

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Radioaktive Umwandlungen

Rutherford, Ernest

Braunschweig, 1907

Zweites Kapitel. Die radioaktiven Umwandlungen des Thoriums

wenn er in fast unendlich kleinem Betrage in einem Gemisch mit inaktiven Substanzen vorkommt und können auch mit einiger Genauigkeit seine Menge feststellen. Diese Bestimmung ist so außerordentlich fein, daß in allen bisher untersuchten Substanzen die Gegenwart verschwindend kleiner Radiummengen sich hat nachweisen lassen.

Zweites Kapitel.

Die radioaktiven Umwandlungen des Thoriums.

In dem vorhergehenden Kapitel ist ein kurzer Überblick über die wichtigeren Eigenschaften der radioaktiven Körper und eine kurze Beschreibung der verschiedenen Meßmethoden radioaktiver Größen gegeben. In diesem und den folgenden Kapiteln werden wir die Prozesse, die in den radioaktiven Substanzen vor sich gehen, und die Theorien, welche zu ihrer Erklärung aufgestellt sind, eingehender analysieren. Obgleich im folgenden die Besprechung der Eigenschaften des Radiums, als unseres typischen Radioelementes, den größten Raum einnimmt, so sind doch die Umwandlungen des Radiums so zahlreich und verwickelt, daß es ratsam ist, vor dem Eingehen auf das schwierigere Problem ein einfacheres Beispiel zu behandeln.

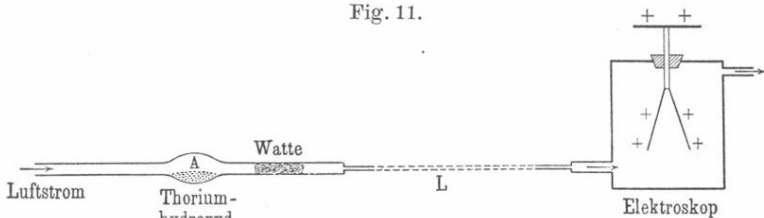
Wir werden daher zuerst die Umwandlungen besprechen, welche das Thorium erfährt. Auf diese Weise können wir unsere Aufmerksamkeit auf die Hauptphänomene richten, ohne zu sehr durch Kleinigkeiten aufgehalten zu werden. Nachdem einmal die allgemeinen Prinzipien dargelegt sind, wird ihre Anwendung auf das verwickeltere Problem des Radiums keine besonderen Schwierigkeiten mehr bieten.

Diese Einteilung folgt auch der historischen Entwicklung, denn die Zerfallstheorie, welche die Basis für die Erklärung der radioaktiven Erscheinungen bilden wird, wurde an der Hand der Prozesse entwickelt, die bei der Umwandlung des Thoriums stattfinden.

Thoriumverbindungen besitzen Gewicht für Gewicht dieselbe Radioaktivität wie die entsprechenden Uraniumverbindungen, und senden wie diese α -, β - und γ -Strahlen aus. Wir haben jedoch gesehen, daß Thorium sich dadurch vom Uranium unterscheidet, daß es außer den drei Strahlenarten noch ein radioaktives Gas oder eine „Emanation“ aussendet. Diese Eigenschaft des Thoriums, eine flüchtige radioaktive Substanz zu erzeugen, kann leicht mit dem einfachen experimentellen Arrangement gezeigt werden, welches in Fig. 11 dargestellt ist.

Eine Glasröhre *A* wird mit etwa 50 g Thoriumhydroxyd gefüllt, welches die Emanation leichter abgibt als das Oxyd. Die Röhre *A* wird durch eine enge, etwa 1 m lange Röhre *L* mit einem geeigneten, gut isolierten Elektroskop verbunden. Nach Aufladung des Elektroskops fallen die Goldblättchen zunächst

Fig. 11.



Aktivität der Thoriumemanation.

sehr langsam zusammen, da die Thoriumverbindung die Luft innerhalb des Elektroskops kaum merkbar ionisiert. Wenn nun ein langsamer gleichmäßiger Luftstrom aus einem Blasebalg oder Gasometer über das Thorium geblasen wird, so bleibt das Elektroskop eine gewisse Zeit lang unverändert, bis die Luft von *A* in das Elektroskop gelangt ist. Alsdann sieht man jedoch die Goldblättchen schnell zusammenfallen, wobei die Geschwindigkeit, mit der die Goldblättchen sich bewegen, während mehrerer Minuten zunimmt. Diese Entladung des Elektroskops rührt von dem ionisierenden Einfluß der Thoriumemanation her, welche durch den Luftstrom in das Elektroskop gebracht wird. Stellt man den Luftstrom ab, so nimmt die Geschwindigkeit der Goldblättchen gleichmäßig ab und sinkt in ungefähr einer Minute, oder genauer in 54 Sekunden, auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes. Nach ungefähr fünf Minuten ist die Wirkung der Emanation kaum

noch bemerkbar. Die Emanation verliert, sich selbst überlassen, ihre Aktivität nach einem Exponentialgesetz. In den ersten 54 Sekunden sinkt die Aktivität auf den halben Wert; in der doppelten Zeit, d. h. in 108 Sekunden, sinkt die Aktivität auf ein Viertel, in 162 Sekunden auf ein Achtel des Anfangswertes, usw. Diese Abfallgeschwindigkeit der Aktivität der Thoriumemanation ist ihre charakteristische Eigenschaft und dient als zuverlässige physikalische Methode, die Thoriumemanation von der des Radiums oder Aktiniums zu unterscheiden, die mit ganz anderen Geschwindigkeiten ihre Aktivität verlieren.

Obgleich die Menge der Emanation, welche aus einem Kilogramm einer Thoriumverbindung gewonnen werden kann, viel zu gering ist, als daß sie durch ihr Volumen oder ihr Gewicht entdeckt werden könnte, so ist doch der elektrische Nachweis so außerordentlich empfindlich, daß man mit wenigen Milligrammen Thorium die Entladungserscheinung beobachten kann.

Die Emanationsmenge, welche eine bestimmte Menge Thorium an die Luft abgibt, ist bei den verschiedenen Thoriumverbindungen außerordentlich verschieden. Die Emanation wird z. B. vom Thoriumhydroxyd reichlich abgegeben, vom Thoriumnitrat dagegen nur in sehr geringem Maße. Rutherford und Soddy¹⁾ haben das „Emanierungsvermögen“ der Thoriumverbindungen eingehend untersucht, d. h. die Emanationsmenge gemessen, welche ein gegebenes Gewicht der Substanz per Sekunde an die Luft abgibt, und gefunden, daß das Emanierungsvermögen von physikalischen und chemischen Umständen stark beeinflusst wird. Das Emanierungsvermögen nimmt unter dem Einflusse von Feuchtigkeit, und bei Steigerung der Temperatur bis zur Rotglut, zu. Erniedrigung der Temperatur bis zu -80°C verringert das Emanierungsvermögen in den meisten Fällen erheblich. Die Emanation wird jedoch von allen Thoriumverbindungen in Lösung reichlich und in gleichem Maße abgegeben. Dies kann man sehr leicht zeigen, wenn man einen Luftstrom durch eine Lösung leitet, wobei ein Teil der Emanation mit dem Luftstrom entweicht. Rutherford und Soddy wiesen nach, daß der große Unterschied des Emanierungsvermögens, der bei den Thoriumverbindungen beobachtet wird, nicht von Unterschieden in der Bildungsgeschwindigkeit der

¹⁾ Rutherford und Soddy, Phil. Mag., Sept. 1902.

Emanation herrührt, sondern lediglich dadurch zustande kommt daß die Menge der an die Luft abgegebenen Emanation veränderlich ist. Da die Thoriumemanation in wenigen Minuten ihre Aktivität zum großen Teil verliert, so muß jede Verlangsamung, welche die Emanation auf ihrem Wege durch die Poren einer festen Substanz erfährt, das Emanationsvermögen sehr erheblich ändern. Rutherford und Soddy fanden, daß für gleiche Gewichtsmengen Thorium alle Thoriumverbindungen in der Sekunde die gleiche Menge Emanation produzieren, daß aber das Verhältnis, in welchem die Emanation in die Luft entweicht, in hohem Maße von physikalischen und chemischen Bedingungen abhängig ist.

Wir werden nun kurz die chemische Natur der Emanation besprechen. Da die Emanation nur in verschwindend kleiner Menge frei wird, so kann sie nicht direkt chemisch untersucht werden, aber die Leitfähigkeit, welche die Emanation in Luft hervorruft, bietet ein einfaches Mittel, um festzustellen, ob ihre Menge sich verringert hat, nachdem verschiedene Reagenzien auf sie eingewirkt haben. Wenn z. B. die Leitfähigkeit in einem Versuchsgefäß unverändert bleibt, nachdem die Emanation eine auf Weißglut erhitze Platinröhre langsam passiert hat, und dies ist tatsächlich beobachtet worden, so können wir mit Sicherheit den Schluß ziehen, daß die Emanation bei einer Erhitzung auf diese Temperatur unverändert bleibt. Auf diese Weise fanden Rutherford und Soddy, daß die Thoriumemanation von keinem physikalischen oder chemischen Reagens angegriffen wird. Die Emanation wurde mit so starken Reagenzien behandelt, daß kein Gas außer einem aus der Gruppe der Edelgase, der Argon- und Heliumfamilie, diese verschiedenen Prozesse hätte durchmachen können, ohne seine Menge zu verändern. Da der Emanation die Eigenschaft fehlt, chemische Verbindungen eingehen zu können, so muß sie der Argon-Heliumfamilie zugerechnet werden.

Die materielle Natur der Emanation wurde durch die Beobachtung erwiesen, daß die Emanation durch große Kälte aus jedem Gase, mit dem sie gemischt ist, kondensiert werden kann. Die Thoriumemanation beginnt bei einer Temperatur von -120°C sich aus einem Gemisch mit Luft zu kondensieren. Die Emanation wird also vollständig aufgehalten, wenn man das Gas, mit dem sie gemischt ist, langsam durch eine U-Röhre leitet, die in flüssige

Luft getaucht ist. Aus der Geschwindigkeit, mit der die Emanation durch Luft und andere Gase diffundiert, ergibt sich, daß die Emanation ein Gas von hohem Molekulargewicht ist.

Wir haben bereits gesehen, daß die Emanation ihre Aktivität rasch nach einem Exponentialgesetz verliert. Wenn J_0 die anfängliche Aktivität ist, so wird die Aktivität J_t zu irgend einer späteren Zeit durch die Gleichung gegeben:

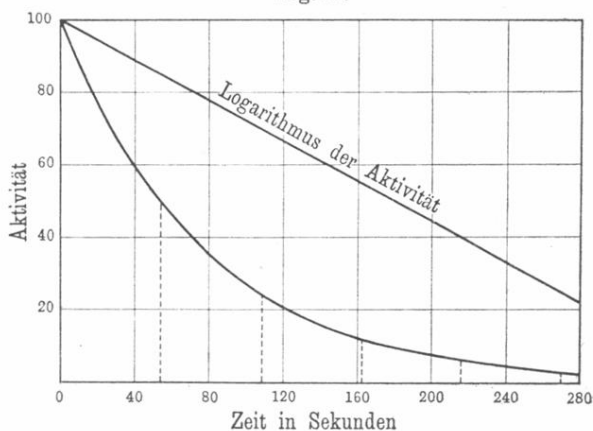
$$\frac{J_t}{J_0} = e^{-\lambda t},$$

worin λ eine Konstante und e die Basis der natürlichen Logarithmen ist. Da die Aktivität in ungefähr 54 Sekunden auf den halben Wert sinkt, so ist der Wert von λ :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{54} = 0,0128 \text{ (sec)}^{-1}.$$

Die Zerfallskurve der Thoriumemanation ist in Fig. 12 wiedergegeben. Wenn die Logarithmen der Aktivität als Ordina-

Fig. 12.



Abfall der Aktivität der Thoriumemanation.

naten und die Zeiten als Abszissen aufgetragen werden, so liegen die Punkte alle in einer geraden Linie. Dieses ist aus der Figur zu ersehen, in der der Logarithmus der Anfangsaktivität als 100 angenommen ist.

Der Wert von λ ist eine charakteristische Konstante der Emanation und wird die „radioaktive Konstante“ der Emanation genannt. Aus den bisherigen Beobachtungen geht hervor, daß λ von physikalischen oder chemischen Bedingungen unabhängig ist. Z. B. ist der Wert von λ derselbe wie unter gewöhnlichen Bedingungen, wenn die Emanation in flüssiger Luft, bei einer Temperatur von -186°C , kondensiert wird.

Alle einfachen radioaktiven Produkte verlieren ihre Aktivität nach einem Exponentialgesetz, es ist daher empfehlenswert, zur Bezeichnung der Zeit, die ein einfaches radioaktives Produkt gebraucht, um die Hälfte seiner Aktivität zu verlieren, einen einfachen Ausdruck zu gebrauchen. Der Ausdruck „Periode“ eines Produktes wird in diesem Sinne zur Vermeidung längerer Umschreibungen gebraucht werden.

Wir haben nun eine Deutung für das Gesetz zu finden, nach dem die Aktivität der Emanation abfällt. Ist die Aktivität lediglich eine vorübergehende unwesentliche Eigenschaft, oder hängt sie direkt mit irgend einer wichtigen Veränderung in der Emanation selbst zusammen? Wir wollen für einen Augenblick unsere Aufmerksamkeit auf die Messungen der Aktivität richten. Die Emanation sendet nur α -Strahlen aus, welche, wie wir gesehen haben, aus schweren, positiv geladenen Teilchen bestehen, die mit einer Geschwindigkeit von etwa 20 000 km per Sekunde fortgeschleudert werden. Die Ionisation des Gases rührt von dem Zusammenstoß der ausgesandten α -Partikel mit den Gasmolekülen her, denen sie auf ihrem Wege begegnet. Die Anzahl der Ionen, die unter gewöhnlichen Bedingungen von einer α -Partikel gebildet werden, ist sehr groß und beträgt wahrscheinlich in einigen Fällen ungefähr 100 000. Mißt man die Aktivität nach der elektrischen Methode, so erhält man somit ein Maß für die Anzahl der α -Partikeln, die die Emanation in der Sekunde aussendet.

Die α -Partikeln stammen offenbar von den Atomen der Emanation her, und man muß notwendigerweise annehmen, daß sie nicht aus dem Zustande der Ruhe fortgeschleudert werden, sondern sich bereits in lebhafter Bewegung befinden, ehe sie das Atom verlassen. Man kann berechnen, daß die α -Partikel einen Weg, auf dem ein Potentialabfall von etwa fünf Millionen Volt besteht, ohne Zusammenstoß zurücklegen müßte, um ihre außerordentliche Geschwindigkeit zu gewinnen.

Es ist schwer, sich innerhalb oder außerhalb des Atoms einen Mechanismus vorzustellen, der imstande wäre, eine so schwere Masse, wie die der α -Partikel, plötzlich in so schnelle Bewegung zu setzen. Wir sind beinahe zu der Annahme gezwungen, daß die α -Partikel sich bereits innerhalb des Atoms in schneller Bewegung befindet und plötzlich aus irgend einem Grunde das Atomsystem unter Beibehaltung ihrer Geschwindigkeit verläßt. Wir können annehmen, daß die Fortschleuderung einer α -Partikel das Resultat einer heftigen Explosion innerhalb des Atoms ist.

Der Rest des Atoms ist leichter als das Mutteratom, und man wird erwarten, daß seine physikalischen und chemischen Eigenschaften sich von denen des Mutteratoms unterscheiden. Dieses trifft, wie wir später sehen werden, in allen Fällen zu. Durch die Abgabe der α -Partikeln wandelt sich die Thoriumemanation in eine andere Substanz um, die sich wie ein fester Stoff verhält und sich auf anderen Gegenständen niederschlägt. Dieses Produkt der Zersetzung, oder besser des Zerfalls der Emanation, werden wir später besprechen.

Wenn jedes Atom der Emanation bei seinem Zerfall eine α -Partikel aussendet, so drückt sich das beobachtete Gesetz des Abfalls der Aktivität durch die Gleichung aus:

$$\frac{n_t}{n_0} = e^{-\lambda t},$$

worin n_0 die Anzahl der Atome ist, die anfänglich per Sekunde zerfallen, und λ die radioaktive Konstante bedeutet. Diese Gleichung gilt auch dann, wenn jedes Atom bei seinem Zerfall zwei oder mehr α -Partikeln aussendet.

Nehmen wir der Einfachheit halber an, daß bei dem Zerfall eines jeden Atoms eine α -Partikel frei wird, so muß die Zahl N_0 der Atome der Emanation, die anfänglich vorhanden waren, gleich der Gesamtzahl der α -Partikeln sein, die von der Emanation während der ganzen Dauer ihres Lebens abgegeben werden. Diese Zahl ist gegeben durch:

$$N_0 = \int_0^{\infty} n_t dt = n_0 \int_0^{\infty} e^{-\lambda t} dt = \frac{n_0}{\lambda}.$$

Die Anzahl N der Atome, die nach einer Zeit t noch unverändert sind, ist offenbar durch die Gleichung gegeben:

$$N = \int_t^{\infty} n_0 e^{-\lambda t} dt = \frac{n_0}{\lambda} e^{-\lambda t}.$$

Folglich ist

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t}.$$

Wir sind so zu dem wichtigen Schlusse gekommen, daß die Anzahl der noch nicht zerfallenen Atome genau in derselben Weise abnimmt wie die Aktivität, oder mit anderen Worten, die Aktivität der Emanation ist der Anzahl der vorhandenen Atome der Emanation direkt proportional.

Das Exponentialgesetz der Umwandlung radioaktiver Materie ist dasselbe wie das der sogenannten unimolekularen Umwandlung der Chemie, das man in besonderen beobachtet, wenn eine der beiden Substanzen, die eine Verbindung eingehen, im großen Überschuß vorhanden ist. Die Tatsache, daß die Zerfallskonstante von der Konzentration der Emanation unabhängig ist, führt zu dem Schluß, daß nur ein einziges in der Umwandlung begriffenes System in Frage kommt. Da die Zerfallskonstante nicht von physikalischen oder chemischen Bedingungen abhängt, liegt die Vermutung nahe, daß das sich umwandelnde System nicht das Molekül, sondern das Atom selbst ist.

Die radioaktive Konstante λ hat eine wohldefinierte physikalische Bedeutung. Wir haben oben gesehen, daß

$$N = N_0 e^{-\lambda t}.$$

Differenziert man diese Gleichung nach der Zeit, so erhält man:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N,$$

oder die Anzahl der Atome, die per Sekunde zerfallen, ist gleich der Gesamtzahl der vorhandenen Atome, multipliziert mit λ . Der Wert von λ stellt so den Prozentsatz der Atome dar, die in der Sekunde zerfallen. Für die Thoriumemanation, die in 54 Sekunden zur Hälfte zerfällt, ist $\lambda = 0,0128 \text{ sec}^{-1}$. Nehmen wir beispielsweise an, daß ein Gefäß im Anfange 10 000 Atome der Thoriumemanation enthält. In der ersten Sekunde zerfallen 128 Atome;

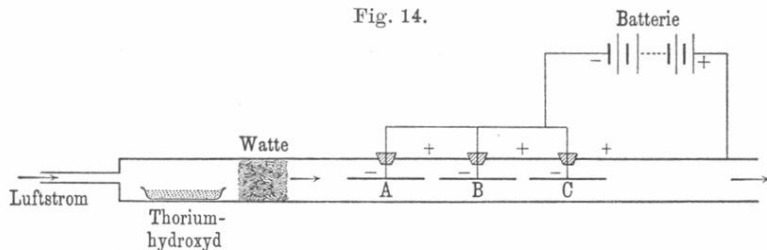
Wenn er positiv geladen ist, nimmt er nur eine schwache Aktivität an. Ein dünner Draht kann auf diese Weise per Flächeneinheit mehrere hundert Mal stärker aktiv gemacht werden als Thorium selbst. Die Aktivität rührt von einem materiellen Niederschlag auf dem Draht her, denn man kann sie teilweise entfernen, indem man den Draht mit einem Stück Zeug reibt; ferner kann sie von einem Platindraht mittels starker Säuren abgelöst werden. Wenn die Säure in einer Schale zur Trockene eingedampft wird, so bleibt ein aktiver Rückstand zurück. Die aktive Substanz kann dadurch vertrieben werden, daß man den Platindraht über Rotglut erhitzt. Diese Eigenschaft des „aktiven Niederschlages“, wie diese Substanz genannt werden wird, werden wir später noch eingehender besprechen. Die Größe der Aktivität, welche unter gegebenen Umständen einem Körper mitgeteilt werden kann, ist unabhängig von seiner chemischen Natur. Alle Substanzen, welche auf diese Weise aktiv gemacht sind, verhalten sich, wie wenn sie mit einer unsichtbaren Schicht des gleichen radioaktiven Stoffes überzogen wären. Obgleich die Menge des aktiven Niederschlages zu klein ist, als daß man ihn direkt nachweisen könnte, so übt er doch eine leicht meßbare elektrische Wirkung aus.

Der Zusammenhang zwischen dem aktiven Niederschlag und der Emanation.

Die Fähigkeit, den aktiven Niederschlag zu bilden, ist nicht eine Eigenschaft des Thoriums selbst, sondern seiner Emanation. Die Aktivität, welche auf einem Körper hervorgerufen wird, der sich in der Nähe einer Thoriumverbindung befindet, hängt von dem Emanationsvermögen der Verbindung ab. Sie ist z. B. bei den Hydroxyden viel größer als bei den Nitraten, weil die ersteren die Emanation viel reichlicher abgeben. Wenn die Thoriumverbindung vollständig mit einer ganz dünnen Glimmerplatte, die das Ausströmen der Emanation verhindert, bedeckt ist, so wird keine induzierte Aktivität auf einem außerhalb befindlichen Körper hervorgerufen. Dies zeigt, daß die induzierte Aktivität nicht durch die Strahlen hervorgebracht wird, die das Thorium ausstrahlt, sondern durch die Anwesenheit der Emanation bedingt ist, da die Strahlen von der Glimmerscheibe kaum aufgehalten

werden. Der enge Zusammenhang, welcher zwischen der Emanation und der induzierten Aktivität besteht, wird durch das folgende Experiment deutlich zum Ausdruck gebracht. Ein langsamer konstanter Luftstrom, der über eine große Menge einer Thoriumverbindung streicht und sich so mit der Emanation mischt, wird durch eine lange Röhre geleitet, in welcher drei zylindrische Elektroden, *A*, *B*, *C*, von gleicher Länge angebracht sind. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 14 wiedergegeben. Die Leitfähigkeit des Gases, welche ein Maß für die Menge der vorhandenen Emanation ist, fällt von Elektrode zu Elektrode ab, da die Emanation ihre Aktivität mit der Zeit verliert. Der Ionisationsstrom, den man z.B. zwischen der Elektrode *A* und dem äußeren Zylinder beobachtet, ist ein Maß für die Menge der Emanation,

Fig. 14.



Versuchsanordnung zum Nachweis des Zusammenhanges zwischen der Emanation und der induzierten Aktivität.

die sich in dem Raum zwischen dieser Elektrode und dem Zylinder befindet. Nach mehreren Stunden wird der Luftstrom unterbrochen, die Stäbe *A*, *B*, *C* entfernt, und die Aktivität der Stäbe auf elektrischem Wege mit einem ähnlichen Apparate gemessen, wie er in Fig. 9 dargestellt ist. Man beobachtet, daß die induzierte Aktivität in genau demselben Verhältnis von Elektrode zu Elektrode abfällt wie die Aktivität, die von der Emanation allein herrührte. Dies zeigt, daß die entstandene induzierte Aktivität der Menge der vorhandenen Emanation direkt proportional ist; denn in dem Maße, in dem die Menge der Emanation abnimmt, fällt die induzierte Aktivität ab. Dieses Experiment zeigt folglich auch, daß es die Emanation ist, welche die induzierte Aktivität hervorruft, da die letztere an Stellen gebildet wird, die weit außerhalb des Bereiches der direkten Strahlung des Thoriums liegen.

Das Verhältnis, welches zwischen der Menge des aktiven Niederschlages und der Emanation besteht, zeigt deutlich, daß die Emanation die Muttersubstanz des aktiven Niederschlages ist. Wir wollen annehmen, daß der Rest des Atoms der Emanation, der nach Ausschleuderung einer α -Partikel zurückbleibt, das Atom des aktiven Niederschlages bildet. Das neue Atom gewinnt auf irgend eine Weise eine positive Ladung und wird zu der negativen Elektrode transportiert, auf der es sich niederschlägt. Wenn kein elektrisches Feld vorhanden ist, gelangen die Träger der aktiven Substanz durch Diffusion an die Wände des Gefäßes, das die Emanation enthält. Die Zahl der Partikeln des aktiven Niederschlages, die in der Sekunde gebildet werden, sollte der Zahl der Atome der Emanation proportional sein, die per Sekunde zerfallen. Diese Zahl ist, wie wir gesehen haben, der mit dem Elektrometer gemessenen Aktivität proportional. Die Anschauung, daß die Partikeln des aktiven Niederschlages von dem Zerfall der Emanation herrühren, führt sofort zu dem Schluß, daß die Größe der in irgend einem Raume induzierten Aktivität der Aktivität der vorhandenen Emanation, d. h. der Menge der Emanation, direkt proportional ist. Wir können so mit Sicherheit den Schluß ziehen, daß der aktive Niederschlag seinen Ursprung in dem Zerfall der Emanation hat, oder mit anderen Worten, daß die Emanation die Muttersubstanz des aktiven Niederschlages ist.

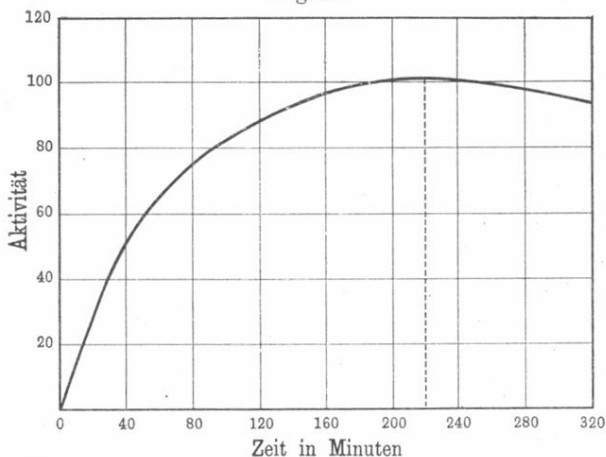
Es besteht ein deutlicher Unterschied zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften des aktiven Niederschlages und seiner Muttersubstanz. Letztere ist, wie wir gezeigt haben, ein Edelgas, unlöslich in Säuren und kondensiert sich bei -120°C . Der aktive Niederschlag verhält sich wie ein fester Körper, ist in starken Säuren löslich und verflüchtigt sich bei einer Temperatur über Rotglut.

Die komplexe Natur des aktiven Niederschlages.

Wenn ein Körper mehrere Tage lang der Emanation ausgesetzt war, so fällt die induzierte Aktivität ziemlich genau nach einem Exponentialgesetz ab, und zwar mit einer Periode von 11 Stunden. Der aktive Niederschlag sendet α -, β - und γ -Strahlen aus; man erhält dieselben Abfallskurven, einerlei, welche Strahlenarten man zur Messung benutzt. Dies läßt zunächst die An-

wesenheit einer radioaktiven Substanz vermuten, welche sich in 11 Stunden ungefähr zur Hälfte umwandelt und während ihres Zerfalls die drei Strahlenarten aussendet. Der aktive Niederschlag ist jedoch nicht so einfach zusammengesetzt. Wenn ein Körper nur wenige Minuten lang einer großen Menge Emanation exponiert wird, so ändert sich seine Aktivität nach der Herausnahme in ganz anderer Weise als nach einer langen Exposition. Die Aktivität ist zuerst ganz klein, nimmt aber während einer Zeit von ungefähr 3,66 Stunden stetig zu und erreicht alsdann ein Maximum. Nach sechs Stunden nimmt die Aktivität mit der

Fig. 15.



Änderung der induzierten Aktivität des Thoriums nach kurzer Exposition.

11 Stundenperiode ab, die nach langer Exposition beobachtet wird. Die Abfallskurve ist in Fig. 15 dargestellt.

Diese verschiedenartige Änderung der Aktivität scheint auf den ersten Blick auffallend und schwer zu erklären. Die Änderung der Aktivität ist ganz unabhängig von der chemischen Beschaffenheit des Körpers, auf welchem der aktive Niederschlag gebildet ist, und man erhält identische Kurven, einerlei ob der exponierte Körper aus einer dicken Metallplatte oder ganz dünner Metallfolie besteht. Die Kurve kann jedoch vollständig erklärt werden, wenn angenommen wird, daß der aktive Niederschlag aus

zwei wohlunterschiedenen Substanzen besteht, von denen die eine aus der anderen entsteht. Wir wollen annehmen, daß die Thorium-emanation sich in eine Substanz Thorium-A umwandelt und daß diese, nachdem sie sich auf einen Gegenstand niedergeschlagen hat, allmählich einen neuen Stoff bildet. Wir nehmen an, daß Thorium-A ohne die Aussendung von α -, β - und γ -Strahlen umgewandelt wird, während Thorium-B alle drei Strahlenarten besitzt. Wenn die Zeit, während der ein Gegenstand der Emanation ausgesetzt war, verglichen mit den Umwandlungsperioden von Thorium-A und Thorium-B, sehr kurz ist, so wird die Substanz, die sich aus der Emanation niederschlägt, zunächst fast ausschließlich aus dem inaktiven Thorium-A bestehen. Die Aktivität wird daher gleich nach Entfernung aus der Emanation sehr gering sein. Da A sich allmählich in B umwandelt, und der Zerfall von B unter Aussendung von Strahlen vor sich geht, so wird die Aktivität zunächst mit der Zeit anwachsen, denn es wird immer mehr B gebildet. Nach einer gewissen Zeit wird die in der Sekunde sich umwandelnde Menge von B gleich der aus A neugebildeten sein.

Zu diesem Zeitpunkt wird die Aktivität ein Maximum erreichen und nachher sinken, da die Menge von Thorium-B dauernd abnimmt. Die Hypothese trägt also dem allgemeinen Charakter der Kurve Rechnung; wir werden jetzt zeigen, daß sie auch eine vollständige quantitative Erklärung liefert. Wir wollen die radioaktiven Konstanten von A und B λ_1 und λ_2 nennen und annehmen, daß in der kurzen Zeit, während der ein Körper der Emanation exponiert ist, nur Atome von A auf ihm sich niederschlagen. Nach der Beendigung der Exposition ändert sich die Zahl P der Atome von A nach der Gleichung:

$$P = n_0 e^{-\lambda_1 t}.$$

Die Änderung von P mit der Zeit wird durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{dP}{dt} = -\lambda_1 n_0 e^{-\lambda_1 t}.$$

Wenn Q die Anzahl der Atome von B ist, die zu einer späteren Zeit t vorhanden sind, so ist die Wachstumsgeschwindigkeit von Q gleich der Differenz aus der Geschwindigkeit, mit der

neue Atome aus A entstehen, und der Umwandlungsgeschwindigkeit der Atome von B selbst, d. h.:

$$\frac{dQ}{dt} = \lambda_1 n_0 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 Q. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist von der Form:

$$Q = a e^{-\lambda_1 t} + b e^{-\lambda_2 t};$$

und da $Q = 0$, wenn $t = 0$ ist, so ist $a + b = 0$.

Durch Einsetzen finden wir:

$$a = -b = \frac{\lambda_1 n_0}{\lambda_2 - \lambda_1},$$

$$Q = \frac{\lambda_1 n_0}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}).$$

Der Wert von Q nimmt zuerst zu, passiert ein Maximum und nimmt dann ab. Das Maximum wird erreicht, wenn

$$\frac{dQ}{dt} = 0$$

ist, d. h. zu einer Zeit T , die durch die Gleichung:

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = e^{-(\lambda_1 - \lambda_2) T}$$

bestimmt ist.

Da nur B Strahlen aussendet, so ist die Aktivität J_t zu jeder Zeit t dem vorhandenen Betrage von B proportional, d. h. dem Werte von Q . Wir sehen also, daß:

$$\frac{J_t}{J_T} = \frac{e^{-\lambda_2 t} - e^{-\lambda_1 t}}{e^{-\lambda_2 T} - e^{-\lambda_1 T}}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

worin J_T die Maximalaktivität bedeutet. Da die Aktivität nach kurzer wie nach langer Exposition schließlich nach einem Exponentialgesetz mit einer Periode von 11 Stunden abfällt, so folgt, daß entweder Thorium-A oder Thorium-B sich nach dieser Periode umwandelt. Wir wollen einmal annehmen, daß Thorium-A sich in 11 Stunden zur Hälfte umwandelt; dann ist

$$\lambda_1 = 1,75 \times 10^{-5} (\text{sec})^{-1}.$$

Wir haben nun die Periode von Thorium-B aus der experimentell gefundenen Kurve abzuleiten. Da festgestellt ist, daß das Maximum der Aktivität nach $T = 220$ Minuten erreicht wird,

so findet man durch Einsetzung der Werte für λ_1 und T in Gleichung (2) für λ_2 :

$$\lambda_2 = 2,08 \times 10^{-4} (\text{sec})^{-1}.$$

Dieses bedeutet, daß Thorium-B in 55 Minuten zur Hälfte umgewandelt wird. Durch Einsetzung der Werte von λ_1 , λ_2 und T in Gleichung (2) kann der Quotient $\frac{J_t}{J_T}$ sofort bestimmt werden. Die so theoretisch berechneten Werte stimmen sehr gut mit den experimentell bestimmten überein, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Zeit in Minuten	Theoretischer Wert von $\frac{J_t}{J_T}$	Beobachteter Wert von $\frac{J_t}{J_T}$
15	0,22	0,23
30	0,38	0,37
60	0,64	0,63
120	0,90	0,91
220	1,00	1,00
305	0,97	0,96

Die Übereinstimmung bleibt auch für noch längere Zeiten gleich gut. Nach etwa sechs Stunden fällt die Aktivität sehr angenähert exponential mit einer Periode von 11 Stunden ab.

Wir erhalten also eine quantitative Erklärung der Aktivitätskurve auf Grund der folgenden Annahmen:

1. daß Thorium-A sich aus der Emanation bildet, und sich in 11 Stunden zur Hälfte umwandelt, aber selbst keine Strahlen aussendet;
2. daß Thorium-A Thorium-B bildet, welches sich in 55 Minuten zur Hälfte umwandelt und alle drei Strahlenarten aussendet.

Eine sehr interessante Aufgabe ist die Bestimmung, welchem der beiden Produkte die längere und welchem die kürzere Periode zukommt. Wir haben angenommen, daß die Periode von 11 Stunden die des ersten strahlenlosen Produktes ist, aber die Aktivitätskurve selbst gibt uns auf diese Frage keine Antwort. Wir sehen, daß Gleichung (2) in bezug auf λ_1 und λ_2 symmetrisch

ist und sich deshalb durch eine Vertauschung dieser Werte nicht ändert. Um eine Entscheidung zu treffen, ist es nötig, Thorium-B aus dem Gemisch von Thorium-A und Thorium-B abzuscheiden und seine Periode direkt zu bestimmen. Wenn es möglich ist, aus dieser Mischung ein aktives Produkt zu isolieren, welches exponential mit einer Periode von 55 Minuten zerfällt, so folgt sofort, daß das zweite strahlende Produkt diese Periode hat, und daß die Periode von 11 Stunden dem strahlenlosen ersten Produkt zukommt. Diese Trennung ist wirklich nach verschiedenen Methoden ausgeführt, die Resultate bestätigen vollständig die Theorie, die wir oben entwickelt haben, und illustrieren zugleich in bemerkenswerter Weise die Unterschiede, die zwischen Thorium-A und Thorium-B hinsichtlich ihres physikalischen und chemischen Verhaltens bestehen.

Pegram¹⁾ untersuchte die Aktivität, die bei der Elektrolyse von Thoriumlösungen auf den Elektroden entsteht, und erhielt unter geeigneten Bedingungen ein Produkt, dessen Aktivität nach einem Exponentialgesetz und zwar in etwa einer Stunde auf den halben Wert fiel.

v. Lerch²⁾ führte eine Reihe von Versuchen über die Elektrolyse des aktiven Thoriumniederschlags aus, der durch Behandlung aktiver Platindrähte mit Salzsäure in Lösung gebracht war. Durch die Elektrolyse wurden unter verschiedenen Bedingungen Niederschläge von wechselndem Aktivitätsabfall erhalten, indem einige in 11 Stunden, andere in kürzerer Zeit zur Hälfte abfielen. Auf eingetauchten Nickelplatten erhielt er eine aktive Substanz, die nach einem Exponentialgesetz in einer Stunde zur Hälfte zerfiel. Mit Rücksicht auf die gute Übereinstimmung zwischen der berechneten und der beobachteten Periode, von 55 bzw. 60 Minuten, kann kein Zweifel bestehen, daß das strahlende Produkt, Thorium-B, aus dem Gemisch von A und B rein abgeschieden war. Die Abfallskurven der Niederschläge, die unter verschiedenen Bedingungen erhalten werden, sind leicht zu erklären, denn in den meisten Fällen werden A und B durch die Elektrolyse gemeinsam, aber in wechselndem Verhältnis, abgeschieden.

¹⁾ Pegram, Phys. Rev., Dez. 1903.

²⁾ v. Lerch, Ann. d. Phys., Nov. 1903; Akad. Wiss. Wien, März 1905.

Die oben gemachte Annahme wurde durch Miss Slater¹⁾ noch nach einer anderen Methode bestätigt. Ein Platindraht wurde aktiv gemacht, indem er der Emanation ausgesetzt und dann mit Hilfe eines elektrischen Stromes auf eine hohe Temperatur erhitzt wurde. Nach früheren Beobachtungen von Miss Gates²⁾ verliert ein Platindraht seine Aktivität, wenn er auf Weißglut erhitzt wird. Umgibt man jedoch den erhitzten Draht mit einer gekühlten Röhre, so findet sich auf deren Innenseite die Aktivität in unvermindertem Betrage wieder. Dieser Versuch zeigte, daß die Aktivität unter dem Einflusse der hohen Temperatur nicht verloren gegangen war, sondern daß die aktive Substanz verflüchtigt war, und sich auf den Gegenständen der Umgebung kondensiert hatte. Miss Slater untersuchte die Abfallsgeschwindigkeiten sowohl der Aktivität, die auf dem Drahte zurückgeblieben war, nachdem er für kurze Zeit auf verschiedene Temperaturen erhitzt war, wie auch diejenige, die einem Bleizylinder, der den Draht umgab, mitgeteilt worden war. Die Aktivität des Drahtes war, nachdem er auf 700° C erhitzt war, ein wenig schwächer. Die Aktivität des Bleizylinders war anfänglich klein, wuchs jedoch an, erreichte nach ungefähr vier Stunden ein Maximum, und fiel dann exponential mit einer Periode von 11 Stunden ab. Diese Änderung der Aktivität ist fast genau die gleiche wie die, welche die Aktivität eines Drahtes erfährt, der für kurze Zeit der Thoriumemanation exponiert war, d. h. unter Bedingungen, unter denen die niedergeschlagene Substanz anfänglich nur aus Thorium-A besteht. Dieses Resultat zeigt also, daß Thorium-A unter dem Einfluß der hohen Temperatur verjagt und auf dem Bleizylinder niedergeschlagen war. Durch eine Erhitzung auf ungefähr 1000° C wurde fast alles Thorium-A entfernt, denn die auf dem Drahte verbliebene Aktivität fiel exponential in ungefähr einer Stunde auf die Hälfte ihres Wertes. Bei 1200° C wurde auch fast das gesamte Thorium-B verflüchtigt. Diese Versuche zeigen demnach einwandfrei, daß die Periode des strahlenden Produktes, Thorium-B, ungefähr eine Stunde beträgt, und daß dem strahlenlosen Produkt, Thorium-A, die Periode von 11 Stunden zukommt. Wir sehen also, daß es gelungen ist,

¹⁾ Miss Slater, Phil. Mag., Mai 1905.

²⁾ Miss Gates, Phys. Rev., S. 300 (1903).

Thorium-A und Thorium-B aus ihrem Gemisch nach zwei verschiedenen Methoden zu isolieren, indem man einmal den Unterschied in ihrem elektrolytischen Verhalten, das andere Mal den Unterschied ihrer Verdampfungstemperaturen benutzt hat. Dieses Resultat ist sehr interessant, weil es nicht nur zeigt, wie verschieden die beiden Komponenten des aktiven Niederschlages hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften sind, sondern auch beweist, daß es bei Verwendung geeigneter Methoden möglich ist, zwei Substanzen, die nur in verschwindend kleinen Mengen vorhanden sind, voneinander zu trennen.

Es ist zunächst sehr überraschend, daß wir imstande sind, eine Substanz wie Thorium-A, die ihre Anwesenheit nicht durch die Aussendung von Strahlen kundgibt, nicht nur aufzufinden, sondern auch ihre Eigenschaften zu bestimmen. Dieses ist jedoch nur deshalb möglich, weil ihr Umwandlungsprodukt Strahlen aussendet; anderenfalls hätten wir weder Thorium-A noch Thorium-B mit unseren jetzigen Hilfsmitteln entdecken können.

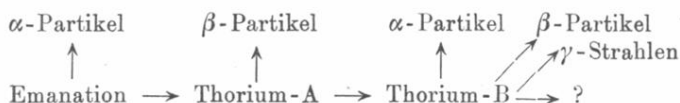
Wenn ein Gegenstand für lange Zeit der Emanation ausgesetzt gewesen ist, so beginnt die induzierte Aktivität nach Beendigung der Exposition sofort abzufallen. Dieses ist auch nach theoretischen Überlegungen zu erwarten. Wenn der Draht eine Woche lang der Emanation exponiert wird, so erreicht die Aktivität einen konstanten Grenzwert, wenn für jedes Produkt die Zahl der in der Sekunde nachgelieferten Atome gleich der der zerfallenden Atome ist. Unmittelbar nach der Herausnahme des Drahtes beginnt die Menge von A nach einem Exponentialgesetz abzunehmen, und es kann theoretisch und experimentell gezeigt werden, daß die Aktivität, die ein Maß für die vorhandene Menge von Thorium-B ist, anfänglich nicht nach einem Exponentialgesetz mit einer Periode von 11 Stunden abfällt, sondern etwas langsamer. Mehrere Stunden nach der Herausnahme ist jedoch der Abfall sehr angenähert exponential.

Es ist interessant, daß die Aktivität nach langer Exposition nicht nach der Periode der strahlenden Substanz, sondern nach der der strahlenlosen abnimmt. Der Abfall wird in solchen Fällen immer nach der größeren Periode erfolgen, einerlei ob die Substanz, die nach dieser Periode sich umwandelt, Strahlen aussendet oder nicht.

Wir wollen nun die erhaltenen Resultate zusammenstellen:

1. Die Thoriumemanation ist ein Gas, welches in 54 Sekunden zur Hälfte umgewandelt wird und α -Strahlen aussendet.
2. Die Emanation wandelt sich in einen festen Stoff, Thorium-A, um, der in 11 Stunden zur Hälfte zerfällt, aber keine Strahlung besitzt*).
3. Thorium-A bildet Thorium-B, welches α -, β - und γ -Strahlen aussendet und sich in ungefähr einer Stunde zur Hälfte umwandelt.

Die Reihenfolge der Umwandlungen ist im untenstehenden Diagramm dargestellt:



Zur Zeit haben wir noch keine Kenntnis von dem Umwandlungsprodukt von Thorium-B. Es ist entweder inaktiv oder in so geringem Grade aktiv, daß seine Eigenschaften mit Hilfe der elektrischen Methode nicht entdeckt werden können¹⁾.

Die Abscheidung des Thorium-X.

Wir müssen nun zurückgreifen, um nach der Muttersubstanz der Emanation zu suchen. Wir werden aber zuerst eine Reihe wichtiger Versuche von Rutherford und Soddy²⁾ besprechen, die nicht nur diese Frage gelöst, sondern auch ein helles Licht auf die Umwandlungen des Thoriums geworfen haben.

Zu einer kleinen Menge Thoriumnitrat, die in Wasser gelöst war, wurde genügend Ammoniak gegeben, um das Thorium als Hydroxyd zu fällen. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat zur Trockene eingedampft und die Ammoniumsalze durch Erhitzen

*) v. Lerch [Phys. Zeitschr. 7, 913 (1906)] hat neuerdings gefunden, daß Thorium-A β -Strahlen von geringem Durchdringungsvermögen aussendet.

¹⁾ Hahn [Phys. Zeitschr. 7, 412 (1906)] hat kürzlich nachgewiesen, daß Thorium-B komplex ist und aus zwei verschiedenen Stoffen besteht.

²⁾ Rutherford und Soddy, Phil. Mag., Sept. u. Nov. 1902.

vertrieben. Der kleine Rückstand, den man erhielt, war Gewicht für Gewicht mehr als tausendmal so stark aktiv als das ursprüngliche Thoriumnitrat. Die starke Aktivität dieses Rückstandes läßt sich leicht mit Hilfe des Elektroskops zeigen. Der geringe aktive Rückstand, den man aus 50 g Nitrat erhält, läßt die Blätter des Elektroskops in wenigen Sekunden zusammenfallen, während eine gleich kleine Gewichtsmenge von Thoriumnitrat kaum eine merkbare Bewegung hervorruft.

Die in dem Rückstande enthaltene aktive Substanz wurde Thorium-X (Th-X) genannt. Sie ist in wahrscheinlich verschwindend kleiner Menge in den Verunreinigungen enthalten, die nach der Verdampfung der Ammoniumsalze zurückbleiben und wohl zum Teil aus nicht gefällttem Thorium bestehen. Da das Thorium-X aus dem Thoriumsalz gewonnen ist, so muß das letztere einen Teil seiner Aktivität verloren haben. Das bei der Fällung erhaltene Thoriumhydroxyd war in der Tat nur ungefähr halb so stark aktiv, als man hätte erwarten sollen.

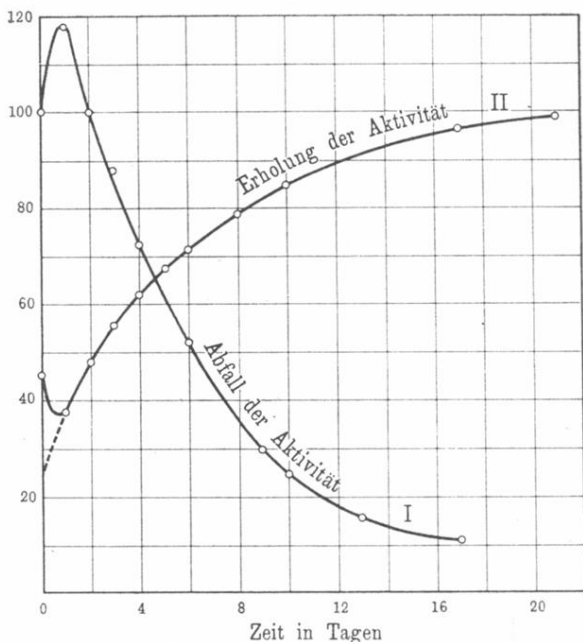
Die α -Strahlenaktivität des Thorium-X und des gefällten Hydroxyds wurde von Zeit zu Zeit mit Hilfe eines Elektrometers untersucht. Die Aktivität des Thorium-X war nicht konstant, sondern stieg während des ersten Tages an und fiel dann mit einer Periode von ungefähr vier Tagen ab. Nach Verlauf eines Monats war die Aktivität auf einen kleinen Bruchteil ihres ursprünglichen Wertes gesunken. Die Veränderung, welche die Aktivität von Thorium-X mit der Zeit erfährt, ist in Kurve 1, Fig. 16, wiedergegeben.

Wir wollen jetzt unsere Aufmerksamkeit auf das gefällte Hydroxyd richten. Die Aktivität des Hydroxyds nahm während des ersten Tages ein wenig ab, passierte ein Minimum, wuchs mit der Zeit stetig an und erreichte nach etwa einem Monat einen fast konstanten Wert. Diese Ergebnisse sind in Kurve 2, Fig. 16, veranschaulicht.

Die Zerfallskurve von Thorium-X und die Erholungskurve des Thoriums stehen in sehr enger Beziehung zueinander. Der anfängliche Anstieg der Thorium-X-Kurve entspricht einem Abfall der Erholungskurve, und wenn die Aktivität des Thorium-X fast verschwunden ist, so hat die Aktivität des Thoriums praktisch ein Maximum erreicht. Die Summe der Aktivitäten des Thorium-X und des Thoriums, aus dem es gewonnen ist, ist in dem ganzen

Bereiche sehr angenähert konstant. Die Kurven der Erholung und des Zerfalls sind komplementär zueinander. In dem Maße, wie Thorium-X seine Aktivität verliert, steigt die Aktivität des Thoriums. Diese Beziehung zwischen den beiden Kurven ist auf den ersten Blick sehr auffallend, und es könnte scheinen, als ob ein wechselseitiger Einfluß zwischen dem Thorium-X und dem Thorium, von dem es abgetrennt ist, bewirkte, daß das letztere

Fig. 16.



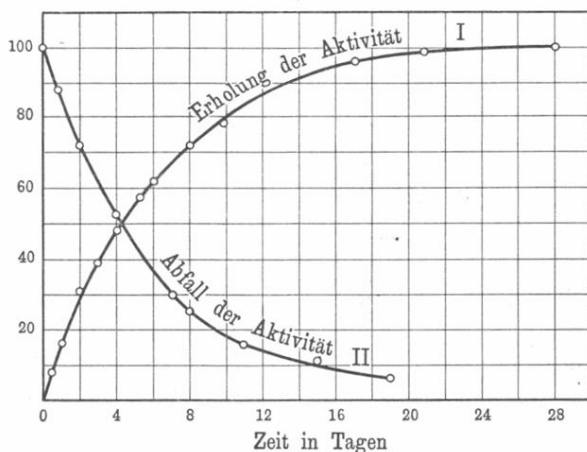
Abfall der Aktivität des Thorium-X und Erholung der Aktivität des von Thorium-X befreiten Thoriums.

die Aktivität absorbiert, die das Thorium-X verliert. Dieser Standpunkt ist jedoch unhaltbar, denn die Zerfalls- und Erholungskurven sind unabhängig voneinander und ändern sich nicht, wenn das Thorium und Thorium-X in versiegelten Gefäßen, und weit voneinander entfernt, aufbewahrt werden. Wenn das Thoriumhydroxyd, nachdem es seine Aktivität wiedergewonnen hat, von neuem aufgelöst und mit Ammoniak versetzt wird, so

erhält man den gleichen Betrag von Thorium-X wie im ersten Versuch. Dieses Verfahren kann unbegrenzt oft wiederholt werden, und man erhält stets die gleichen Mengen von Thorium-X, vorausgesetzt, daß man zwischen zwei Fällungen je einen Monat verstreichen läßt, um dem Thorium zu erlauben, seine verlorene Aktivität wiederzugewinnen. Dieses zeigt, daß das Thorium-X nach jeder Fällung in dem Thorium neu entsteht.

Wir wollen uns nun der Erklärung des Zusammenhanges zuwenden, der zwischen der Zerfalls- und Erholungskurve besteht.

Fig. 17.



f. Zerfallskurve des Thorium-X und Erholungskurve des Thoriums nach Messungen, die einen Tag nach der Abscheidung des Thorium-X begonnen wurden.

Die anfänglichen Unregelmäßigkeiten der beiden Kurven werden später diskutiert werden. Wenn die Erholungskurve der Fig. 16 bis zum Schnitt mit der Ordinatenachse verlängert wird, so trifft sie die Achse bei einem Wert von 25 Proz. Zeichnet man nur die Zunahme, die die Aktivität über diesen Minimumwert von 25 Proz. hinaus erfährt, so erhält man die Erholungskurve von Fig. 17. In derselben Figur ist die Kurve, nach der das Thorium-X vom zweiten Tage an zerfällt, im gleichen Maßstabe eingetragen. Die Zerfallskurve des Thorium-X ist exponential, die Aktivität des Thorium-X fällt in ungefähr vier Tagen auf den

halben Wert ab. Die Abnahme der Aktivität ist durch die Gleichung $J_t = J_0 e^{-\lambda t}$ bestimmt.

Die beiden Kurven sind komplementär, und die Summe der Ordinaten ist zu allen Zeiten in dem willkürlichen Maßstabe gleich 100. Nach vier Tagen ist die Aktivität vom Thorium-X auf ihren halben Wert gefallen, und in derselben Zeit hat Thorium die Hälfte seiner verlorenen Aktivität wiedergewonnen. Die Erholungskurve wird also durch eine Gleichung der Form

$$\frac{J_t}{J_0} = 1 - e^{-\lambda t}$$

ausgedrückt, in der J_t die Aktivität ist, die nach irgend einer Zeit wiedergewonnen ist, und J_0 die Maximalaktivität, die nach Erreichung eines stetigen Zustandes besteht. In dieser Gleichung hat λ genau denselben Wert wie in der Gleichung der Zerfallskurve.

Um derselben Schlußweise zu folgen, die wir zur Deutung der Abfallskurve der Emanation (S. 42) angewandt haben, sei angenommen, daß Thorium-X eine unbeständige Substanz ist, die in vier Tagen zur Hälfte umgewandelt wird, und daß der Bruchteil des Thorium-X, der sich umwandelt, stets der vorhandenen Gesamtmenge proportional ist. Die Aussendung von α -Strahlen begleitet die Umwandlung und vollzieht sich gleichfalls proportional zu dem Betrage des vorhandenen Thorium-X.

Wir haben gesehen, daß Thorium-X von dem Thorium neu gebildet wird, nachdem die ursprünglich vorhandene Menge entfernt ist. Diese Produktion von Thorium-X geschieht mit gleichförmiger Geschwindigkeit; trotzdem kann die Menge des Thorium-X nicht unbegrenzt wachsen, denn gleichzeitig wandelt sich Thorium-X ununterbrochen in eine andere Substanz um. Ein Gleichgewichtszustand wird offenbar erreicht, wenn in der Zeiteinheit genau so viel Thorium-X neugebildet wird, wie durch die Umwandlung verschwindet.

Die Zahl der Thorium-X-Atome, die in der Sekunde zerfallen, ist gleich λN , wenn λ die radioaktive Konstante des Thorium-X und N die Anzahl der zu irgend einer Zeit vorhandenen Thorium-X-Atome ist. Im Gleichgewichtszustande muß die Zahl q der in der Sekunde neugebildeten Thorium-X-Atome gleich der Zahl λN_0 sein, die in der Sekunde zerfallen, d. h.

$$q = \lambda N_0.$$

N_0 bezeichnet die Maximalzahl der vorhandenen Moleküle, die im Gleichgewichtszustande erreicht wird.

Zu jeder anderen Zeit ist $\frac{dN}{dt}$, die Zunahme der Atomzahl in der Zeiteinheit, gleich der Differenz zwischen der Anzahl der in der Sekunde neugebildeten und zerfallenden Atome, d. h.

$$\frac{dN}{dt} = q - \lambda N.$$

Die Lösung dieser Gleichung ist von der Form:

$$N = ae^{-\lambda t} + b,$$

worin a und b Konstanten sind. Da $N = 0$ ist, wenn $t = 0$ ist, so ist $a + b = 0$, und da für $t = \infty$, $N = N_0$ ist, so ist

$$a = -b = -N_0$$

und folglich:

$$\frac{N}{N_0} = 1 - e^{-\lambda t}.$$

Diese für die Anzahl der jeweils vorhandenen Thorium-X-Atome theoretisch abgeleitete Gleichung hat somit die gleiche Form wie die experimentell erhaltene Gleichung des Aktivitätsabfalles. Wir sehen also, daß die Abfalls- und Erholungskurven des Thorium-X vollständig durch die einfachen Hypothesen erklärt werden:

1. daß eine konstante Produktion von Thorium-X durch das Thorium stattfindet;
2. daß Thorium-X ununterbrochen zerfällt, und daß die in der Zeiteinheit zerfallende Menge stets der vorhandenen Gesamtmenge proportional ist.

Es ist früher gezeigt, daß die zweite Hypothese nur eine andere Ausdrucksweise für den beobachteten Abfall der Aktivität des Thorium-X nach einem Exponentialgesetz ist.

Die erste Hypothese kann experimentell geprüft werden. Die Menge Thorium-X, die vorhanden ist, nachdem das Anwachsen für eine Zeit t andauert hat, sollte durch die Gleichung gegeben sein:

$$\frac{N}{N_0} = 1 - e^{-\lambda t},$$

worin N_0 die Gleichgewichtsmenge bedeutet.

Da Thorium-X in vier Tagen zur Hälfte zerfällt, ist $\lambda = 0,173 \text{ (Tage)}^{-1}$. Nachdem ein Tag nach der völligen Entfernung des Thorium-X verflossen ist, sollte also die neugebildete Menge 16 Proz. des Maximums betragen, nach vier Tagen 50 Proz., nach acht Tagen 75 Proz. usw. Es wurde experimentell gefunden, daß drei schnell nacheinander ausgeführte Fällungen des Thoriums mit Ammoniak das Thorium fast völlig vom Thorium-X befreien. Nachdem das Thorium für bestimmte Zeit sich selbst überlassen war, wurde das neugebildete Thorium-X entfernt, und die Mengen, die man erhielt, fanden sich in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

Wir sehen also, daß die scheinbar konstante Aktivität des Thoriums in Wirklichkeit das Resultat zweier einander entgegengerichteter Prozesse, der Neubildung und des Zerfalles von Thorium-X, ist; radioaktive Substanz wird fortwährend neu gebildet und zerfällt andererseits ununterbrochen, und verliert so ihre Aktivität. Es besteht also eine Art von chemischem Gleichgewicht, in welchem die Materie ebenso schnell neu gebildet wird, als sie zerfällt.

Der Ursprung der Thoriumemanation.

Eine Thoriumverbindung, die vollständig von Thorium-X befreit ist, gibt sehr wenig Emanation ab, selbst in gelöstem Zustande. Andererseits gibt die Ammoniaklösung, welche das Thorium-X enthält, eine große Menge von Emanation ab. Mit der Entfernung des Thorium-X verliert also das Thorium sein Emanationsvermögen. Es scheint daher wahrscheinlich, daß die Emanation aus dem Thorium-X entsteht, und dieses wird durch weitere Versuche bestätigt. Wenn man durch eine Thorium-X-Lösung einen konstanten Luftstrom hindurchgehen läßt, so findet man, daß die Menge der mitgeführten Emanation nach einem Exponentialgesetz in vier Tagen auf den halben Wert sinkt. Dieses ist genau das Resultat, das man erwarten muß, wenn Thorium-X die Emanation erzeugt, denn die Aktivität des Thorium-X ist ein Maß für die Anzahl der Thorium-X-Atome, die in der Sekunde zerfallen, d. h. für die Anzahl der Atome der neugebildeten Substanz. Die Menge der von dem Thorium-X entwickelten Emanation sollte daher immer der Aktivität des Thorium-X proportional

sein und müßte in demselben Maße und nach demselben Gesetze abnehmen. Dieses ist, wie wir gesehen haben, experimentell beobachtet. Obwohl das Thorium nach der Entfernung des Thorium-X zeitweilig völlig der Fähigkeit beraubt ist, eine Emanation auszusenden, so gewinnt es doch allmählich diese Fähigkeit wieder, und zwar nach demselben Gesetz, nach dem die Neubildung des Thorium-X vor sich geht. Dieses Resultat ergibt sich naturgemäß, wenn die Emanation aus Thorium-X entsteht. Das Emanierungsvermögen muß proportional der Menge des vorhandenen Thorium-X sein und sich deshalb pari passu mit ihr ändern.

Wir können also mit Sicherheit schließen, daß das Emanierungsvermögen nicht eine Eigenschaft des Thoriums selbst, sondern des Thorium-X ist.

Die anfänglichen Unregelmäßigkeiten der Zerfalls- und Erholungskurven.

Wir sind nun imstande, die anfänglichen Unregelmäßigkeiten der in der Fig. 16 wiedergegebenen Zerfalls- und Erholungskurven zu erklären. Die Aktivität des abgeschiedenen Thorium-X wächst zunächst an, während die Aktivität des gefällten Thoriums anfänglich abnimmt. Der aktive Niederschlag, den die Emanation bildet, ist in Ammoniak nicht löslich, er wird daher mit dem Thorium ausgefällt. Das abgetrennte Thorium-X bildet die Emanation, und diese wiederum Thorium-A und Thorium-B. Durch die Neubildung von Thorium-B wächst die Aktivität, und dieser Zuwachs ist zunächst größer als die Abnahme des Thorium-X selbst. Die Aktivität steigt infolgedessen an; da aber die Umwandlung von A und B, verglichen mit der von Thorium-X, sehr rasch vor sich geht, so wird nach ungefähr einem Tage praktisch ein Gleichgewicht erreicht, wenn angenähert gleich viele Atome von Thorium-X und aller seiner Produkte in der Sekunde zerfallen. Nachdem dieses eingetreten ist, wird sich die Aktivität der Emanation und von Thorium-B in genau derselben Weise ändern wie die von Thorium-X. Die Aktivität des aktiven Filtratrestes, die sich aus der Aktivität von Thorium-X, der Emanation, und Thorium-B zusammensetzt, nimmt weiterhin exponential mit einer Periode von vier Tagen ab.

Da der aktive Niederschlag, der aus der Emanation entsteht, nicht mit dem Thorium-X zusammen entfernt wird, so muß die Aktivität des gefällten Thoriums zunächst abnehmen, weil in Abwesenheit von Thorium-X und der Emanation keine Nachlieferung von neuem Thorium-A und B stattfindet, die deren Zerfall ausgleichen könnte. Die Aktivität des Thoriums wird also abnehmen, bis die Zunahme der Aktivität, die von dem Thorium-X und seinen Produkten herrührt, der Abnahme der Aktivität des aktiven Niederschlages die Wage hält. Die Aktivität erreicht dann ein Minimum und nimmt weiterhin infolge der gleichmäßigen Neubildung von Thorium-X zu.

Der komplementäre Charakter der Zerfalls- und Erholungskurven ist, ganz abgesehen von den hier angestellten Betrachtungen, eine notwendige Folgerung aus den Gesetzen, die die radioaktiven Umwandlungen beherrschen. Die Geschwindigkeit der Umwandlung wird nach den bisherigen Beobachtungen nicht durch physikalische oder chemische Vorgänge beeinflusst. Die Umwandlung von Thorium-X findet in der Mischung mit Thorium mit derselben Geschwindigkeit und nach denselben Gesetzen statt, wie wenn es von dem Thorium durch einen chemischen Prozeß getrennt worden ist. Wenn die Aktivität einer Thoriumverbindung einen konstanten Wert erreicht hat, und dann ein aktives Produkt von dem Thorium abgetrennt wird, so muß die Aktivität dieses Produktes plus der Aktivität, die von dem Thorium und den anderen zurückgebliebenen aktiven Produkten herrührt, gleich der anfänglichen konstanten Aktivität des im Gleichgewicht befindlichen Thoriums sein. Anderenfalls würde eine Neubildung oder Zerstörung von Radioaktivität lediglich durch die Entfernung eines Produktes stattfinden, und dieses würde einen Gewinn oder Verlust von radioaktiver Energie bedeuten. Wenn, wie in dem Falle von Thorium-X, die Aktivität des abgetrennten Produktes zunächst ansteigt und dann abnimmt, so muß eine entsprechende Abnahme und darauf ein Anstieg in der Aktivität des Thoriums stattfinden, aus dem es abgeschieden ist, damit die Summe beider Aktivitäten konstant bleiben kann.

Dieses Prinzip der Erhaltung der Radioaktivität gilt nicht nur für Thorium, sondern für jede radioaktive Substanz. Die Gesamtaktivität einer im Gleichgewicht befindlichen Substanz kann nicht durch irgend welche chemischen oder physikalischen

Reaktionen beeinflußt werden, wenn auch die Radioaktivität von einer Reihe von der Muttersubstanz abtrennbarer Produkte herühren mag. Es liegt jedoch Grund zu der Annahme vor, daß die Radioaktivität der primär aktiven Substanzen nicht völlig unveränderlich ist, sondern langsam abnimmt, obwohl bei schwach aktiven Substanzen, wie Thorium und Uranium, wahrscheinlich in einer Million von Jahren keine merkliche Änderung festgestellt werden könnte.

Was das stark aktive Radium betrifft, so werden wir später sehen, daß seine Gesamtaktivität wahrscheinlich exponential mit einer Periode von 1300 Jahren abfällt. Falls jedoch das Beobachtungsintervall, verglichen mit der Lebensdauer der primären Substanz, klein ist, so bildet das Prinzip der Erhaltung der Radioaktivität einen hinreichend genauen Ausdruck für die experimentellen Ergebnisse. In den folgenden Kapiteln werden sich viele Beispiele finden, die als Stützen dieses Prinzips dienen können.

Methoden der Abscheidung von Thoriumprodukten.

Außer dem Ammoniak sind noch verschiedene Reagenzien gefunden, die es erlauben, Thorium-X aus Thorium zu entfernen. Schlundt und R. B. Moore ¹⁾ fanden, daß Pyridin und Fumarsäure Thorium-X aus Thoriumnitratlösungen abscheiden. Diese Reagenzien unterscheiden sich in ihrer Wirkung von dem Ammoniak dadurch, daß sie das inaktive Produkt Thorium-A mit dem Thorium-X entfernen, während das aktive Produkt Thorium-B bei dem Thorium verbleibt.

v. Lerch ²⁾ hat gezeigt, daß Thorium-X durch Elektrolyse aus einer alkalischen Lösung gewonnen werden kann, indem er amalgamiertes Zink, Kupfer, Quecksilber oder Platin als Elektroden benutzte. Die Periode von Thorium-X ist von ihm zu 3,64 Tagen bestimmt. Ferner hat v. Lerch gefunden, daß Thorium-X auf verschiedenen Metallen abgeschieden werden kann, wenn sie mehrere Stunden in alkalischer Lösung von Thorium-X belassen werden. Eisen und Zink schieden die größte Menge ab. In einer

¹⁾ Schlundt und Moore, Journ. Phys. Chem., Nov. 1905.

²⁾ v. Lerch, Wien. Ber., März 1905.

sauren Lösung des aktiven Niederschlages bedeckt sich ein Nickelstab mit Thorium-B, denn seine Aktivität fällt exponential mit einer Periode von einer Stunde ab. Andere Metalle werden gleichfalls aktiv, aber aus ihren Abfallskurven geht hervor, daß eine Mischung von Thorium-A und Thorium-B auf ihnen niedergeschlagen wird.

Diese Versuche haben die Unterschiede, die in dem physikalischen und chemischen Verhalten der verschiedenen Thoriumprodukte bestehen, deutlich hervortreten lassen. Die chemische Trennung der verschwindend kleinen Substanzmengen läßt sich ebenso gut ausführen wie die der großen Mengen, um die es sich bei gewöhnlichen chemischen Prozessen handelt, während das Strahlungsvermögen als ein einfaches und zuverlässiges Hilfsmittel der Analyse dient.

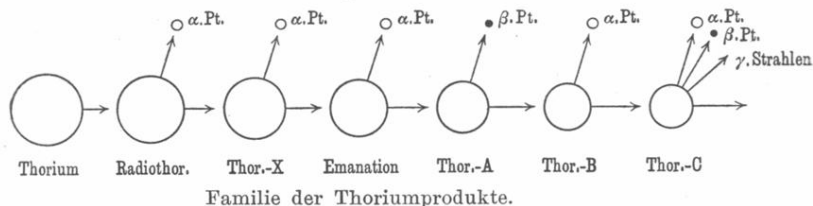
Die Umwandlungen des Thoriums.

Wir haben bisher gezeigt, daß Thorium Thorium-X erzeugt, und daß dieses sich in die Emanation umwandelt, die wiederum eine Umwandlung in Thorium-A und Thorium-B erfährt.

Wenn Thorium mehrere Tage hintereinander mit Ammoniak gefällt wird, so wird das Thorium-X ebenso schnell entfernt, als es sich bildet, und der aktive Niederschlag hat Zeit, zu zerfallen. Die Aktivität des Thoriums sinkt dann zu einem Minimalwert herab, der etwa 25 Proz. der Gleichgewichtsaktivität beträgt. Die Erholungskurve des so hergestellten Thoriumhydroxyds zeigt den oben besprochenen anfänglichen Abfall nicht, sondern steigt stetig, wie die Erholungskurve der Fig. 17, an. Das Thorium selbst liefert also nur 25 Proz. der Gleichgewichtsaktivität, der übrige Betrag rührt von Thorium-X, der Emanation und Thorium-B her. Jedes dieser α -Strahlen-Produkte liefert ungefähr 25 Proz. der Gesamtaktivität. Dies ist zu erwarten, wenn im Gleichgewicht eine gleiche Anzahl von Atomen von Thorium, Thorium-X, der Emanation und von Thorium-B in der Sekunde zerfällt. Hierbei ist noch die naheliegende Annahme gemacht, daß jedes Atom bei seinem Zerfall nur ein Atom des folgenden Produktes erzeugt. Die bisher erhaltenen Resultate lassen sich vollständig an der Hand der Disintegrationstheorie von Rutherford und Soddy erklären. Nach dieser Theorie wird in jeder

Sekunde ein kleiner konstanter Bruchteil der Thoriumatome instabil und zerfällt unter Aussendung einer α -Partikel. Der Rest des Atoms bildet das Atom einer neuen Substanz, des Thorium-X. Dieses ist weit weniger stabil als das Thorium selbst und zerfällt unter Aussendung einer α -Partikel so schnell, daß es in vier Tagen zur Hälfte umgewandelt ist. Thorium-X bildet die Emanation, die sich ihrerseits in den aktiven Niederschlag umwandelt, der aus zwei nacheinander entstehenden Produkten, dem Thorium-A und dem Thorium-B, besteht. Das Atom von Thorium-B zerfällt unter Aussendung von α -, β - und γ -Strahlen. Thorium-A wandelt sich ohne irgend welche Strahlungserscheinung in Thorium-B um. Eine strahlenlose Umwandlung mag entweder durch eine Umlagerung der Teile zustande kommen, aus denen sich das Atom aufbaut, ohne daß ein Teil der Masse verloren geht, oder

Fig. 18.



aber in der Aussendung einer α -Partikel von so kleiner Geschwindigkeit bestehen, daß das Gas nicht mehr ionisiert wird. Nach den Betrachtungen von Kapitel 10 erscheint die letztere Annahme nicht unberechtigt.

Eine Zusammenstellung der Thoriumprodukte und ihrer charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften findet sich in der Tabelle auf S. 70 und eine graphische Darstellung der Thoriumfamilie in dem Diagramm der Fig. 18.

Das Radiothorium.

Über die Frage, ob Thorium in Wirklichkeit ein radioaktives Element ist, d. h., ob die Aktivität des Thoriums von dem Thorium selbst herrührt oder von irgend einem aktiven Stoff, der gewöhnlich in ihm enthalten ist, sind die Meinungen sehr geteilt gewesen. Einige Forscher haben nach besonderen Methoden

Tabelle der Umwandlungsprodukte des Thoriums.

Radio-aktives Produkt	Periode	Strahlen-art	Einige physikalische und chemische Eigenschaften.
Thorium	ca. 10^9 Jahre	α	Unlöslich in Ammoniak.
↓ Thorium-X	3,65 Tage ¹⁾	α	Kann vom Thorium wegen seiner Löslichkeit in Ammoniak und Wasser, durch Elektrolyse und mit Hilfe von Fumarsäure und Pyridin getrennt werden.
↓ Emanation	54 Sekunden	α	Ein chemisch träges Gas von hohem Molekulargewicht, kondensiert sich aus einem Gasgemisch bei -120° .
↓ Thorium-A	11 Stunden	β	Niedergeschlagen auf der Oberfläche von Gegenständen; im elektrischen Felde auf der negativen Elektrode konzentriert; löslich in starken Säuren; bei hohen Temperaturen flüchtig. A ist flüchtiger als B. A kann von B durch Elektrolyse und auf Grund ihrer verschiedenen Flüchtigkeit getrennt werden.
↓ Thorium-B	1 Stunde	α	
↓ Thorium-C	?	α, β, γ	
↓			

eine fast inaktive Substanz erhalten, die den chemischen Reaktionen des Thoriums folgte. Eine kürzlich erschienene Arbeit von Hahn²⁾ ist in dieser Beziehung von besonderer Bedeutung.

Hahn hat aus dem auf Ceylon vorkommenden Mineral Thorianit, welches wesentlich aus Thorium und aus 12 Proz. Uranium besteht, nach gewissen chemischen Methoden eine kleine Menge

¹⁾ Der genaue Wert der Periode des Thorium-X beträgt nach neueren Untersuchungen von v. Lerch, Elster und Geitel, und Levin 3,65 Tage.

²⁾ Hahn, Proc. Roy. Soc., März 1900; Jahrbuch der Radioaktivität II, Heft 3 (1905).

einer Substanz abgetrennt, deren Aktivität von der Größenordnung der Aktivität des Radiums war. Diese Substanz, die Hahn Radiothorium genannt hat, gab die Thoriumemanation in so großem Maße ab, daß das Vorhandensein der Emanation leicht durch das Aufleuchten eines Zinksulfidschirmes festgestellt werden konnte. Thorium-X konnte aus dem Radiothorium in derselben Weise wie aus Thorium gewonnen werden, während die von der Emanation gebildete induzierte Aktivität mit der für Thorium charakteristischen Periode von 11 Stunden abfiel. Die Aktivität des Radiothoriums scheint ziemlich konstant zu sein, und es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Substanz ein Abkömmling des Thoriums ist, und also in der Umwandlungsreihe eine Stelle zwischen Thorium und Thorium-X einnimmt. Das Radiothorium bildet Thorium-X, welches sich in die Emanation umwandelt, usw. Es bleibt noch nachzuweisen, daß Radiothorium aus gewöhnlichem Thorium gewonnen werden kann*); es kann jedoch kaum ein Zweifel darüber herrschen, daß Radiothorium entweder der mit dem Thorium gemischte aktive Bestandteil ist, oder, was wahrscheinlicher ist, daß es aus dem Thorium entsteht. Wir werden später sehen, daß Aktinium selbst inaktiv ist und sich hierdurch von dem Thorium unterscheiden würde, dem es sich sonst durch die Bildung einer Reihe von Produkten, die in vieler Beziehung der Familie der Thoriumprodukte auffallend analog sind, sehr ähnlich verhält. Die Resultate der Hahnschen Versuche legen die Vermutung nahe, daß die Umwandlung des Thoriums selbst strahlenlos ist, daß aber Radiothorium, das aus dem Thorium entstehende Produkt, Strahlen aussendet. Weitere Versuche sind erforderlich, ehe dieser Schluß als gesichert angesehen werden kann, aber die bisher von Hahn erhaltenen Resultate sind von großer Bedeutung und von höchstem Interesse.

*) Es ist neuerdings G. A. Blanc [Phys. Zeitschr. 7, 620 (1906)] gelungen, das Radiothorium aus gewöhnlichem Thorium mit Hilfe von Baryumsulfat teilweise abzuscheiden; vgl. auch B. B. Boltwood, Phys. Zeitschr. 7, 482 (1906).
