

Verflüchtigung von Radium B und Radium C in ihrer Abhängigkeit von der Natur der Unterlage

Von

Leopold Walchshofer

(Mit 20 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1929)

Das Studium der Verflüchtigungskurven der aktiven Niederschläge aus Ac-, Th- und Ra-Emanation hat zu einer ganzen Reihe schöner Resultate geführt. Eine der letzten Arbeiten auf diesem Gebiete ist die Abhandlung von E. Bussecker¹ über die Verflüchtigungskurven von Ra B und Ra C, die auf Gold bei einfachem und zweifachem Rückstoß niedergeschlagen sind.

In kurzer, zusammenfassender Wiederholung der einleitenden Bemerkungen dieser Mitteilung sei erwähnt, daß auf Grund der bisher erschienenen Arbeiten von P. Curie und Danne,² Schrader,³ Russel,⁴ Makower,⁵ Barton⁶ und Loria⁷ die Verdampfung der aktiven Niederschläge abhängig erscheint von der stofflichen Beschaffenheit der Trägersubstanz, von der umgebenden Gasatmosphäre, den herrschenden Druckverhältnissen und schließlich noch von der Art der vorgenommenen Aktivierung der Unterlage.

Bussecker weist ferner darauf hin, daß man es wahrscheinlich in den wenigsten der untersuchten Fälle über die Verflüchtigung der aktiven Niederschläge mit dem Reinelement, sondern vielmehr mit irgendeiner chemischen Verbindung der betreffenden Aktivität in Abhängigkeit von der jeweiligen Versuchsanordnung zu tun

1 E. Bussecker, Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung, Nr. 215.

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

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

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

5 W. Makower, Le Radium (6), p. 50 (1909).

6 A. W. Barton, Phil. Mag. (7), p. 835 (1926).

7 St. Loria,

- a) Verdampfung von Th B und Th C; Wiener Berichte IIa, 124. Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung, Nr. 81 (1915).
- b) Verdampfung des Ra C; Wiener Berichte IIa, 124. Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung, Nr. 83 (1915).
- c) Die Verflüchtigungskurven des Systems Th B, Th C auf Au. Anz. d. Akad. d. Wissensch. in Krakau, A., p. 260 (1917).
- d) Über die Verflüchtigung aktiver Niederschläge. Anz. d. Akad. d. Wissensch. in Krakau, A., p. 549 (1916).

hat, wobei besonders die Möglichkeit einer Oxydbildung auf Grund der durch die Strahlung bedingten starken Ionisation der Umgebung betont ist.

Die von Loria 7a und 7b gefundene Tatsache, daß das elektrolytisch abgeschiedene Ra C erst bei höherer Temperatur verdampft als das aus Ra-Emanation gebildete, durch einfachen Rückstoß eingehämmerte C-Produkt, könnte hiemit also einerseits vielleicht so erklärt werden, daß das elektrolytisch abgeschiedene Ra C lediglich an der Oberfläche der Trägersubstanz haftet und daher einer Oxydation äußerst zugänglich ist, während der aus Ra-Em gebildete, in die Unterlage hineingehämmerte aktive Niederschlag vor einer stärkeren Oxydation geschützt erscheint. Die im ersteren Falle eintretende Oxydation des aktiven Niederschlages würde dann sein Verdampfen behindern.

Andererseits gibt bereits Loria selbst eine Erklärung dieser Erscheinung in der Form, daß die aus Ra-Em gebildeten Atome der Muttersubstanz durch Rückstoß mindestens zum Teil in das Innere der metallischen Unterlage hineingeschleudert sind und dort allenfalls unter Bedingungen zerfallen, die eine Legierungsbildung begünstigen. Man hätte es dann also gegebenenfalls mit einer Legierung des aktiven Niederschlages und der metallischen Unterlage zu tun, womit wiederum die Tatsache der späteren Verdampfung des elektrolytisch abgeschiedenen Ra C erklärt schien, da ja Legierungen bekanntlich im allgemeinen früher zu verdampfen pflegen als die Reinmetalle.

Bussecker versuchte nun, dieser Frage über die Möglichkeit einer Legierungsbildung zwischen aktiven Niederschlägen und ihren metallischen Unterlagen dadurch näherzutreten, daß zwei Verflüchtigungskurven von Ra B und Ra C miteinander verglichen wurden, die man durch zwei verschiedene Methoden der Aktivierung erhalten hatte. Nach der einen Methode wurde der aktive Niederschlag mit Hilfe eines elektrischen Feldes aus Ra-Em erzeugt und somit Ra B und Ra C durch einfachen Rückstoß aus Ra A in die Unterlage eingehämmert. Im anderen Falle wurde die Kondensationsmethode nach H. Pettersson und G. Ortner¹ verwendet, wobei das aus der kondensierten Emanation sich bildende Ra A durch Rückstoß einfach, Ra B und Ra C aber durch weiteren Rückstoß aus Ra A zweifach in die Unterlage eingeschlagen werden.

Die Endresultate dieser Untersuchungen sind graphisch in Fig. 1 und Fig. 2 festgehalten. (Die Bedeutung der außerhalb der Kurvenzüge liegenden, mit δ bezeichneten Punkte siehe p. 9.)

Da Bussecker glaubt, annehmen zu dürfen, daß eine allfällige auftretende Legierungsbildung der induzierten Aktivität mit der metallischen Unterlage auf die Verflüchtigung des aktiven Nieder-

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

G. Ortner und H. Pettersson, Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung, Nr. 166, Wiener Berichte, 133, 229 (1924).

schlages einen fördernden Einfluß ausüben würde, müßte sich also diese Annahme bei Aktivierung durch zweifachen Rückstoß dahin auswirken, daß hiebei mehr Ra B und Ra C von der Unterlage weggerissen wird als bei Aktivierung durch einfachen Rückstoß, da eben eine Legierungsbildung im ersteren Falle (zweifachen Rückstoß) infolge der größeren Eindringungstiefe der ausgeschleuderten Partikeln wahrscheinlicher erscheint. Tatsächlich verlaufen auch die bei Aktivierung durch zweifachen Rückstoß von Bussecker gefundenen Verflüchtigungskurven von Ra B und Ra C größtenteils oberhalb der bei Aktivierung durch einfachen Rückstoß erhaltenen Verdampfungskurven (siehe Fig. 1 und 2), wodurch also die Annahme einer Legierungsbildung zwischen aktivem Niederschlag und metallischer

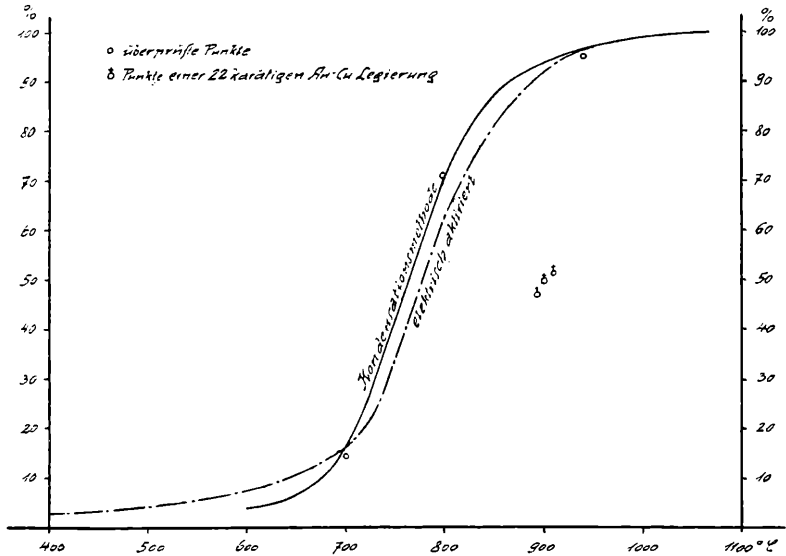


Fig. 1. Verflüchtigungskurven von Ra B auf Gold.

Unterlage, wenn auch nicht sichergestellt, so doch vielleicht nahelegend ist.

In direktem Anschluß an die von Bussecker gefundenen Ergebnisse von Ra B und Ra C, die auf Gold bei einfachem und zweifachem Rückstoß niedergeschlagen sind, bringt nun die vorliegende Arbeit einige weitere Resultate über Verflüchtigungskurven von Ra B und Ra C in ihrer Abhängigkeit von der Natur der aktivierten Unterlage.

1. Experimenteller Teil.

Während Bussecker die Versuche über die Verflüchtigung der aktiven Niederschläge auf Gold, beziehungsweise die Aktivierung dieser Unterlage, wie bereits erwähnt, einmal nach der elektrischen, das andere Mal nach der Kondensationsmethode von Pettersson-

Ortner durchführte, entschloß man sich bei Durchführung der Versuche, die jeweils vorgegebene Trägersubstanz lediglich nach der Kondensationsmethode zu aktivieren.

Als Aktivierungsgefäß sollte das früher im Institut für Radiumforschung im Gebrauch gestandene Quarzrohr mit eingeschlifftem Stöpsel aus Invarstahl dienen, welches zur Herstellung starker Ra C-Präparate nach der Kondensationsmethode besonders geeignet schien (siehe Fig. 3).

Leider ergab sich aber noch vor Beginn der Versuche die Unmöglichkeit der Verwendung dieser Anordnung aus dem einfachen Grunde, weil es auf Grund der verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten des vorhandenen Invarstahles einerseits und der Quarzgefäße andererseits trotz wiederholter Versuche nicht gelang,

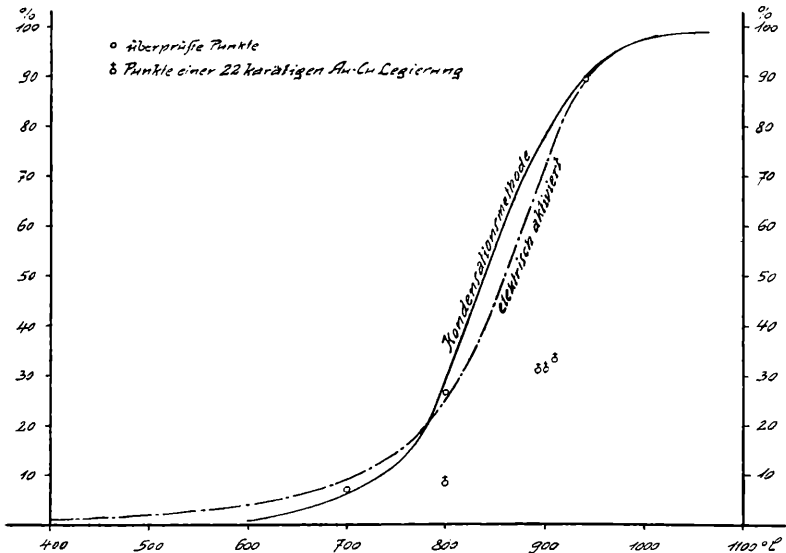


Fig. 2. Verflüchtigungskurven von Ra C auf Gold.

in der Apparatur bei Kühlung in flüssiger Luft ein annehmbares Vakuum aufrechtzuhalten, welches die Voraussetzung für die Durchführungsmöglichkeit der Kondensationsmethode bildet. Es wurde also eine Neugestaltung des Aktivierungsgefäßes vorgenommen, dessen endgültige Form durch Fig. 4 gegeben erscheint.

Diese Anordnung dürfte gegenüber der früheren vor allem den großen Vorteil zeigen, daß der Schliff beim neuen Aktivierungsgefäß viel weiter über die flüssige Luft herausgehoben und mit ihr bedeutend schlechter wärmeleitend verbunden ist als beim alten, so daß also der früher stark gekühlte Schliff durch seine jetzige höhere Lagerung durch große Temperaturschwankungen bezüglich Dichtigkeit viel weniger beeinflusst wird. Ein wesentlicher Vorzug der neuen Anordnung ist auch darin gelegen, daß ein Schliff zweier

verschiedener Materialien aufeinander, der beim früheren Aktivierungsgefäß durch den im Quarz eingeschlifften Invarstöpsel gegeben war, durch Verwendung eines gewöhnlichen Bleiglasschliffes gänzlich vermieden wurde, was die weiterhin vorteilhafte Folgerung ergab, daß man bei Anfertigung des neuen Aktivierungsgefäßes sowohl den teureren Quarz als auch den ziemlich schwer zu bekommenden, im Ausdehnungskoeffizienten mit Quarz genau übereinstimmenden Invar-

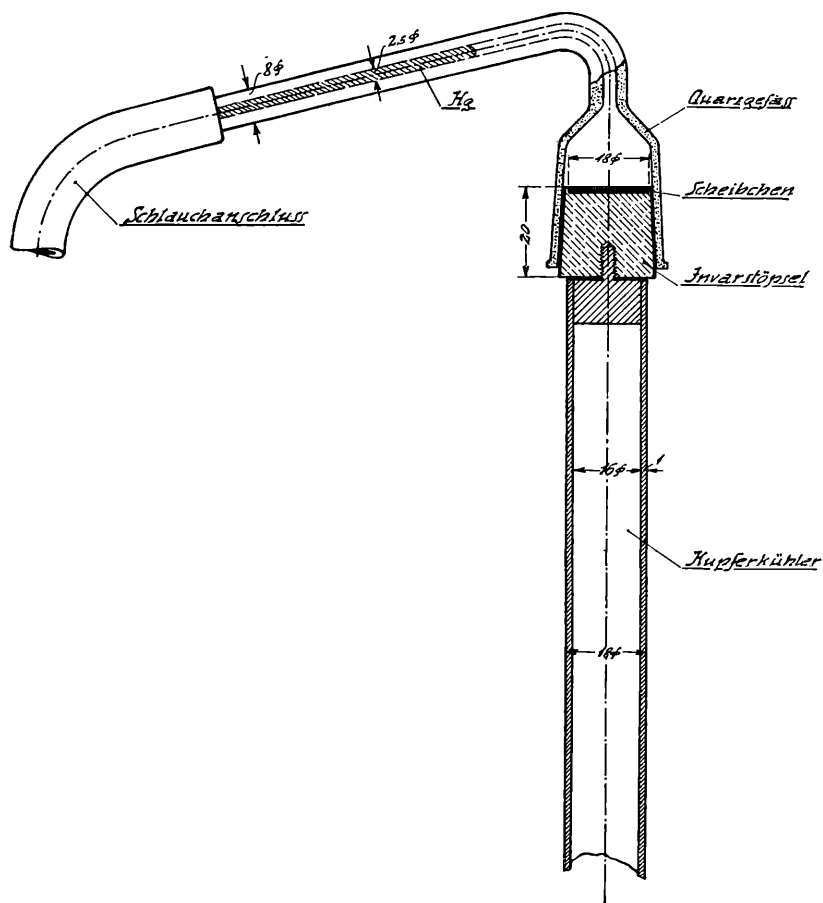


Fig. 3. Aktivierungsapparat.

stahl vollkommen entbehren konnte. Auch dürfte das unmittelbare Aufliegen des zu aktivierenden Scheibchens (oder anderweitigen Präparates) auf das vorzüglich wärme- und kälteleitende Kupfer, welches direkt in flüssiger Luft steckt, seine erforderliche starke Abkühlung und hiemit verbundene gute Kondensation der Ra-Em noch besser gewährleisten, als dies durch Dazwischenschalten eines Invarstöpsels, der die Wärme bedeutend schlechter als Kupfer leitet, zu erwarten ist.

Ortner durchführte, entschloß man sich bei Durchführung der Versuche, die jeweils vorgegebene Trägersubstanz lediglich nach der Kondensationsmethode zu aktivieren.

Als Aktivierungsgefäß sollte das früher im Institut für Radiumforschung im Gebrauch gestandene Quarzrohr mit eingeschliffenem Stöpsel aus Invarstahl dienen, welches zur Herstellung starker Ra C-Präparate nach der Kondensationsmethode besonders geeignet schien (siehe Fig. 3).

Leider ergab sich aber noch vor Beginn der Versuche die Unmöglichkeit der Verwendung dieser Anordnung aus dem einfachen Grunde, weil es auf Grund der verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten des vorhandenen Invarstahles einerseits und der Quarzgefäße andererseits trotz wiederholter Versuche nicht gelang,

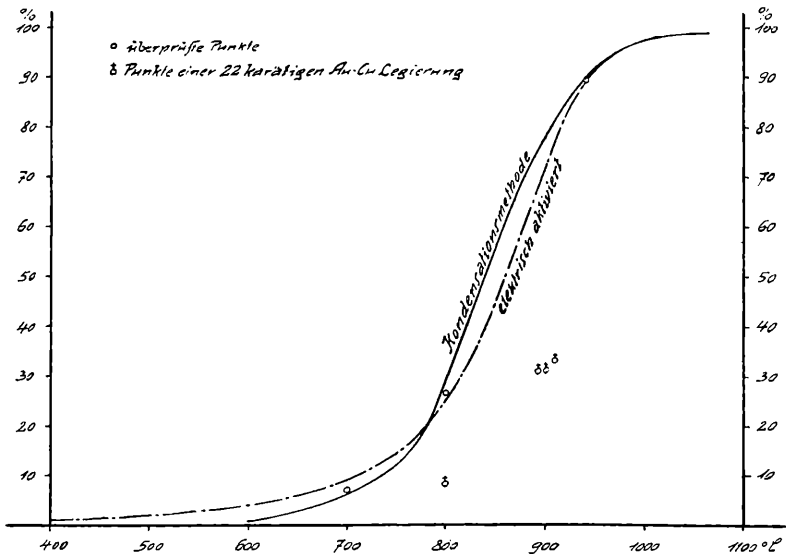


Fig. 2. Verflüchtigungskurven von Ra C auf Gold.

in der Apparatur bei Kühlung in flüssiger Luft ein annehmbares Vakuum aufrechtzuhalten, welches die Voraussetzung für die Durchführungsmöglichkeit der Kondensationsmethode bildet. Es wurde also eine Neugestaltung des Aktivierungsgefäßes vorgenommen, dessen endgültige Form durch Fig. 4 gegeben erscheint.

Diese Anordnung dürfte gegenüber der früheren vor allem den großen Vorteil zeigen, daß der Schliff beim neuen Aktivierungsgefäß viel weiter über die flüssige Luft herausgehoben und mit ihr bedeutend schlechter wärmeleitend verbunden ist als beim alten, so daß also der früher stark gekühlte Schliff durch seine jetzige höhere Lagerung durch große Temperaturschwankungen bezüglich Dichtigkeit viel weniger beeinflusst wird. Ein wesentlicher Vorzug der neuen Anordnung ist auch darin gelegen, daß ein Schliff zweier

verschiedener Materialien aufeinander, der beim früheren Aktivierungsgefäß durch den im Quarz eingeschliffenen Invarstöpsel gegeben war, durch Verwendung eines gewöhnlichen Bleiglasschliffes gänzlich vermieden wurde, was die weiterhin vorteilhafte Folgerung ergab, daß man bei Anfertigung des neuen Aktivierungsgefäßes sowohl den teureren Quarz als auch den ziemlich schwer zu bekommenden, im Ausdehnungskoeffizienten mit Quarz genau übereinstimmenden Invar-

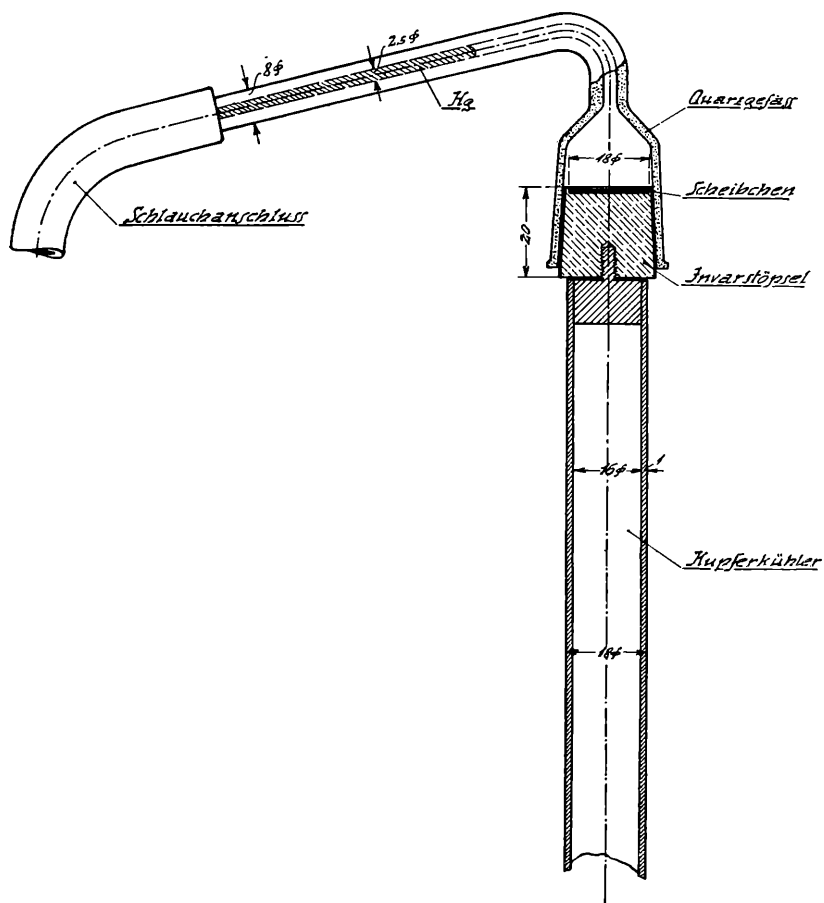


Fig. 3. Aktivierungsapparat.

stahl vollkommen entbehren konnte. Auch dürfte das unmittelbare Aufliegen des zu aktivierenden Scheibchens (oder anderweitigen Präparates) auf das vorzüglich wärme- und kälteleitende Kupfer, welches direkt in flüssiger Luft steckt, seine erforderliche starke Abkühlung und hiemit verbundene gute Kondensation der Ra-Em noch besser gewährleisten, als dies durch Dazwischenschalten eines Invarstöpsels, der die Wärme bedeutend schlechter als Kupfer leitet, zu erwarten ist.

Tatsächlich konnte mit der neugeschaffenen Anordnung nach Fig. 4 eine 5- bis 10%ige bessere Ausbeute der Ra-Em erzielt werden, als dies bei Verwendung des früheren Aktivierungsgefäßes nach Fig. 3 der Fall war. Wenn also nach erst später ge- glückter Ausforschung eines wirklich dichthaltenden Invarstahls die Aktivierung der Trägersubstanz doch vielfach im älteren Aktivierungs- gefäß vorgenommen wurde, so hat dies lediglich darin seine Be- gründung, daß man dem neuen Gefäß als Versuchsmodell keine

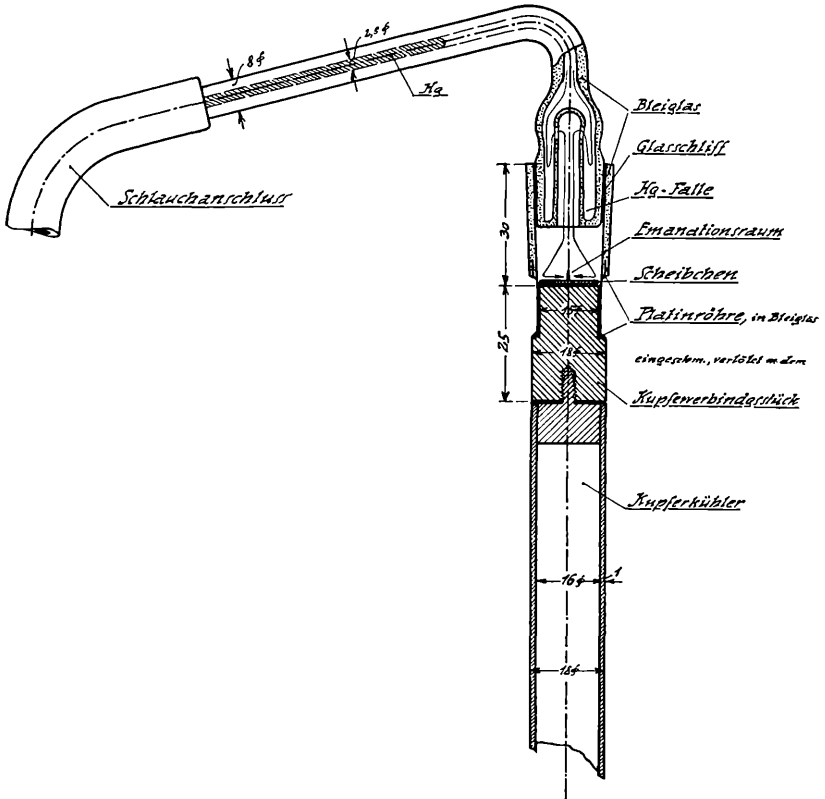


Fig. 4. Aktivierungsapparat.

allzu großen Dimensionen gab, so daß also zur Herstellung starker Präparate, besonders bei geringeren Ausgangsmengen der vorhandenen Emanation, das ältere Gefäß nach Fig. 3 auf Grund seines größeren Durchmessers (18 mm) dem kleineren neuen Gefäße mit nur 15 mm Durchmesser vorzuziehen war.

Die Aktivierung ging in der üblichen Weise vor sich. Als Akti- vierungsunterlagen fanden zumeist Scheibchen aus dem jeweiligen zur Untersuchung gelangenden Material je nach Aktivierungsgefäß im Durchmesser von 15 oder 18 mm und einer Dicke bis zu 0.3 mm Verwendung, die gut gereinigt auf die sehr glatt gedrehte Oberfläche

des Invarstöpsels, beziehungsweise des Kupferverbindungsstückes (in Fig. 4) zwecks guter Kühlung dicht aufgelegt wurden. Hierauf wurde das Gefäß luftdicht verschlossen, gut evakuiert, der Becher mit flüssiger Luft über den Kupferkühler geschoben und dann die gereinigte Emanation aus dem Quecksilberpumpgefäß so weit in das Aktivierungsgefäß gedrückt, bis der Quecksilberfaden nahezu den Knick des Aktivierungsgefäßes (siehe Fig. 3 und Fig. 4) erreichte. Es wurde nun jedesmal solange aktiviert, bis praktisch Gleichgewicht für Ra B und Ra C eingetreten war (also ungefähr $2\frac{1}{2}$ Stunden). Nach der Entnahme aus dem Aktivierungsgefäß wurde das Scheibchen in Alkohol gut gewaschen, getrocknet und hierauf der Abfall seiner γ -Aktivität mittels des Plattenkondensators¹ während längerer Zeit gemessen.

Nun kam das Scheibchen genau 10 Minuten in den elektrischen Ofen, welcher schon früher auf die gewünschte Temperatur gebracht worden war, die während der Dauer der Erhitzung des jeweiligen Substanzträgers als praktisch konstant angesehen werden konnte. Die Einstellung der Temperatur geschah mittels Vorschaltwiderstandes (Grob- und Feinregler), ihre Messung mittels eines in der P. T. R. geeichten Platin-Platinrhodium Thermoelementes (siehe Schaltskizze Fig. 5).

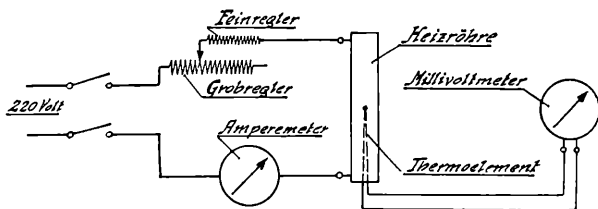


Fig.

Zwecks sehr genauer Ermittlung der Temperatur des in den elektrischen Ofen eingelegten Scheibchens kam dieses auf einen besonders geformten Stahlkonus (siehe Fig. 6) aus Böhlerspezialstahl zu liegen, dessen Feuerbeständigkeit, größte Wärmeleitfähigkeit und geringste Oxydation von der Firma garantiert wurde. Dieser Stahlkonus wurde von unten in die senkrecht stehende Heizröhre des Ofens eingeführt und auf eine Quarzröhre von 12 mm lichtigem Durchmesser (siehe Fig. 6) aufgesetzt, welche den Stahlkonus ungefähr in der Mitte der 32 cm langen Heizröhre von 39 mm lichter Weite festhielt. Durch diese Quarzröhre und weiter durch eine fast bis zur Oberfläche des Stahlstöpsels reichende Bohrung ging das bereits erwähnte Thermolement, dessen Angaben während der Dauer der Arbeit des öfteren durch Quecksilberthermometervergleichen (bis zu 500° C) sowie durch Schmelzpunktbestimmungen von Blei, Zinn, Aluminium, Silber und Gold direkt auf der Oberfläche des Stahlstöpsels genauestens überprüft wurde.

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

Nach der Erhitzung wurde das Präparat mittels einer langen Zange rasch aus dem Ofen entfernt und nach seiner Abkühlung der Abfall der γ -Aktivität in bestimmten Zeiträumen wiederum mittels des Plattenkondensators gemessen.

2. Rechnerische Auswertung der Messungsergebnisse.

Die rechnerische Auswertung der Messungsergebnisse geschah nach der von Bussecker angegebenen und in der Mitteilung des Instituts für Radiumforschung, Nr. 215, p. 6 und 7, veröffentlichten Methode.

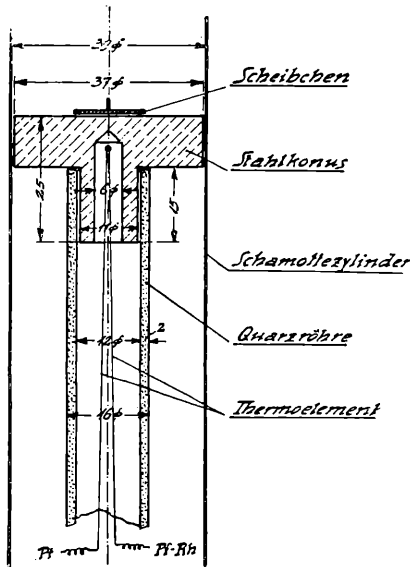


Fig. 6.

3. Die Versuche auf Gold.

Wie bereits früher erwähnt wurde, schließt die vorliegende Arbeit direkt an die letzten Versuche Busseckers über die Verflüchtigung aktiver Niederschläge auf Gold an. Es schien also einerseits zur Untersuchung der für die folgenden Versuche zur Verwendung gekommenen, neugebauten Apparaturen, andererseits im Interesse eines besseren Anschlusses an die obgenannte Arbeit erwünscht, einige Punkte der in Fig. 1 und 2 vorgegebenen Kurve durch Aktivierung eines Goldscheibchens mittels der Kondensationsmethode zu überprüfen.

Da Scheibchen aus Reingold schwer herstellbar sind, wurde ein 22-karätiges Scheibchen von 18 mm Durchmesser und 0.3 mm Stärke, dessen Zusammensetzung somit durch 920 Teile Gold, 60 Teile Silber und 20 Teile Kupfer gegeben ist, beschafft. Die

mit diesem Scheibchen angestellten Versuche, welches übrigens trotz des nur sehr geringen Kupfergehaltes von 2% bei Erhitzung im elektrischen Ofen bereits stark oxydierte, führten zu keinerlei Übereinstimmung mit den von Bussecker gefundenen Werten, wie sich aus den mit δ bezeichneten Punkten in Fig. 1 und 2 leicht erkennen läßt.

Auf der Suche nach der Fehlerquelle blieb schließlich nach nochmaliger sorgfältiger Überprüfung der Richtigkeit der Angaben des Thermoelements durch die bereits früher erwähnten Schmelzpunktbestimmungen und nachdem es sich als sicher erwiesen hatte, daß weder die verschiedene Stärke der Aktivierungen, noch die größere Dicke des Goldscheibchens (Bussecker hatte eine Goldfolie von 0.01 mm Stärke verwendet) an diesem Unterschiede schuld sein konnte, nur die Möglichkeit übrig, daß die dem Goldplättchen beigemischten anderen Metalle, und zwar hauptsächlich das Kupfer durch seine starke Oxydation, diesen Fehler bedingen könnten.

Tatsächlich zeigte sich dann auch nach Beschaffung einer Reingoldfolie eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messungen von Bussecker, wie die in Fig. 1 und 2 mit \circ bezeichneten Punkte beweisen.

Nachdem nun weiterhin verschiedene Versuche mit Reinkupfer ergaben, daß die Verdampfungspunkte von Ra B und Ra C trotz stärkster Oxydation bei den in Frage kommenden Temperaturen (zwischen 800° und 900° C) in der Nähe der Verflüchtigungskurven von Gold liegen, stand man plötzlich vor der ganz unvorhergesehenen Vermutung, daß lediglich das Vorhandensein einer ternären Legierung aus Gold, Silber und Kupfer die obenerwähnten Unstimmigkeiten in den Resultaten über die Verdampfung von Ra B und Ra C auf Reingoldfolie und 22-karätigem Scheibchen bedingen könnten.

Die nun folgenden systematischen Untersuchungen von binären Legierungen haben dieser Vermutung erhöhte Sicherheit verliehen.

4. Die Versuche auf binären Legierungen.

a) Die Versuche auf einer Gold-Kupferlegierung.

Auf Grund der eben erwähnten Versuchsergebnisse schien es vor allem einmal interessant, eine reine binäre Gold-Kupferlegierung einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

Die zur Untersuchung gelangten Legierungen (sowohl die Gold-Kupfer- als auch die später erwähnte Gold-Silberlegierung) wurden von der G. A. Scheid'schen Affinerie in Wien in Form von Blechen in der Stärke von ungefähr 0.1 mm geliefert, welche Firma für die jeweils den Blechen beigefügten Mischungsverhältnisse der Legierungen garantierte.

Bei der Gold-Kupferlegierung gelangten sieben solche Bleche mit den aus Fig. 7 und Fig. 8 leicht zu entnehmenden Mischungsverhältnissen bei Aktivierung nach der Kondensationsmethode und bei einer Temperatur von 850° C zur Untersuchung.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Fig. 7 und Fig. 8 graphisch aufgetragen. Hierbei sei erwähnt, daß der Verflüchtigungs-

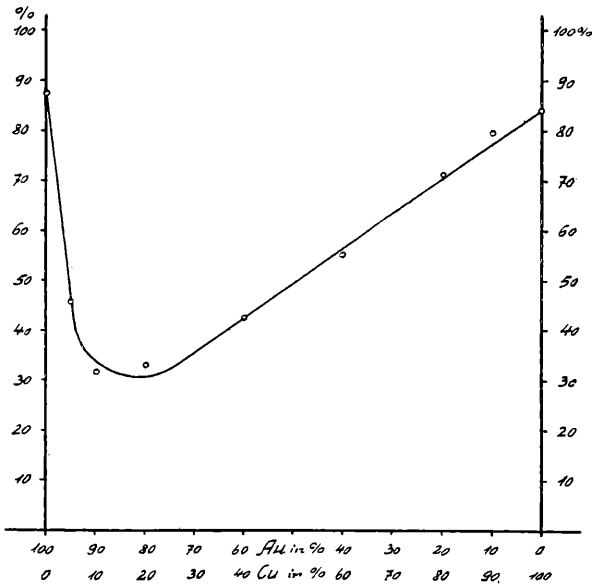


Fig. 7. Verflüchtigungskurve von Ra B auf Gold-Kupferlegierungen.

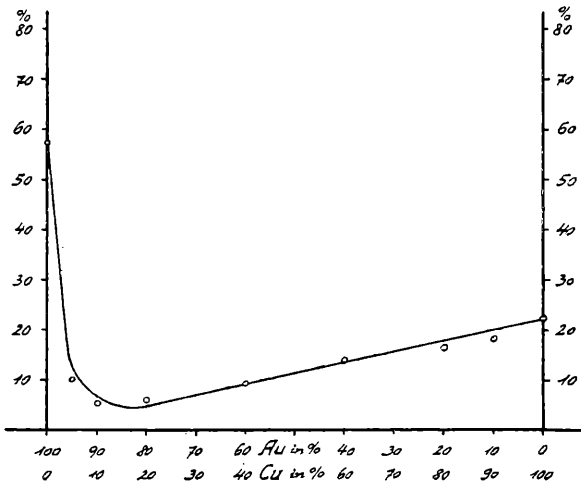


Fig. 8. Verflüchtigungskurve von Ra C auf Gold-Kupferlegierungen.

punkt für Reingold (100% Au, 0% Cu) aus den von Bussecker festgelegten Verflüchtigungskurven der aktiven Niederschläge auf Reingoldfolie entnommen, während der Verdampfungspunkt von Ra B, beziehungsweise Ra C für Reinkupfer (Cu pro analysi, Kahlbaum)

auf dem Wege der Interpolation des Kurvenastes der jeweiligen Verflüchtigungskurve von Kupfer in der Nähe von 850°C gewonnen wurde.

Der Verlauf der Verflüchtigungskurve des aktiven Niederschlages sowohl von Ra B als auch von Ra C auf der Gold-Kupferlegierung zeigt nun ein sehr eigentümliches Verhalten.

Die Kurve des verdampften Ra B (siehe Fig. 7) beginnt bei 100%igem Gold bei der vorgegebenen Temperatur von 850°C bei zirka 87%. Es zeigt sich nun die überraschende Tatsache, daß die geringe Beimischung von nur wenigen Prozenten Kupfer zu dem vorgegebenen Golde die Menge des verdampfenden Ra B-Niederschlages sofort stark (bis auf ungefähr 30%) herunterdrückt, welche Menge nach Überschreitung eines Minimums des verdampften Ra B bei weiterer Erhöhung der beigemischten Gewichtsprozent Kupfer eine ziemlich lineare Steigerung ihrer Größe bis zum Werte von ungefähr 83% des verdampften Ra B für reines Kupfer erfährt.

Das Minimum der Verflüchtigungskurve scheint innerhalb erreichbarer Meßgenauigkeiten zwischen 10 und 20% Kupferzusatz zu liegen.

Einen ziemlich ähnlichen Verlauf wie die Verflüchtigungskurve von Ra B zeigt auch die Verflüchtigungskurve von Ra C (siehe Fig. 8). Die Kurve des verdampften Ra C beginnt für 100%iges Gold bei annähernd 67%, fällt dann rasch bei nur wenig Prozent Kupfergehalt auf zirka 4% ab, um hierauf langsam wieder auf ungefähr 23% des verdampften Ra C für 100%iges Kupfer anzusteigen.

Das Minimum der Verdampfungskurve von Ra C scheint wie bei Ra B wiederum zwischen 10 und 20% des dem Golde beigemischten Kupfers zu liegen.

An dieser Stelle möge darauf hingewiesen werden, daß sämtliche untersuchten Gold-Kupferlegierungen bei Erhitzung an Luft auf 850°C auf Grund ihres Kupfergehaltes eine ziemlich starke Oxydation zeigten (auch die geringste Beimischung von Kupfer bedingt bereits eine starke Oxydbildung), in welcher unerwünschter Tatsache auch die etwas größere Streuung der ermittelten Punkte begründet sein dürfte.

Es läge nun der Gedanke nahe, den starken Abfall der Verflüchtigungskurven sowohl von Ra B als auch von Ra C bei Beimischung von nur wenigen Prozenten Kupfer durch die hierbei sofort auftretende Oxydation in der Weise zu erklären, als eben die sich bildende Oxydkruste, die fallweise besonders bei höherprozentigem Kupfergehalt der vorgegebenen Legierung so stark wurde, daß sie von der Unterlage nach Entfernung des Scheibchens aus dem elektrischen Ofen absprang, eine regelrechte Verdampfung des aktiven Niederschlages verhindere.

Mag im allgemeinen auch die Berechtigung der Anschauung, daß eine auftretende Oxydation der Unterlage den normalen Verlauf der Verflüchtigung des aktiven Niederschlages behindere, zugegeben werden, so ist doch gerade in dem vorliegenden Falle diesem Ein-

wande entgegenzuhalten, daß man nach der erwähnten Auffassung erwarten müßte, daß die Verflüchtigungskurven der aktiven Niederschläge auf einer Gold-Kupferlegierung gerade dann den tiefsten Punkt zeigen würden, wenn die stärkste Oxydation der Unterlage eintritt, das heißt also, daß sich die Minima der Verflüchtigungskurven von Ra B und Ra C, nachdem Gold überhaupt keine, Kupfer jedoch die größte Oxydation zeigt, bei 100%igem Kupfer ergeben müßten.

Diese Erwartung steht aber mit den gefundenen Resultaten laut Fig. 7 und Fig. 8 in direktem Gegensatze, der sich besonders deutlich in der verdampften Menge von Ra B auf Reinkupfer als Unterlage ausdrückt, welche fast wieder die Größe der verdampften Menge des Ra B auf 100%igem Gold erreicht, somit eine gewaltige Steigerung der verdampften Menge von Ra B von zirka 30 auf rund 80% trotz ständig wachsender Oxydation mit zunehmendem Kupfergehalt der Legierung festzustellen ist.

Scheint auch somit obiger Einwand in diesem Falle hinreichend widerlegt, so scheint zur restlosen Klärung des Einflusses der Oxydation der Unterlage auf die Verdampfung des aktiven Niederschlages die in Aussicht genommene Durchführung der vorliegenden Versuche im Vakuumofen oder in inerten Gasen unbedingt notwendig.

Von den wenigen oxydfreien Legierungen schien nach Durchsicht aller möglichen binären Legierungen¹ lediglich die Gold-Silberlegierung für solche Untersuchungen besonders geeignet, zumal unterschiedlicher Weise von den meisten übrigen Legierungen gerade diese Legierung im Verlauf ihrer Erstarrungskurve ein anderes Verhalten zeigt, auf dessen Bedeutung für die vorliegenden Untersuchungen erst später eingegangen werden soll.

b) Die Untersuchungen auf einer Gold-Silberlegierung.

Bei Untersuchung dieser Gold-Silberlegierung kamen vier Scheibchen mit verschiedenem Mischungsverhältnis, in der Stärke von wiederum ungefähr 0.1 mm und einem Durchmesser von 18 mm, bei einer Temperatur von 850° C und bei Aktivierung nach der Kondensationsmethode zur Verwendung, deren Ergebnis in Fig. 9 und Fig. 10 graphisch dargestellt erscheint. Die Verflüchtigungspunkte für Reingold sind wiederum aus Busseckers Arbeit entnommen, die Werte der verdampften Menge des aktiven Niederschlages auf Reinsilber (100% Ag, 0% Au, geliefert von der Scheid'schen Affinerie) auf dem Wege der Interpolation des Kurvenastes der Verflüchtigungskurve für Reinsilber in der Nähe von 850° C gewonnen.

Eine besondere Merkwürdigkeit im Verlaufe der Verflüchtigungskurve von Ra B oder Ra C tritt uns hier nicht entgegen. Der

¹ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

Punkt der verdampften Menge von Ra B an den beiden Extremen der Legierung, also sowohl für Reingold als auch für Reinsilber, liegen ungefähr in gleicher Höhe bei rund 90%, ihre Verbindung

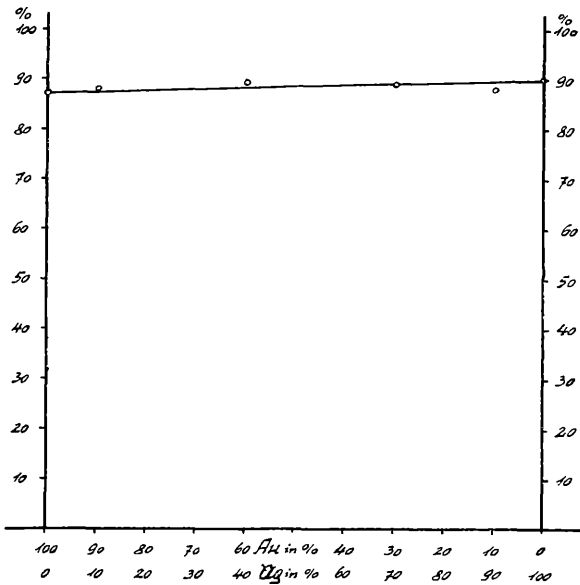


Fig. 9. Verflüchtigungskurve von Ra B auf Gold-Silberlegierungen.

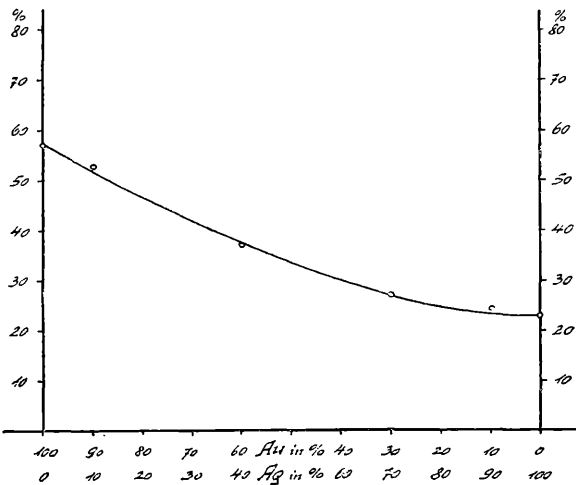


Fig. 10. Verflüchtigungskurve von Ra C auf Gold-Silberlegierungen.

scheint auf Grund der Meßergebnisse eine Gerade zu sein, wobei jedoch nicht unterlassen werden soll, darauf hinzuweisen, daß die Genauigkeit der Messungen gerade bei Bestimmung solch äußerst

kleiner Restaktivitäten, mit welchen wir es hier nach Verdampfung von ungefähr 90% der durch den geringen Abfall ohnehin schon geringen Aktivität des Ra B-Niederschlag, auch bei starken Ausgangspräparaten, zu tun haben, durch diese Umstände, wenn auch in erträglichen Grenzen, so doch immerhin etwas vermindert erscheint.

Der Verlauf der Verflüchtigungskurve für Ra C auf einer Gold-Silberlegierung ist durch Fig. 10 gegeben. Die Punkte für Reingold und Reinsilber sind wieder nach den früher erwähnten Methoden bestimmt.

Die Verdampfungskurve beginnt bei 67% für 100%iges Gold und fällt auf den Wert von ungefähr 23% des verdampften Ra C-Niederschlag auf Reinsilber als Trägersubstanz ab.

In Zusammenfassung dieser Versuche auf einer Gold-Silberlegierung soll noch besonders darauf hingewiesen werden, daß weder bei der Verflüchtigungskurve von Ra B noch auf der von Ra C ein Minimum in ihrem Verlaufe festzustellen ist.

5. Die Versuche auf verschiedenen Unterlagen.

a) Die Versuche auf Kupfer und Kohle.

Nach den eben erwähnten Ergebnissen der Versuche auf Legierungen interessierte weiterhin das Verhalten der Verflüchtigungskurven auf anderweitigen Unterlagen als Träger der aktiven Niederschläge.

Die bereits früher im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die Gold-Kupferlegierung eingeleiteten Versuche auf Reinkupfer

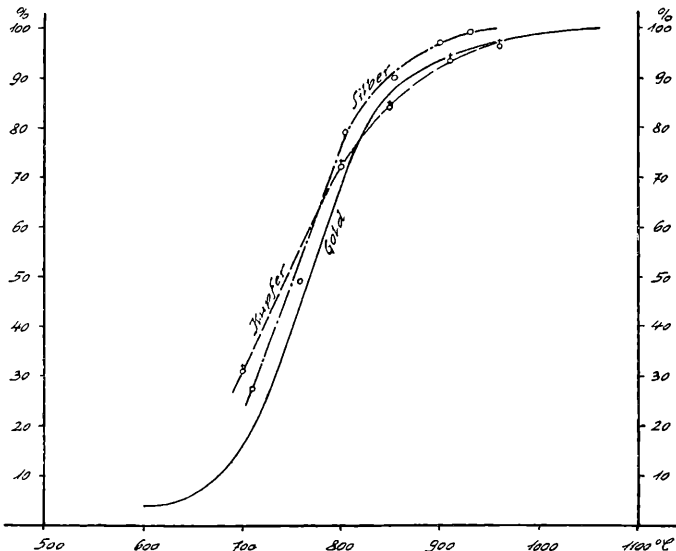


Fig. 11. Verflüchtigungskurven von Ra B auf Gold, Silber und Kupfer.

hatten in dem untersuchten Temperaturbereich zwischen ungefähr 700 und 900° C. trotz stärkster Oxydation der Unterlage eine annähernde Übereinstimmung dieses Kurvenstückes, sowohl für Ra C und noch mehr für Ra B, mit dem Gange der von Bussecker aufgenommenen Verflüchtigungskurve für Gold ergeben, wie die in Fig. 11 und Fig. 12 mit δ bezeichneten Kurvenzüge beweisen.

b) Die Versuche auf Silber.

Ganz ähnliche Verhältnisse wie bei Kupfer ergaben sich nun ferner bei der Untersuchung der Verflüchtigung aktiver Niederschläge

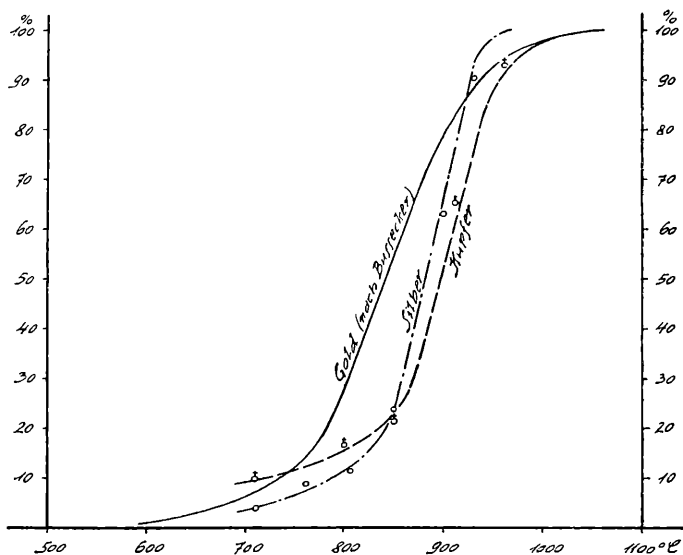


Fig. 12. Verflüchtigungskurven von Ra C auf Gold, Silber und Kupfer.

auf Silber. Auch hier erscheint der untersuchte Kurvenast zwischen ungefähr 700 und 900° C. sowohl für Ra C als insbesondere für Ra B in starker Anlehnung an die von Bussecker aufgenommene Goldkurve, wie sich ebenfalls aus Fig. 11 und Fig. 12 ohne weiteres ergibt. (Die dem Silber zugehörige Kurve ist mit δ bezeichnet.)

Das Resultat dieser Untersuchungen über die Verdampfung von Ra B und Ra C einerseits auf Gold, andererseits auf Kupfer und Silber, welches einen angenähert gleichen Verlauf ihrer Verflüchtigungskurven ergibt, konnte nicht sonderlich überraschen, sofern nur die Zugehörigkeit dieser drei Metalle Gold, Silber und Kupfer zur gleichen Gruppe des periodischen Systems in Erwägung gezogen wurde.

c) Die Versuche auf reinem Kohlenstoff.

Im weiteren Bestreben, ein mit den eben erwähnten Metallen und besonders mit Blei möglichst wenig chemisch verwandtes Material zur Untersuchung heranzuziehen, entschloß man sich zur Durchführung der Verdampfungsversuche auf reinem Kohlenstoff.

Als Unterlage kam von Herrn Generaldirektor A. Lederer, Wien, in eigenem Verfahren hergestellter und dem Institut für Radiumforschung in freundlichster Weise überlassener reiner Kohlenstoff (aus CS_2 gewonnen), wiederum in Form von Scheibchen von zirka 18 mm Durchmesser und 0·1 mm Dicke, zur Verwendung.

Das Ergebnis der Untersuchungen über die Verflüchtigung aktiver Niederschläge auf Kohle ist nun in Fig. 13 und Fig. 14

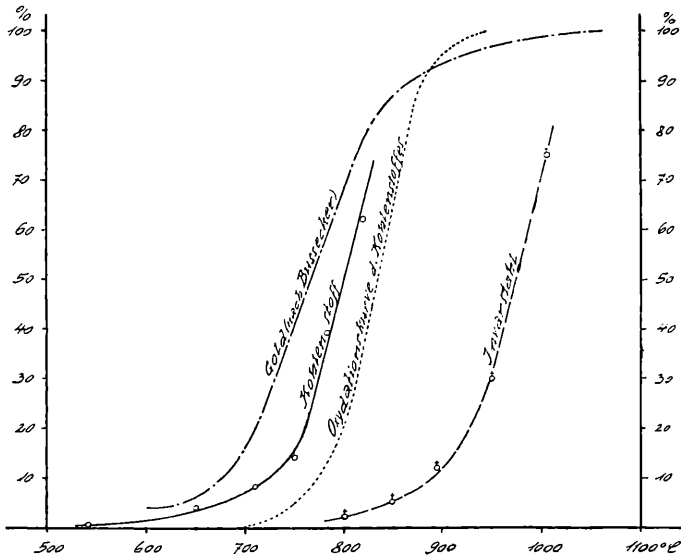


Fig. 13. Verflüchtigungskurven von Ra B auf Kohlenstoff und Invarstahl.

durch die mit ° bezeichneten Punkte graphisch festgehalten. In diese beiden Figuren ist wiederum vergleichsweise die von Bussecker aufgenommene Goldkurve sowie die Oxydationskurve für Kohlenstoff eingezeichnet, deren Aufnahme erforderlich schien, nachdem man erkannt hatte, daß die Verflüchtigung der aktiven Niederschläge auf Kohlenstoff erst in der Nähe jener Temperaturen beginne, bei welchen die Kohle bei Erhitzung an Luft bereits zu veraschen anfängt.

Die Oxydation der vorgegebenen Kohlescheibchen geschah ebenfalls in dem vorhandenen elektrischen Ofen durch Erhitzung bei konstanter Temperatur während der Dauer von 10 Minuten, die Festlegung der »Oxydationskurve« (Verluste durch CO -, beziehungsweise CO_2 -Bildung) durch genaue Wägung des Scheibchens vor und nach dem Erhitzen und Errechnung der jeweils verlorenen Gewichtsprocente.

Aus Fig. 14 ergibt sich nun die interessante Tatsache, daß die Verflüchtigungskurve des aktiven Niederschlages von Ra C mit dieser aufgenommenen Oxydationskurve des Kohlenstoffes innerhalb erreichbarer Meßgenauigkeit fast vollkommen zusammenfällt, welchem Umstande die Bedeutung zukommt, daß der aktive Niederschlag von Ra C in Kohle so stark eingehämmert oder von ihr so stark absorbiert ist, daß er durch einfache Erhitzung an Luft nicht mehr entfernt werden kann, ohne die Kohle selbst zu zerstören.

Ähnliche Verhältnisse scheinen beim aktiven Niederschlag von Ra B auf Kohle vorzuliegen, wengleich hier die Verflüchtigungskurve von Ra B doch um durchschnittlich 50° C. gegen die Oxydationskurve verschoben erscheint.

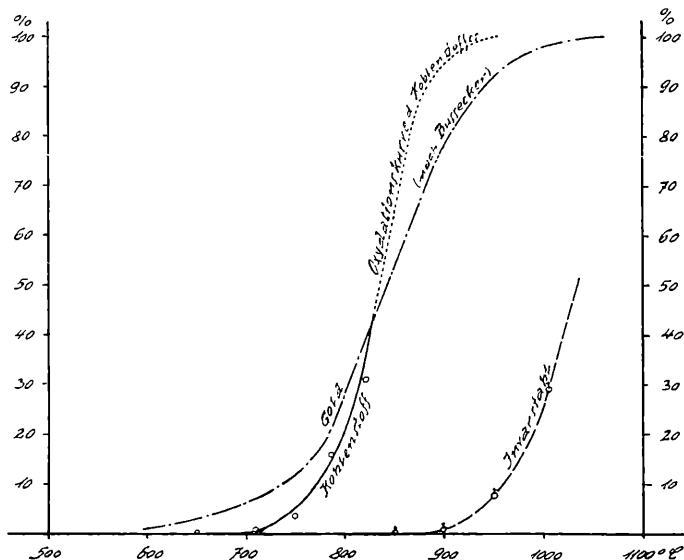


Fig. 14. Verflüchtigungskurven von Ra C auf Kohlenstoff und Invarstahl.

Ein Vergleich der Verflüchtigungskurven von Ra B und Ra C auf Kohle mit denjenigen auf Gold zeigt, daß immerhin ein wenn auch nicht großer (besonders bei der Ra C-Kurve) Unterschied in ihrem Verlauf vorhanden ist, der sich am stärksten zu Beginn der Verdampfung bemerkbar macht, wo die Kohle die beiden aktiven Niederschläge viel besser festzuhalten scheint als das Gold, was sicherlich mit der Absorption durch die Kohle in Zusammenhang gebracht werden darf.

d) Die Versuche auf Invarstahl.

Wenn also die eben erwähnten Versuche über die Verflüchtigung aktiver Niederschläge auf reinem Kohlenstoff immerhin recht interessante Ergebnisse zeigten, so schien doch ihre genauere Durchführung infolge der vorzeitigen Veraschung der Kohle bei Erhitzung

an Luft unmöglich, so daß also zur Untersuchung eines neuen Materials übergegangen wurde.

In dem früher erwähnten Bestreben nach Untersuchung eines Substanzträgers mit möglichst geringer chemischer Verwandtschaft mit Ra B und Ra C, beziehungsweise mit dem ihnen isotopen Blei und Wismut, entschloß man sich weiterhin zur Durchführung der Versuche auf rostfreiem Stahl.

Hiezu wurde Invarstahl verwendet, dessen Zusammensetzung von ungefähr 36% Nickel und 64% Eisen eine Durchführung der Versuche ohne Gefahr der Oxydation zu sichern schien. Leider sah man sich jedoch in dieser Erwartung bei Anwendung etwas höherer Temperaturen schwer enttäuscht, so daß also auch die Durchführung dieser Versuche vorzeitig abgebrochen werden mußte.

Immerhin zeigen die wenigen aufgenommenen Werte der Verflüchtigungskurven von Ra B und Ra C auf Invar, die ebenfalls noch in Fig. 13 und 14 eingezeichnet sind, eine starke Parallelverschiebung der Verdampfung dieser Niederschläge gegenüber den Werten von Gold und Kohle nach oben, was sich besonders deutlich bei der Ra C-Kurve in der Weise ausdrückt, daß hier die Verdampfung erst bei ungefähr 900° C. zu beginnen scheint.

Inwieweit die starke Oxydbildung diese Erscheinung begünstigt, wird erst nach Durchführung von Versuchen im Vakuumofen entschieden werden können.

6. Die Versuche auf Glimmer.

Auf der Suche nach weiteren, mit den Schwermetallen möglichst wenig verwandten und außerdem oxydfreien Materialien als Träger der aktiven Niederschläge kam nach Ausschluß von Quarz, dessen Unbrauchbarkeit sich zu vorliegenden Kondensationsversuchen auf Grund seiner geringen Haltbarkeit bei Anwendung tiefer Temperaturen bereits früher erwiesen hatte, eigentlich nur mehr Glimmer in Betracht. Es wurde also mit der Untersuchung dieses Materials begonnen, und zwar gelangte ein der Muskovitreihe angehöriger Glimmer (Kaliglimmer), der somit chemisch als ein alkalihaltiges Aluminiumsilikat aufzufassen ist, in Scheibchen von 18 *mm* Durchmesser und 0.02 *mm* Stärke zur Verwendung.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Fig. 15 und Fig. 16 graphisch dargestellt, in welche Darstellung auch die von Bussecker angegebene Verflüchtigungskurve aktiver Niederschläge auf Gold vergleichsweise wiederum aufgenommen wurde.

Abgesehen von dem etwas späteren Beginn der Verdampfung bei Glimmer als bei Gold zeigen die jeweils zusammengehörigen Kurven von Ra B und Ra C auf Gold und Glimmer anfänglich einen ziemlich gleichartigen Verlauf, was insbesondere bei der Ra C-Kurve in weitaus auffallenderem Maße zutrifft als bei der Ra B-Kurve von Glimmer, die gegenüber der gleichartigen Ra B-Kurve auf Gold um etwa 50° C. in das Gebiet höherer Temperaturen verschoben erscheint.

Überraschenderweise ändert sich jedoch dieses Verhalten der beiden Verflüchtigungskurven von Ra B und Ra C auf Glimmer

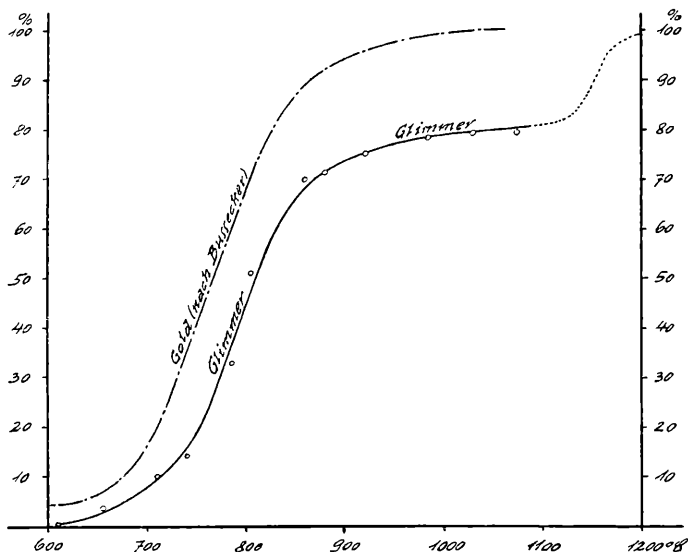


Fig. 15. Verflüchtigungskurve von Ra B auf Glimmer.

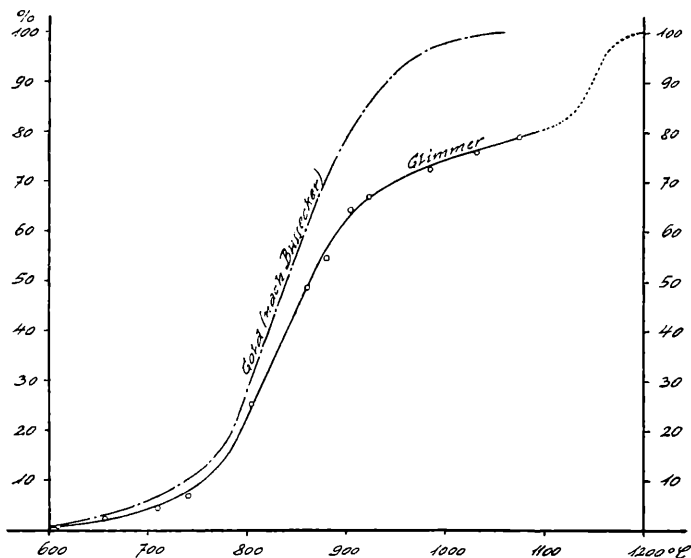


Fig. 16. Verflüchtigungskurve von Ra C auf Glimmer.

ganz plötzlich. Die Ra B-Kurve beginnt nämlich bei ungefähr 850° C. plötzlich sehr stark zu verflachen, so daß eine Steigerung der Temperatur von 900° auf fast 1100° C. lediglich eine Steigerung

der verdampften Menge des aktiven Niederschlages von Ra B um kaum 5% zur Folge hat.

Ganz ähnliche Verhältnisse finden wir beim Verlauf der Verdampfungskurve von Ra C auf Glimmer, nur erfolgt hier das Abbiegen der Kurve um etwa 50° C. später und auch bei weitem nicht so scharf wie bei der Ra B-Kurve, so daß eine Erhöhung der Temperatur von 900 auf fast 1100° C. eine wenn auch gegenüber früher stark verminderte, so doch immerhin noch ungefähr 20%ige Steigerung der verdampften Menge von Ra C zur Folge hat.

Versuche bei Temperaturen von über 1100° C. schienen mit Rücksicht auf die Leistungsfähigkeit des elektrischen Ofens um so mehr entbehrlich, als ja der weitere, punktiert eingezeichnete Verlauf der Verflüchtigungskurve schon deshalb in der skizzierten Form sehr wahrscheinlich erscheint, weil wir ja aus Analogiegründen annehmen dürfen, daß bei beginnender Schmelze des Glimmers in der Gegend von 1200° C. sowohl der aktive Niederschlag von Ra B als auch von Ra C fast zur Gänze von der Unterlage entfernt sein dürfte.

Bedenkt man ferner noch, daß gerade die Aluminiumdoppelsilikate im Schmelzbereich in hohem Grade in ihre Komponenten zerfallen¹ und in ihrem Übergang aus der festen in die flüssige Phase ein erhebliches Intervall aufweisen, so scheint eine genauere Bestimmung der Verflüchtigungskurven von Ra B und Ra C auf Glimmer in der Nähe seines Schmelzpunktes (also oberhalb 1100° C.) sowieso von vornherein undefiniert und hiemit entbehrlich.

7. Diskussion der einzelnen Versuchsergebnisse.

a) Die Versuche auf einer Gold-Kupferlegierung.

In Fig. 7 und Fig. 8 sind die bereits besprochenen Verdampfungskurven von Ra B und Ra C auf einer Gold-Kupferlegierung festgehalten. In Fig. 17 ist vergleichsweise mit diesen beiden Figuren die Erstarrungskurve einer binären Gold-Kupferlegierung dargestellt, wie sie sich aus den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein, Ergänzungsband, p. 229, ergibt.

Die Ähnlichkeit der Verflüchtigungskurve sowohl von Ra C als insbesondere von Ra B auf der Gold-Kupferlegierung mit der zu vergleichenden Erstarrungskurve der gleichen Legierung ist überraschend. Insbesondere fällt in ihrem Verlauf das allen drei Kurven gemeinsame Auftreten eines Minimums auf, zumal die Lage dieser Minima abhängig von der prozentualen Gewichtszusammensetzung der vorgegebenen Legierung innerhalb der angestrebten Versuchsgenauigkeit ebenfalls für Erstarrungs- und Sublimationskurven dieser Legierung zusammenzufallen scheint.

¹ Abegg, Handbuch der anorg. Chemie, III/2, p. 345.

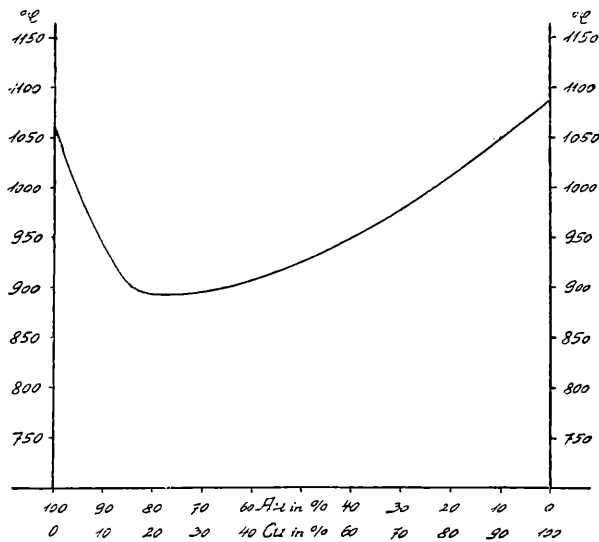


Fig. 17. Erstarrungskurve der Gold-Kupferlegierungen.

b) Die Versuche auf einer Gold-Silberlegierung.

Wenn wir nun, dem weiteren Gang der Untersuchung folgend, die in Fig. 9 und Fig. 10 dargestellten Verflüchtigungskurven der aktiven Niederschläge auf einer Gold-Silberlegierung mit der in Fig. 18 gegebenen Erstarrungskurve dieser Legierung vergleichen, so finden wir auch hier wieder eine immerhin weitgehende Übereinstimmung im Verlauf dieser drei Kurvenzüge.

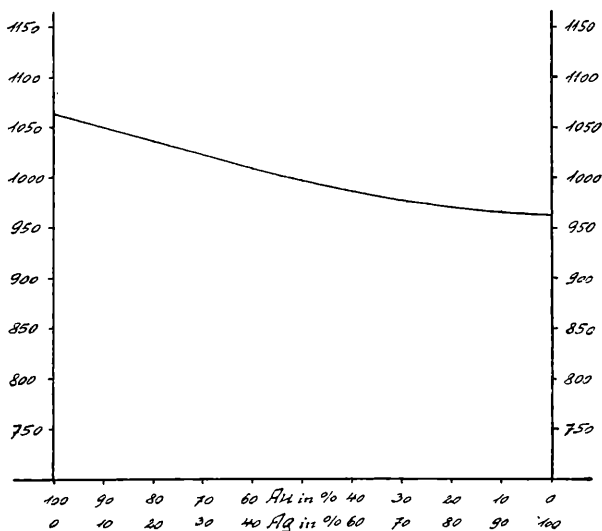


Fig. 18. Erstarrungskurve der Gold-Silberlegierungen.

Es ist nun bereits bei Besprechung der Verflüchtigungskurven dieser Gold-Silberlegierung darauf hingewiesen worden, daß die Erstarrungskurve der vorgegebenen Legierung in ihrem Verlauf ein von den meisten übrigen Legierungen abweichendes Verhalten insofern zeigt, als von einem Auftreten eines eutektischen Punktes, wie aus Fig. 18 leicht zu entnehmen ist, nicht gesprochen werden kann.

Es schien nun von vornherein in Übereinstimmung mit den durch die früheren Untersuchungen auf einer Gold-Kupferlegierung gefundenen Resultaten über das nahezu gleiche Verhalten von Erstarrungs- und Verdampfungskurven zu erwarten, daß auch die gesuchten Sublimationskurven der aktiven Niederschläge auf der Gold-Silberlegierung in ihrem Verlauf keinerlei Minima zeigen würden.

Diese Erwartung scheint auf Grund der graphischen Darstellungen in Fig. 9 und Fig. 10 einerseits durch den wahrscheinlich linearen, wenn nicht gar konstanten Verlauf der Verdampfungskurve von Ra B, andererseits durch den ebenfalls ohne Auftreten eines Minimums erfolgenden Abfall der Verdampfungskurve von Ra C vollauf bestätigt.

c) Die Versuche auf verschiedenen Unterlagen.

Bei der Diskussion dieser Versuche scheint es lediglich vonnöten, noch einmal auf die starke Absorption der aktiven Niederschläge von Ra B und Ra C durch Kohle, als auch ferner noch auf den Umstand besonders hinzuweisen, daß die von Makower aufgestellte Abhängigkeit der Verflüchtigung von der Art der Träger-substanz des aktiven Niederschlages durch die angestellten Versuche ihre Bestätigung zu finden scheint.

d) Die Versuche auf Glimmer.

Bei Besprechung der Ergebnisse der Versuche über die Verdampfung aktiver Niederschläge auf Glimmer schien vor allem wieder ein Vergleich dieser Resultate mit der von Loria¹ gefundenen Verflüchtigungskurve von Ra C auf Platin, die durch Fig. 19 gegeben ist, in welche Darstellung auch noch zum besseren Vergleich gleichzeitig die bereits durch Fig. 16 gegebene Verdampfungskurve von Ra C auf Glimmer eingezeichnet wurde, besonders erwünscht.

Beide Kurven sind in ihrem Verlauf durch ein plötzliches Umbiegen besonders auffällig, welches Abbiegen des Kurvenverlaufes bei Glimmer etwas höher zu liegen scheint als bei Platin.

Loria vermutet nun als Ursache des Auftretens dieser Knickung der von ihm aufgenommenen Verflüchtigungskurve von Ra C auf Platin die Bildung einer chemischen Verbindung und weist dabei auf die allfällige Entstehung eines dem Bi_2O_3 analogen Oxydes von Ra C hin.

¹ l. c.

Die Möglichkeit einer derartigen Oxydbildung des aktiven Niederschlages von Ra C ist um so weniger von der Hand zu weisen, als gerade das mit Ra C isotope Wismut mehrere Modifikationen von Oxyden ausbildet¹, deren eine gerade nur im Temperaturbereich zwischen 704° und 820° C. beständig ist und bei gewöhnlichen Temperaturen nicht hergestellt werden kann, somit also gerade in jenen Temperaturgrenzen, innerhalb welcher die Verflüchtigungskurve von Ra C auf Platin ihren Knick zeigt.

Wenn nun bei der auf Glimmer vorgefundenen Verflüchtigungskurve von Ra C dieser Knick etwas höher gelegen erscheint, so kann vielleicht die Begründung hierfür darin gefunden werden, daß

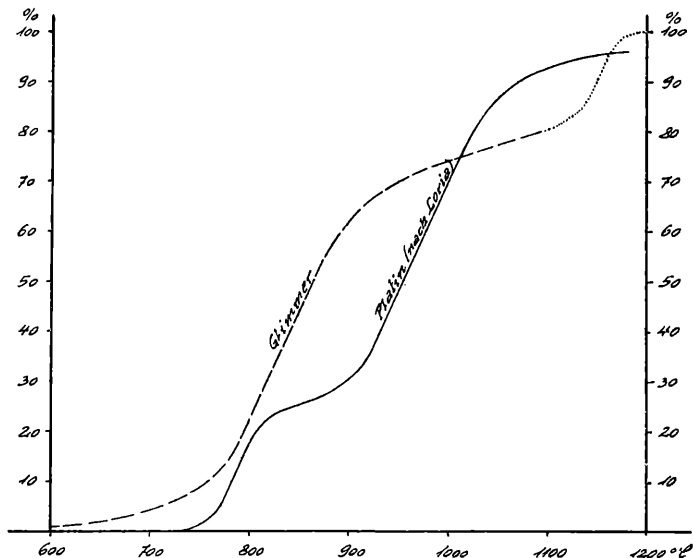


Fig. 19. Verflüchtigungskurve von Ra C auf Glimmer und Platin (nach Loria).

noch zwei andere Modifikationen der Wismutoxyde bekannt sind, von denen eine noch unbeständiger ist als die oben erwähnte, zumal sie einen noch höheren Schmelzpunkt und noch kleinere Lösungsgeschwindigkeit als diese besitzt.

In gleicher Weise wie bei der Verdampfungskurve von Ra C läßt sich wohl auch die bei der Verflüchtigungskurve von Ra B auf Glimmer vorgefundene ziemlich scharfe Knickung ihres Verlaufes erklären, sofern hier das dem Ra B isotope Blei, welches oberhalb 550° C durch Oxydation zur Bildung von Pb O führt, zum Vergleich herangezogen werden darf.

An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, daß auch der verwendete Glimmer bei Erhitzung an Luft auf höhere Temperaturen unerwarteterweise eine geringe bronzefarbene Oxydation seiner

¹ Abegg, Handbuch der anorg. Chemie, III/3, p. 658.

Oberfläche zeigte, weshalb eine Wiederholung dieser Versuche im Vakuumofen erwünscht scheint.

Von größtem Interesse scheint nun ein weiterer Vergleich der Verflüchtigungskurven von RaB und RaC auf Glimmer mit der von P. Bonèt-Maury¹ gefundenen Verdampfungskurve eines durch Kondensation auf Nickel erzeugten Poloniumniederschlag, wobei allerdings zum Unterschied von den vorgegebenen Versuchen zu bemerken ist, daß P. Bonèt-Maury seine Versuche im Vakuum durchgeführt hat.

Wir entnehmen dieser erst im letzten Jahre erschienenen Arbeit folgendes:

Durch Kondensation des gasförmigen Poloniums auf Nickel erhält man auf dieser Trägersubstanz eine Lage von sehr reinem

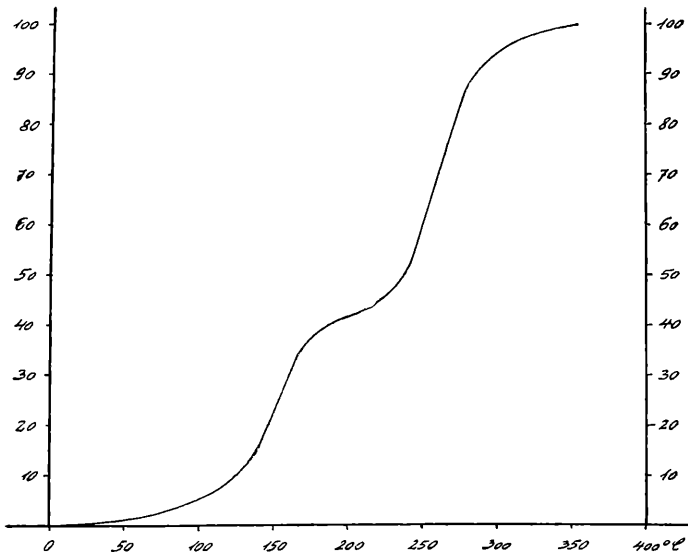


Fig. 20. Verflüchtigungskurve von Polonium auf Nickel (nach P. Bonèt-Maury).

metallischem Polonium, dessen Atome sich nicht einzeln, wie eigentlich auf Grund der Einwertigkeit metallischer Dämpfe zu erwarten wäre, sondern nach den Versuchen von C. Chamié in Gruppen absondern, genau so, als wäre der Niederschlag auf elektrochemischem Wege erzeugt worden.

Die Verdampfungskurve dieses Niederschlag ist durch Fig. 20 gegeben und enthält die zwei wissenswerten Eigentümlichkeiten, daß die Kurve bei sehr niedrigen Temperaturen (beinahe Zimmertemperatur) beginnt, dann langsam und später immer rascher ansteigt, bei annähernd 200° C. sich wieder verflacht, um hierauf noch steiler anzusteigen.

¹ P. Bonèt-Maury, La volatilisation du Polonium. Libraires de l'Academie de Medecine, 130 Boulevard Saint-Germain, 1928, Paris, Masson et Co. Editeurs.

Konstruiert man zu dem vorgegebenen Kurvenzug die Kurve $\log m$, so kann man feststellen, daß diese zwei Wendepunkte aufweist, d. h. also, daß die Kurve $d \log m/dt$ zwei Maxima besitzt.

Aus dieser Tatsache resultiert nun, daß der auf Nickel kondensierte Poloniumniederschlag aus zwei Bestandteilen besteht, von welchen der eine, der nur schwach an seine Unterlage gebunden sein dürfte, bereits bei gelinder Erwärmung des Substanzträgers zu verdampfen beginnt, während der andere nach Art eines elektrolytischen Niederschlages fester an seine Unterlage gebunden scheint.

J. D. Cockcroft¹ glaubt nun, diese Erscheinung so erklären zu können, daß sich das Nickel während der Kondensation des Poloniums, da diese doch immerhin etwas längere Zeit beansprucht, mit einer Schicht von absorbierten Gasen überzieht, auf welche Schicht sich bei weiterer Kondensation neuerdings Polonium absetzt, welches natürlich infolge der Gaszwischen-schicht nicht mehr so fest auf seiner Unterlage zu haften vermag als das auf die Nickeloberfläche direkt kondensierte Polonium, weshalb ersteres auch bereits schon bei geringer Erwärmung der Unterlage zu verflüchten beginnt.

8. Diskussion der Gesamtergebnisse.

Rückblickend auf die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen über die Verflüchtigungskurven von Ra B und Ra C in ihrer Abhängigkeit von der Natur der Unterlage fällt vor allem das merkwürdige Verhalten der Verflüchtigungskurven aktiver Niederschläge auf Legierungen dadurch auf, daß sie in ihrem Verlauf eine überraschend große Ähnlichkeit mit dem Verlauf der Erstarrungskurve der jeweils zugehörigen Legierung zeigen.

Der besondere Hinweis auf diesen weitgehenden Parallelismus zwischen Verflüchtigungskurven aktiver Niederschläge und Erstarrungskurven bei Legierungen scheint jedenfalls in Anbetracht der Möglichkeit einer Klärung der Verhältnisse im Aufbau ihrer einzelnen Partikelchen (Struktur der Legierungen) nicht ganz unangebracht.

Bei der Gesamtdiskussion der Versuche über die Verflüchtigung aktiver Niederschläge auf verschiedenen Materialien ist vor allem zu deren Besprechung eine Sonderung der aufgenommenen Verflüchtigungskurven, beziehungsweise der aktivierten Unterlagen in zwei Gruppen vonnöten.

Zur ersten Gruppe wollen wir diejenigen Materialien reihen, deren Verflüchtigungskurven in ihrem Verlauf keinerlei besondere Eigentümlichkeiten aufweisen, wie dies z. B. bei den Verdampfungskurven von Gold, Silber und Kupfer der Fall ist, zur zweiten Gruppe hingegen jene, deren Verdampfungskurven in ihrem Verlauf das Auftreten einer Knickung deutlich erkennen lassen, wie dies bei Platin und Glimmer vorzuliegen scheint.

¹ J. D. Cockcroft, Proc. Roy. Soc., vol. 119; p. 301 (1928).

Es ist nun auffallend, daß die erste Gruppe gerade jene Metalle beinhaltet, die besonders leicht Legierungen ausbilden, so daß also der Gedanke naheliegt, daß sich der aktive Niederschlag mit den Metallen der ersten Gruppe möglicherweise innig legiert, was einen ungestörten Verlauf der Verdampfung sicherlich weit besser gewährleisten würde als die allfällige Ausbildung von noch nicht ganz sicher bekannten Oxyden bei den Materialien der zweiten Gruppe.

Insbesondere scheint der bei Platin auftretende Knick in der Verdampfungskurve von Ra C nach diesen Darlegungen durch die Isotopentheorie insofern gestützt, als eine Platin-Wismutlegierung überhaupt nicht bekannt ist,¹ somit auch eine Legierungsbildung von Ra C mit Platin äußerst unwahrscheinlich sein dürfte, wodurch eben der Ausbildung des von Loria angedeuteten, dem Bi_2O_3 analogen Oxydes und hiedurch einer Störung im Verlauf der Verdampfung des aktiven Niederschlages Gelegenheit gegeben scheint.

9. Zusammenfassung.

Die Verflüchtigungstemperaturen von Ra B und Ra C wurden in ihrer Abhängigkeit von der Natur ihrer Unterlage untersucht.

Hiezu wurden einerseits die Verflüchtigungskurven auf Gold-Kupfer-, sowie auf Gold-Silberlegierungen, andererseits auf verschiedenen Reinmaterialien, wie z. B. auf Silber, Kupfer, Kohle, weiters auf Invar und Glimmer, aufgenommen.

Die Verflüchtigungskurven des aktiven Niederschlages auf den untersuchten Legierungen zeigen einen auffallenden Parallelismus mit den zur jeweiligen Legierung zugehörigen Erstarrungskurven.

Von den Untersuchungen der Verflüchtigungskurven auf verschiedenen Materialien haben besonders die Versuche auf Glimmer das interessante Ergebnis gezeigt, daß die Verdampfungskurve bei dieser Unterlage durch das Auftreten einer Knickung in ihrem Verlauf ein ganz ähnliches Verhalten ergibt wie einerseits die bereits im Jahre 1915 von Loria veröffentlichte Verflüchtigungskurve von Ra C auf Platin, andererseits wie die erst im letzten Jahre von P. Bonèt-Maury im Vakuum durchgeführten Versuche über die Verdampfung eines auf Nickel kondensierten Poloniumniederschlages.

¹ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen I/526.

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: 1929

Band/Volume: [138_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Walchshofer Leopold

Artikel/Article: [Mitteilungen des Institutes für Radiumforschung Nr. 233. Verflüchtigung von Radium B und Radium C in ihrer Abhängigkeit von der Natur der Unterlage. 363-388](#)