $1\cdot 7\cdot 10^2\cdot 2\cdot 4\cdot 10^{15} \equiv zirka\ 4\cdot 10^{17}$ dissoziierte Teilchen annehmen. Das Verhältnis zu den vorhandenen $2\cdot 10^{21}$ Molekeln, also $2\cdot 10^{-4}$, gibt daher der Größenordnung nach die relative Anzahl jener Molekeln des Salzes oder der Umgebung an, die gestört sein mögen, und es läßt sich nicht ohne weiteres feststellen, wie weit dadurch auch die Atomgewichtsbestimmungen beeinflußt sein können.³

¹ O. Hönigschmid, Mitt. d. Ra-Inst. Nr. 8, diese Ber., 120, 1617, 1911; Mitt. d. Ra-Inst. Nr. 29, diese Ber., 121, 1973, 1912.

² E. Haschek und O. Hönigschmid, Mitt. d. Ra-Inst. Nr. 31, diese Ber., 121, 2119, 1912.

³ Wenngleich also O. Hönigschmid (Zeitschr. f. Elektrochem., 34, 627, 1928) gewiß mit Recht betont, daß bei der Analyse von Halogeniden der Alkaliund Erdalkalimetalle die sorgfältig geprüfte Reaktion der Lösung niemals wägbare

All dies läßt eine erneute Bestimmung des Atomgewichtes von Radium dringend als erforderlich erscheinen.

Zusammenfassung.

Unter Berücksichtigung der neuen Daten für die Atomgewichte von Helium $4\cdot0021_6$ und von Uran $238\cdot14$ wird die Beziehung zu den Atomgewichten von Radium und RaG erörtert. Während das Atomgewicht des letzteren sich einigermaßen mit dem des Urans in Einklang bringen läßt, wenn α -, β -Abbau und Massenverlust aus Energieabgaben in Betracht gezogen werden, erscheint das analog errechnete Atomgewicht von Radium um fast 0·i höher als das seinerzeit von O. Hönigschmid zu $225\cdot97$ experimentell bestimmte.

Abweichungen vom Neutralitätspunkt erkennen ließ, so ist die Übertragbarkeit auf Radiumsalze nicht ohne weiteres gesichert.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften</u> mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1928

Band/Volume: 137_2a

Autor(en)/Author(s): Meyer Stefan

Artikel/Article: Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 226.

Bemerkung zu den Beziehungen unter den Atomgewichten von Uran,

Radium, RaG und Helium. 599-606