3. *Diffusion von Thorium X; von G. Hoffmann.*

(Nach der Bonner Inaugural-Dissertation für die Annalen bearbeitet.)

Für die Erweiterung unserer Kenntnisse von den physikalischen Eigenschaften der kurzlebigen radioaktiven Umwandlungsprodukte scheint es wichtig, möglichst viele der Beobachtung zugängliche Eigenschaften dieser Körper zu untersuchen. Eine leicht mit ziemlicher Genauigkeit meßbare Eigenschaft ist die Geschwindigkeit der Diffusion. Bekannt seinem ungefähren Werte nach ist der Diffusionskoeffizient der Radium und Thoremanation in Luft, der Radiumemanation in Wasser.¹⁾ Die folgende, auf Veranlassung von Hrn. Prof. W. Kaufmann unternommene Arbeit dient der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Thorium X in Wasser. Das Thorium X verhält sich bei der Diffusion als ein einheitlicher Körper.

§ 1. Die Diffusionsfunktion.

Es wurde bei der Untersuchung eine zuerst von H. F. Weber²⁾ angegebene Methode benutzt, deren Prinzip in folgendem besteht. Zwei Lösungen verschiedener Konzentration werden übereinander geschichtet und die zeitliche Änderung der Konzentration an der freien Oberfläche beobachtet. Da die Theorie von Weber wegen schließlich erfolgter Abänderung der Anordnung nicht völlig durchgeführt ist, sei hier zunächst die vollständige Theorie mitgeteilt.

Wir betrachten ein vertikal stehendes zylindrisches Gefäß, in dem sich eine Salzlösung befindet. Die Konzentration des Salzes (γ) soll nur in senkrechter Richtung variieren. Ist x die Entfernung eines Punktes vom Boden des Gefäßes, so läßt sich die Konzentration γ ausdrücken durch

$$(1) \quad \gamma = \varphi(x).$$

1) E. Rutherford, Radioactivity p. 233—235. Cambridge 1904.

2) H. F. Weber, Wied. Ann. 7. p. 469. 1879.

Wird nach Fick (1855) die pro Sekunde durch 1 cm^2 wandernde Salzmenge proportional dem Konzentrationsgefälle gesetzt, so ergibt sich die Gleichung

$$(2) \quad \frac{\partial \gamma}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2},$$

in der die Konstante k als Diffusionskoeffizient bezeichnet wird.

Ist die Salzverteilung zu einer bestimmten Zeit t_0 gegeben, so gestattet diese Gleichung die Verteilung zu einer beliebigen Zeit t zu berechnen. Als Anfangszustand nehmen wir nun folgenden: Die Salzlösung bildet in dem zylindrischen Gefäß eine Schicht von der Höhe $l/2$ und der Konzentration 1 (die Anfangskonzentration ist hier der Einfachheit halber gleich 1 gesetzt, da nach der Differentialgleichung die absoluten Konzentrationen den Diffusionsvorgang nicht beeinflussen). Über dieser Lösung befindet sich eine Schicht reines Wasser von gleicher Dicke $l/2$, so daß das gesamte Flüssigkeitsquantum eine Säule von der Höhe l ausmacht.

Der Endzustand ist offenbar dadurch gegeben, daß sich die Salzmenge durch Diffusion über die doppelte Flüssigkeitsmenge gleichmäßig verbreitet, die Endkonzentration also gleich $1/2$. Die Einschränkung, daß die beiden Schichten gleiche Höhe haben, führt zu einer erheblich einfacheren Rechnung.

Die gesuchte Funktion:

$$\gamma = \varphi(x, t)$$

muß die Bedingungen erfüllen:

$$(I) \quad \begin{cases} \varphi(x, 0) = 1 & \text{für } 0 < x < \frac{l}{2}, \\ \varphi(x, 0) = 0 & \text{für } \frac{l}{2} < x < l, \end{cases}$$

und da durch die obere und untere Grenzebene nichts hindurchströmt:

$$(II) \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{x=l} = 0 \quad \text{für } 0 < t < \infty.$$

Das den Bedingungen genügende Integral der Gleichung (2) stellt sich in einer Fourierschen Reihe dar:

$$(3) \quad \gamma = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cdot e^{-(2n+1)^2 \pi^2 \cdot \frac{k}{l^2} \cdot t} \cos \left\{ (2n+1) \pi \frac{x}{l} \right\}.$$

Der im folgenden ausschließlich in Betracht kommende zeitliche Verlauf der Konzentration in der obersten Schicht ($x = l$) ist hiernach gegeben durch:

$$(4) \quad \gamma = \frac{1}{2} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cdot e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{l^2} \cdot t}.$$

Vertauschen wir die Basis e mit 10 zur Erleichterung der numerischen Rechnung und führen statt t eine reduzierte Zeit τ ein, die mit t in der Beziehung steht:

$$(5) \quad \tau = \alpha t,$$

wo gesetzt ist

$$(6) \quad \alpha = \frac{k}{l^2} \pi^2 \log_{10}(e),$$

so vereinfacht sich Gleichung (4):

$$(7) \quad \gamma = \varphi(\tau) = \frac{1}{2} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cdot 10^{-(2n+1)^2 \cdot \tau}.$$

Diese Funktion $\varphi(\tau)$ nennen wir die Diffusionsfunktion, sie gibt unter Berücksichtigung des Koeffizienten α den Anstieg der Konzentration in der obersten Schicht im Laufe der Zeit.

Die Funktion ist in der nachstehenden Tabelle p. 242 numerisch und in der Fig. 4, p. 267 graphisch dargestellt. Wir sehen aus dem Verlauf der Kurve, daß die Konzentration zunächst außerordentlich langsam ansteigt, von $\tau = 0,1$ an findet ein schnelles Wachstum statt; die Unterschiede beginnen zu verschwinden, asymptotisch wird der Wert 0,5 erreicht.

§ 2. Diffusion von Thorium X.

Nehmen wir an, daß die radioaktiven Körper denselben physikalischen Gesetzen gehorchen wie die gebräuchlichen, so können wir die vorigen Rechnungsergebnisse auf die Diffusion des Thorium X anwenden.

Wir haben zunächst das Ficksche Elementargesetz etwas zu ändern, weil wir es mit einem zerfallenden Körper zu tun

Tabelle der Diffusionsfunktion.

τ	γ	τ	γ
0,00	0,0000	1,45	0,4774
0,05	0,0011	1,50	0,4799
0,08	0,0096	1,55	0,4821
0,10	0,0207	1,60	0,4840
0,15	0,0588	1,65	0,4857
0,20	0,1017	1,70	0,4873
0,25	0,1432	1,75	0,4887
0,30	0,1814	1,80	0,4899
0,35	0,2157	1,85	0,4910
0,40	0,2466	1,90	0,4920
0,45	0,2741	1,95	0,4929
0,50	0,2987	2,00	0,4936
0,55	0,3206	2,05	0,4943
0,60	0,3401	2,10	0,4949
0,65	0,3575	2,15	0,4955
0,70	0,3730	2,20	0,4960
0,75	0,3868	2,25	0,4964
0,80	0,3991	2,30	0,4968
0,85	0,4100	2,35	0,4972
0,90	0,4198	2,40	0,4975
0,95	0,4286	2,45	0,4978
1,00	0,4363	2,50	0,4980
1,05	0,4433	2,55	0,4982
1,10	0,4494	2,60	0,4984
1,15	0,4549	2,65	0,4986
1,20	0,4598	2,70	0,4988
1,25	0,4642	2,75	0,4989
1,30	0,4681	2,80	0,4990
1,35	0,4716	2,85	0,4991
1,40	0,4747	2,90	0,4992

haben. Die durch Diffusion entstehende Salzanreicherung wird vermindert durch den radioaktiven Zerfall; so gelangen wir zu der Gleichung:

$$(8) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \lambda c \quad \begin{array}{l} c = \text{Konzentration,} \\ \lambda = \text{Aktivitätskonstante.} \end{array}$$

Obgleich diese Änderung der rechten Seite gegenüber der Gleichung (2) keine wesentliche Komplikation bedeutet, schien es doch nicht zweckmäßig die Gleichung (8) der Berechnung zugrunde zu legen. Aus Gründen, die bei der Darstellung¹⁾ der Versuchsanordnung angegeben sind, wurde neben dem Diffusionspräparat noch ein zweites, das Kontrollpräparat, beobachtet. Dieses Präparat war eine überall gleich konzentrierte Thorium-X-Lösung ähnlicher Konzentration wie die untere Lösung des Diffusionspräparates. Die Konzentration des Kontrollpräparates ändert sich an der Oberfläche wie im Innern nur infolge des Zerfalles der Substanz. Bezeichnen wir mit c_0 seine Konzentration, so genügt sie der Differentialgleichung:

$$(9) \quad \frac{\partial c_0}{\partial t} = -\lambda c_0.$$

Beziehen wir die Konzentrationen c und c_0 auf dieselbe Zeit, so können wir für den Quotienten $\gamma = c/c_0$ eine neue Differentialgleichung ableiten. Es ist:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{c}{c_0} \right) = \frac{1}{c_0} \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{c}{c_0^2} \frac{\partial c_0}{\partial t}.$$

Werden hierin für $\partial c / \partial t$ und $\partial c_0 / \partial t$ die Werte aus (8) und (9) eingesetzt, so findet sich für γ

$$(10) \quad \frac{\partial \gamma}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2}.$$

Der Quotient γ genügt also der einfachen Diffusionsgleichung. Diffundiert der radioaktive Stoff nach der Gesetzmäßigkeit (8), so muß, wenn wir die beobachteten Konzentrationen c durch die Konzentrationen c_0 dividieren, der Quotient der im § 1 entwickelten Diffusionsfunktion entsprechen.

1) Vgl. p. 250.

§ 3: Beobachtung der Konzentration an der Oberfläche.

Lassen wir über eine Thorium-*X*-Lösung einen Luftstrom streichen, so führt dieser die sich aus der Lösung entwickelnde Emanation mit sich; Theorie und Beobachtung ergeben übereinstimmend, daß das mitgeführte Quantum Emanation der Konzentration des Thorium *X* an der Oberfläche der Lösung proportional ist (vgl. weiter unten). Im einzelnen stellen sich die Verhältnisse folgendermaßen.

Als Gefäße für die Präparate dienten Kristallisierschalen von etwa 6 cm Durchmesser. Die Menge und Höhe der unteren Schicht wurde durch Wägung ermittelt, die obere Schicht aus einer in $\frac{1}{10}$ ccm geteilten Pipette darüber gefüllt. Die Gleichheit beider Schichten wurde durch nachträgliche Wägung kontrolliert, die Abweichungen waren meist unter 1 Proz. Das Gesamtgewicht der beiden Schichten variierte von 20 g bis 35 g. Die Gesamthöhe von 9 bis 14 mm. Um bei so geringen Schichtdicken eine sichere Trennung zu erreichen, war eine Gelatinierung der Lösung erforderlich.

Daß ein Zusatz von Gelatine¹⁾ in größeren Mengen (über 5 Proz.) eine sehr merkbliche Verzögerung des Diffusionsvorganges hervorruft, ist bekannt. Ein geringer Zusatz (1 bis $1\frac{1}{2}$ Proz.), der bei 10° C. eine sehr scharfe Trennung der Schichten durchführen läßt, beeinflußt die Diffusion in einer Größe, die fast innerhalb der Beobachtungsfehler liegt. Aus Leitfähigkeitsbeobachtungen bei Elektrolyten, wo die Meßgenauigkeit größer ist, läßt sich entnehmen, daß der verzögernde Einfluß etwa prozentisch das Doppelte des Zusatzes beträgt; bei dem geringen Zusatz also 2 bis 3 Proz.

Bei der Überschichtung muß die untere Schicht völlig erkaltet sein, die obere Masse wird in zähflüssigem Zustand darüber geträufelt. Durch Farbstoffzusatz läßt sich beobachten, daß bei der nötigen Vorsicht die Trennung äußerst scharf ist.

Die Präparate wurden in Blechgefäße mit Zu- und Ableitungsrohr für den Luftstrom eingeschlossen. Der Luftstrom

1) J. Stefan, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. p. 206. 1879; P. Nell, Diffusion wässeriger Lösungen in Gelatine. Diss. Bonn. 1905; A. Winkelmann, Handb. d. Physik. 2. Aufl. 4. p. 431. 1905; H. Morse u. G. Pierce, Zeitschr. f. physik. Chem. 45. p. 589. 1903.

trat feucht aus einem 100 l enthaltenden Gasometer; eine wesentliche Verdunstung der Präparate wurde nicht beobachtet. Die Abdichtung der übergesetzten Kapsel gegen den Boden stellte eine Paraffinschicht her, in die die gelinde erwärmte Kapsel eingeschmolzen wurde (vgl. die Zeichnung des Aufbaues: P_1 Gefäß für das Diffusionspräparat, P_2 Gefäß für das Kontrollpräparat).

Es ist nun zu zeigen, daß der (in der Figur von links nach rechts) je nach der Stellung der Hähne über das erste

Fig. 1.

(Diffusions-) oder zweite (Kontroll-) Präparat hinstreichende Luftstrom eine Menge Emanation mit sich führte, die der Konzentration des Thorium X der obersten Schicht in den Schalen proportional war.

Es bezeichne:

- c die Thorium-X-Konzentration in der Lösung,
- s die Emanationskonzentration in der Lösung,
- s_1 die Emanationskonzentration im Luftstrom,
- κ den Diffusionskoeffizient der Emanation in der Lösung,
- λ die Zerfallskonstante der Emanation,
- q die Menge Emanation, die sich pro Sekunde im Kubikzentimeter bildet.

Richtung der Abszissenachse vertikal nach unten, Nullpunkt in der Grenzschicht von Luft gegen Wasser.

Es gelten dann, wie leicht zu ersehen ist, die Gleichungen:
radioaktive Grundgleichung:

$$(11) \quad q = \alpha c \quad (\alpha = \text{Konstante}),$$

Diffusionsgleichung der Emanation:

$$(12) \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} + \alpha c - \lambda \varepsilon.$$

Grenzbedingung an der Oberfläche:

$$(13) \quad \left(\kappa \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_{x=0} = b \varepsilon \quad (b = \text{Konstante}).$$

Daß in dieser Gleichung der in die Luft austretende Emanationsstrom der Konzentration der Emanation in der Grenze proportional gesetzt ist, erhält seine Berechtigung erst durch die bestätigenden Versuche (vgl. § 9).

Zunächst ist offenbar der Gesamtstrom in einer Differenz der austretenden Teilchen gegen die aus der Luft zurückkehrenden anzusetzen:

$$= b \varepsilon - b_1 \varepsilon_1 \quad (b, b_1 = \text{Konstante}).$$

Bei genügend starkem Luftstrom kann aber der zweite Anteil gegen den ersten vernachlässigt werden.

Nehmen wir die Konzentration des Thorium *X* zunächst als räumlich konstant an, so finden wir für den stationären Strömungszustand der Emanation:

$$(14) \quad 0 = \kappa \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} + \alpha c - \lambda \varepsilon.$$

$$(15) \quad \left(\kappa \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_{x=0} = b \varepsilon.$$

Die Lösung dieser Gleichungen ist:

$$(16) \quad \varepsilon = \frac{\alpha c}{\lambda_e} \left\{ 1 - \frac{b}{b + \sqrt{\lambda_e \kappa}} \cdot e^{-\sqrt{\frac{\lambda_e}{\kappa}} \cdot x} \right\}.$$

Bezeichnen wir die Strömung der Emanation durch die Grenze mit *S*, so finden wir für *S*:

$$(17) \quad S = \left(\kappa \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{\alpha c}{\lambda_e} \cdot \frac{b \sqrt{\lambda_e \kappa}}{b + \sqrt{\lambda_e \kappa}}.$$

Gleichung (17) zeigt, daß die Strömung der Emanation aus der Lösung in die Luft der Thorium-*X*-Konzentration *c* pro-

portional ist. Bei dieser Ableitung ist vorausgesetzt, daß die Konzentration c von der Grenze in das Innere konstant ist. Bei dem Diffusionspräparat stellt sich jedoch während des Ausgleichens der Unterschiede durch Diffusion ein Anwachsen von c ins Innere ein. Die aus tieferen Schichten herausdringende Emanation gelangt aber nur in äußerst geringem Bruchteil zur Wirksamkeit, wie aus folgender Schätzung hervorgeht.

Wir setzen für κ den von Wallstabe¹⁾ für Radiumemanation gefundenen Wert des Diffusionskoeffizienten in Wasser ein, welcher nicht weit vom Diffusionskoeffizienten für Thoriumemanation abweichen wird, nämlich:

$$\kappa = 0,07 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} = 8 \times 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}},$$

ferner ist

$$\lambda_e = 0,0115 \frac{1}{\text{sec}}$$

$$\sqrt{\frac{\kappa}{\lambda_e}} = 8,4 \times 10^{-3} \text{ cm} = 0,084 \text{ mm},$$

daraus folgt nach Gleichung (16), daß in der Tiefe von 0,4 mm die Emanationsdichte um weniger als 1 Proz. von der Dichte in großen Tiefen abweicht.

Wegen dieses Umstandes ist von vornherein zu erkennen, daß bei veränderlicher Thorium-X-Konzentration die Emanationsströmung nur durch die Thorium-X-Dichte in einer dünnen Grenzschrift bedingt ist. Um den Einfluß des Anstieges der Dichte nach innen zu berechnen, ist es sicher gestattet, die Konzentration c für $x = 0$ zu entwickeln:

$$(18) \quad c = c^0 \left(1 + \frac{\sigma}{2} x^2 \right),$$

Grenzbedingung: $\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = 0$, vgl. p. 240 Bedingung (II).

Aus der Diffusionsgleichung folgt:

$$(19) \quad \sigma = \frac{1}{c^0} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_{x=0} = \frac{1}{k c^0} \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{x=0}.$$

1) E. Rutherford, Radioactivity p. 235.

Fügen wir den Ansatz (18) in die Gleichung (14) ein, so ändert sich diese Gleichung in:

$$(20) \quad \kappa \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} + \alpha c \left(1 + \frac{\sigma}{2} x^2 \right) - \lambda_e \varepsilon = 0.$$

Als Lösung von (20) mit Bedingung (15) ergibt sich:

$$(21) \quad \varepsilon = \frac{\alpha c}{\lambda_e^2} \left\{ \frac{-b(\kappa \sigma + \lambda_e)}{b + \sqrt{\kappa \lambda_e}} \cdot e^{-\sqrt{\frac{\lambda_e}{\kappa}} \cdot x} + \frac{\lambda_e \sigma}{2} x^2 + \kappa \sigma + \lambda_e \right\}.$$

Bezeichnen wir mit S' die nun resultierende Emanationsströmung, mit S die Strömung für $\sigma = 0$ entsprechend (17), so gilt die Beziehung:

$$(22) \quad S' = S \left(1 + \sigma \frac{\kappa}{\lambda_e} \right).$$

Wollte man diese Korrektur zur Reduktion auf unendlich dünne Oberschicht anbringen, so betrüge sie bei Versuch Nr. 1 (der mit dünnster Schichthöhe ausgeführt ist) maximal für $\tau = 0,1$ etwa 2 Proz., dann im Hauptteil der Kurve auf weniger als 1 Proz. zurückgehend, bei den anderen Versuchen Nr. 2 bis 4 maximal 0,8 Proz. auf 0,1 Proz. im Hauptteil der Kurve abnehmend. Diese Korrektur ist deshalb bei den Beobachtungen als zu geringfügig nicht berücksichtigt.

§ 4. Intensität des Luftstromes.

In den vorhergehenden Betrachtungen haben wir erkannt, daß die Präparate in einen kontinuierlichen Luftstrom gebracht als Emanationsquellen zu betrachten sind, deren Ergiebigkeit der Konzentration des Thorium X in der obersten Schicht proportional ist. Gemessen wird nun der im Prüfgefäß P (vgl. Fig. 1 p. 245) hervorgerufene Sättigungsstrom: die Abhängigkeit dieser Größe von der Geschwindigkeit des Luftstromes muß zunächst diskutiert werden.

Die mit Emanation vermischte Luft strömt in dem Prüfgefäß P in ein kreisförmig gebogenes Messingrohr und durch eine Reihe feiner Löcher auf den Boden gerichtet aus. Unmittelbar unter dem Deckel entweicht die Luft in die Öffnungen eines ebenfalls kreisförmigen Messingrohres, das die Luft aus dem Gefäß wieder herausführt. Falls keine Zirkulationen durch Temperaturdifferenzen verursacht werden, sind

die Bedingungen für eine gleichmäßige von unten nach oben gerichtete Verschiebung der Luftteilchen gegeben. Das Volumen der die Präparate umschließenden Kapseln ist etwa 100 ccm, das Volumen des Prüfgefäßes 1600 ccm. Aus diesen Daten im Verein mit der Abfallskonstanten λ_e läßt sich unschwer errechnen, wie groß, in relativem Maß gemessen, die Zahl der Ionen ist, die von der Emanation während des Durchströmens des Prüfgefäßes bei einer bestimmten Intensität des Luftstromes erzeugt werden. Strömt die Luft langsam, so wird die in P hineingelangende Emanation zwar vollständig ausgenutzt, aber ein großer Bruchteil zerfällt vor dem Eintritt. Strömt die Luft schnell, so gelangt die Emanation zum größten Teil in das Gefäß hinein, wird aber auf der anderen Seite herausgetrieben, bevor ihre Wirksamkeit erschöpft ist. Die Rechnung ergibt für die Wirksamkeit jederzeit Proportio-

Fig. 2.

nalität mit der Stärke der Emanationsquellen, falls der Luftstrom konstant gehalten wird. Sie zeigt, daß bei konstanter Emanationsquelle ein Maximum eintritt bei einer Intensität der Luftströmung von etwa 500 ccm pro Minute, wenn für $\lambda_e = \frac{1}{87''}$ genommen wird.

Die experimentelle Prüfung der Funktion, roh ausgeführt, weil für die Messung des Luftstromes eine grobe Teilung am Zinkbehälter des Gasometers diente, gab genügend Übereinstimmung (vgl. die entsprechende Fig. 2). Eine genaue Untersuchung könnte zu einer experimentellen Feststellung von λ_e führen. Für den vorliegenden Zweck reicht es aus, den Luftstrom auf das Maximum der Wirkung einzustellen, um mög-

lichst unabhängig von Änderungen der Strömungsgeschwindigkeiten zu werden. Die grobe Einstellung wurde durch Regulierung des Gasdruckes, die Feineinstellung durch Einschalten von Kapillarrohrstücken in die Luftstromleitung bewirkt.

Die Intensität der Emanationsquelle hängt nach Gleichung (17) von der Größe b ab, die eine Funktion der Temperatur sein wird. Ihr Einfluß ist durch die Vergleichung mit dem Kontrollpräparat eliminiert. In die Endresultate gehen auf diese Weise nur relative Aktivitäten der beiden unter möglichst gleiche Bedingungen gestellten Präparate ein.

§ 5. Messung des Sättigungsstromes.

Für die Messung des Sättigungsstromes wurde eine weiter unten näher beschriebene Nullmethode angewandt. Zur Feststellung der Potentiale diente ein Elektrometer Mascart-Stöhrerscher Konstruktion, das für den vorliegenden Zweck umgearbeitet war. Die Glasstabisolation war durch Schwefel-isolation ersetzt worden, an Stelle der Aluminiumnadel diente eine Papiernadel nach Dolezalek, der Spiegelhalter war möglichst erleichtert. Zur Aufhängung war ein sehr feiner Wollastonedraht benutzt, dessen Länge so abgeglichen war, daß die Dauer einer halben Schwingung 35 Sek. betrug. Die Luftdämpfung reduzierte eine Schwingung in 2 Min. auf den 200. Teil. Eine Bewegung der Nadel, hervorgerufen durch Luftströmungen infolge Temperaturdifferenzen im Gehäuse, wurde durch ein die Öffnungen zwischen den Quadranten von unten verdeckendes kreuzförmiges (geerdetes) Tischchen verhindert; gleichem Zwecke diente auch eine das Elektrometer möglichst vollständig umgebende Wattepackung. Es wurde objektive Ablesung angewandt. Die Skala war drei Meter vom Instrument entfernt. Bei 80 Volt Nadelladung gab $\frac{1}{100}$ Volt einen Ausschlag von 40 Skalenmillimetern.

Die Leitung vom Elektrometer zum Prüfgefäß war vollständig in geerdetes Messingrohr eingeschlossen. Die Leitungsverbindungen waren, wo irgend angängig, durch Löten sicher hergestellt. Über den aus dem Elektrometer herausragenden Knopf des mit dem Apparat verbundenen Quadrantenpaares (vgl. Fig. 1, p. 245) war ein Messinghütchen gesetzt, das von den anderen Apparatteilen durch Papier isoliert war. In dieses

Hütchen H war oben eine Schraube S eingesetzt, die einen Kontakt zwischen H und dem Meßkonduktor M herzustellen gestattete. Für gewöhnlich war H geerdet, die Schraube S diente dann zur Erdung von M , legte man an H niedrige Potentiale, so konnte die Elektrometerempfindlichkeit ohne Störung des übrigen Aufbaues kontrolliert werden. Bei Aufhebung des Kontaktes findet infolge Elektrizitätsentwicklung auf M eine geringe Nadelbewegung von 1—2 Skalenmillimetern statt, eine so geringfügige Störung ist jedoch auch bei Quecksilberkontakten sehr schwer zu vermeiden. Die bei Quecksilberkontakten erforderliche umständliche Reinigung wird bei diesem Schraubenkontakt vollkommen umgangen.

In das Hütchen H wird von der Seite das am Prüfgefäß befestigte Rohr R_1 eingeschoben. Dieses birgt im Innern die Verbindungsleitung zwischen dem Zerstreuungskörper M_2 und dem isolierten Quadrantenpaar. Als Prüfgefäß war eine luftdicht verschließbare Konservenbüchse verwendet. Der Abschluß zwischen Dose und Deckel wird durch einen Gummiring bewirkt. Der Deckel ist oben mit einer weiten Öffnung versehen, in die das Messingrohr R_2 durch Kork von P isoliert luftdicht eingesetzt ist. R_2 mit seinem Ansatzstutzen R_1 sind zur Erde abgeleitet. R_2 trägt den luftdicht schließenden Schwefelisolator J , in den zur Verringerung der Oberflächenleitung Rillen gedreht sind. An J ist der Messingstab M_2 festgeschraubt, der unten den Zerstreuungskörper, ein geschlossenes Messingrohr M_3 , trägt. Ein Spannungsübergang von P zum Meßkonduktor M kann nicht stattfinden, da das zur Erde abgeleitete Rohr R_2 trennt.

Die bisher beschriebenen Apparateile würden ausreichen, um in Verbindung mit einer kleinen Hochspannungsbatterie die Messung des Sättigungsstromes durch Beobachtung der Aufladegeschwindigkeit zu gestatten. Diese einfache direkte Methode wurde jedoch aus zwei Gründen nicht angewandt: 1. Der durch die Ionen der Emanation vermittelte Sättigungsstrom ist kleinen zeitlichen Schwankungen unterworfen, vermutlich hervorgerufen durch kleine Änderungen in der Luftströmung durch die Gefäße. Diese Schwankungen übertragen sich auf die Nadel und können zu sehr fehlerhaften Werten für die Nadelgeschwindigkeit führen. Nur durch Mittelbildung über viele in kurzer Folge gemachte Messungen könnten besser

übereinstimmende Werte erlangt werden. Diese Mittelbildung über längere Zeiträume wird durch die später zu beschreibende Nullmethode mühelos erreicht. 2. Die direkte Methode fordert konstante Elektrometerempfindlichkeit, sorgfältige Regulierung der Dämpfung. Da kein Dolezalek-Elektrometer, sondern ein altes umgebautes Instrument verwendet wurde, mit dem umständlich zu hantieren war, so wären durch diese Forderungen Schwierigkeiten entstanden. Hierzu kommt, daß Herstellung und Eichung von Zusatzkapazitäten notwendig gewesen wären zur Erweiterung des Meßbereiches.

Die verwendete Nullmethode half über alle diese Schwierigkeiten fort und gestattete sehr präzise Messungen. Der Nullmethode liegt der Gedanke zugrunde, den kontinuierlichen Sättigungsstrom durch einen diskontinuierlichen Strom: alle 2 Sekunden ein geladener Tropfen zu kompensieren.¹⁾²⁾

Die notwendige Erweiterung des Aufbaues geht von dem Messingstab M_2 aus; dieser ragt in die obere geerdete Hülle F hinein und trägt hier die Blechplatte M_4 . Auf dieser steht ein mit Stanniol beklebtes Becherglas M_6 , das oben bis auf eine kreisförmige Öffnung durch eine Blechplatte geschlossen ist. Das Stanniol des Becherglases ist an M_4 angelötet. In dieses Gefäß fallen die geladenen Tropfen, ihre Ladung vollständig an M abgebend. Als tropfende Flüssigkeit dient eine mäßig konzentrierte Kupfersulfatlösung, deren Vorrat sich in der Mariotteschen Flasche V befindet. Die Luft tritt in die Flasche durch die $3/4$ m lange Kapillare (Durchmesser etwa $3/4$ mm) K_1 , die unten schräg abgeschliffen ist. Fallen die Tropfen, so perlen die Luftbläschen aus der Kapillare mit etwa derselben Häufigkeit wie der Tropfenfall. Die Reibung der Luft in dem engen Rohr bewirkt, daß der Druckausgleich so regelmäßig erfolgt. Die Niveaudifferenz, welche die Flüssigkeit zum Austropfen treibt, ist auf diese Weise sehr gut konstant;

1) F. Harms, Ann. d. Phys. 10. p. 816. 1903.

2) Ein Versuch, den Kompensationsstrom durch Ionisation der Luft eines Luftkondensators mittels Uranstrahlen und Variierung der Potentialdifferenz zwischen den Platten zu erzeugen, führte nicht zu befriedigenden Resultaten. Der Initialstrom in einem derartigen Kondensator ist gegen geringe Luftströmungen, wie sie bei nicht ganz konstanter Temperatur stets entstehen, äußerst empfindlich.

trotzdem ist es aber nicht möglich, ohne Benutzung von Flüssigkeitsreibung einen genügend langsamen, gleichmäßigen Tropfenfall zu erzielen. Die Kupfersulfatlösung fließt daher nach Passieren eines Hahnes durch ein horizontal gestelltes $1\frac{1}{2}$ m langes, $\frac{3}{4}$ mm weites Kapillarrohr K_2 , gelangt dann in ein verkupfertes Messingrohr, welches in einem 4 cm langen Röhrchen endet von 1,5 mm äußerem und 0,7 mm innerem Durchmesser. Dieses Röhrchen ragt frei durch eine kleine Öffnung von oben in die Schutzkappe Q hinein. Q ist aus Messing hergestellt und durch eine Drahtspirale an die Erdleitung angeschlossen. Die gesamte Niveaudifferenz vom unteren Ende der Kapillare, welche die Luft zuführt, bis zum unteren Ende des Röhrchens beträgt etwa 15 cm; durch den entsprechenden Druck wurde die Flüssigkeit durch die enge Leitung getrieben mit einer Stromstärke, die einem Ausfluß von einem Tropfen in 2 Sekunden entsprach. An das Messingrohr, aus dem die Flüssigkeit abtropfte, konnte nun eine variable Spannung angelegt werden:

Durch zwei Widerstandskasten (R_1 und R_2) gleicher Bauart vom Gesamtwidestand je 1110 Ohm floß ein Strom von 10—20 Milliampère, der durch ein Präzisionsmilliamperemeter von Siemens & Halske kontrolliert wurde. An die Verbindungsleitung der beiden Rheostaten war die Zuleitung zum Tropfapparat angeschlossen. Je nach Verteilung des konstanten Gesamtwidestandes von 1100 Ohm über die beiden Kasten variiert die Spannung am Tropfapparat. Sie ist proportional mit der Zahl der eingeschalteten Ohm des Rheostaten I.¹⁾ Den Meßstrom lieferten 11 Akkumulatoren.

Für den übrigen Apparat diente eine Hochspannungsbatterie von 160 Akkumulatoren als Spannungsquelle.

Zur Kontrolle des Luftstromes war ein schräg liegendes Wassermanometer eingeschaltet, welches Druckschwankungen von $\frac{1}{10}$ mm Wasser erkennen ließ.

§ 6. Prüfung des Tropfapparates.

Bei der Darstellung der ausgeführten Messungen beginnen wir mit der Prüfung des Tropfapparates. Die Größe des ab-

1) Vgl. jedoch weiter unten p. 255.

fallenden Tropfens hängt offenbar ab von der Art und Weise, in der die Flüssigkeit das Rohrende benetzt. Durch Einfetten des Ausflußröhrchens kann man erreichen, daß der Tropfen unmittelbar erst am Endquerschnitt der Röhre kugelig ansetzt. Tropfen nach Tropfen kann sich so bilden, ohne daß die Benetzung des Rohres im Lauf von Stunden merkliche Fortschritte macht. Eine andere Größe der Tropfen wird dadurch bestimmt, daß das Rohrende vollkommen benetzt ist. Das Gewicht der Tropfen ist dann 2 Proz. größer als zuvor.

Beispiel für die Konstanz des Tropfengewichtes: Bei Versuch Nr. 1 war morgens das Röhrchen schwach eingefettet worden und dann der Tropfenfall in Gang gesetzt, der bis zum Abend ununterbrochen in Tätigkeit blieb. Das Gewicht von je 50 Tropfen wurde im Laufe des Tages 10 mal festgestellt; die Werte lagen alle zwischen 1,050 und 1,055 Gramm. Die Temperatur des Zimmers schwankte während dieser Zeit zwischen $8,6^{\circ}$ und $9,5^{\circ}$.

Die auf einem Tropfen vorhandene elektrische Ladung hängt linear ab sowohl von dem Durchmesser des Tropfens, wie von der angelegten Spannung. Eine Veränderung der Tropfengröße durch die elektrischen Spannungen war für die benutzten Potentiale unmerklich. Die durch die Tropfen bewirkte Elektrizitätsübertragung in der Zeiteinheit ist umgekehrt proportional dem zwischen zwei Tropfenfällen verstreichenden Zeitintervall. Daß dieses Tropfintervall stark von der Temperatur abhängt, ist vorauszusehen: die zugeführte Flüssigkeitsmenge wird wegen der eingeschalteten Kapillare durch die innere Reibung der Flüssigkeit bedingt. Die Flüssigkeitsreibung nimmt aber für 1° Temperatursteigerung um mehrere Prozente ab. Die hierdurch hervorgerufene Vergrößerung des Flüssigkeitszustromes wird nun, da die Tropfengröße sich wenig ändert, die Tropfenzahl in der Zeiteinheit in konstantem Verhältnis ändern. Der Tropfapparat bekommt so einen Temperaturkoeffizienten, der dem der Flüssigkeitsreibung gleich ist. Genaue Messungen müssen daher in einem Raum mit geringen Temperaturschwankungen ausgeführt werden (diese Bedingung wurde in unserem Fall schon durch den starken Einfluß der Temperatur auf die Diffusion auferlegt). Es ist jedoch leicht, die Tropfgeschwindigkeit während jedes Ver-

suches mit Hilfe einer Stopuhr zu messen. Aus solchen Kontrollmessungen, die während des Versuches Nr. 1 gemacht wurden, ergibt sich für die Abhängigkeit des Tropfintervalles J von der Temperatur t :

$$J = (2,37 - 0,07(t - 9,0^\circ)) \text{ sec.}$$

Sind nur relative Messungen zwischen zwei Präparaten erforderlich, so kann man durch abwechselndes Messen den Temperatureinfluß eliminieren.

Die abfallenden Tropfen gelangen in das als Faraday'sches Gefäß funktionierende Becherglas und geben ihre ganze Ladung an das System M ab.

Ist das Ausflußrohr zur Erde abgeleitet, so haben die fallenden Tropfen eine geringe positive Ladung, wenn die Ausflußstelle sich in freier Luft befindet. Wird die Schutzkappe Q übergesetzt, so haben die Tropfen eine negative Ladung (Kontaktpotentiale). Die Stärke dieser Ladung läßt sich am besten prüfen, wenn an das Ausflußrohr eine Kompensationsspannung von der Größe gelegt wird, daß die Elektrometernadel während des Tropfenfalls in Ruhe bleibt. Bei übergesetzter Kappe Q beträgt diese Kompensation $+0,32$ Volt; die Ruhestellung der Nadel ist eine vollkommen sichere. Ohne Schutzkappe ist die Kompensation negativ; die Nadelbewegung ist jedoch nicht bestimmt, sondern es finden Schwankungen statt. Solche unruhige Wanderungen der Nadel treten auch mit Schutzkappe ein, wenn an Stelle der Kupfersulfatlösung reines Wasser als Tropfflüssigkeit genommen wird. Die selbsttätige Tropfenladung wird durch verschiedene Ursachen hervorgerufen sein; es soll hierauf nicht näher eingegangen werden, da es für unsere Meßzwecke genügt, daß durch eine bestimmte Kompensation eine sichere Ruhestellung der Nadel erreicht werden kann.

§ 7. Empfindlichkeit der Beobachtungsmethode.

Wir hatten gefunden, daß der von dem Präparate in das Prüfgefäß übertretende Luftstrom einen Emanationsgehalt hat, der der Konzentration des Thorium X in der obersten Schicht des Präparates proportional ist. Dem Emanationsgehalt proportional ist die Zahl der Ionen, die in der Zeiteinheit im Prüfgefäß P gebildet werden. Wird zwischen P und M ein

hinreichend starkes elektrisches Feld unterhalten, so ist der Stromübergang von P nach M wiederum der Neubildung der Ionen proportional. Dieser Strom wird ausgeglichen durch die Ladungen der fallenden Tropfen. Diese Ladungen sind den an das Ausflußrohr gelegten Spannungen nach Abzug der Spannung für den Effekt Null proportional. Diese Spannungen sind endlich bei konstantem Meßstrom dem im Rheostat I gezogen Widerstand in Ohm proportional. Die Größe dieses Widerstandes ist also der unmittelbare Gegenstand der Messung. Da es für unseren Zweck nur auf relative Werte der Aktivitäten ankommt, sind diese bei den Versuchsdaten direkt durch die Zahl der gezogenen Ohm angegeben.

Um aber eine Vorstellung von der Empfindlichkeit des Beobachtungsapparates zu geben, sollen im folgenden einige Absolutwerte geschätzt werden.

Der durch die Rheostaten fließende Meßstrom betrug meistens 20,0 Milliamp. Bei den Messungen wurden nur ganze Ohm berücksichtigt. Einem einzelnen Ohm entspricht nun eine Spannung am Ausflußrohr von 0,02 Volt. Diese Spannung ruft einen Stromübergang auf das Elektrometer von $1,4 \times 10^{-15}$ Amp. hervor (aus Tropfengröße und Tropfenzahl berechnet). Ihm entspricht eine Verschiebung des Lichtstreifens auf der Skala von 26 mm in 5 Min. Berechnen wir, um eine Vergleichszahl zu haben, den durch selbständige Ionisation der Luft (angenommen 30 Ionen pro Kubikzentimeter und Sekunde; $c = 3,1 \times 10^{-10}$ E.St.E.) in dem Prüfgefäß von 1600 ccm Inhalt möglichen Sättigungsstrom, so finden wir 5×10^{-15} Amp. $\frac{1}{3}$ dieser Größe konnte also noch festgestellt werden. Der größte gemessene Strom entspricht einer Spannung am Ausflußrohr von 20 Volt und beträgt $1,4 \times 10^{-12}$ Amp.

Kurz aufeinanderfolgende Messungen eines Emanationsgehaltes von 100 Einh. weichen um 1 bis 2 Einh. voneinander ab. Diese Meßfehler sind aber vermutlich vorwiegend dadurch bedingt, daß der Emanationsgehalt durch Änderungen in der Luftzirkulation schwankte, nicht durch Unregelmäßigkeiten am Tropfapparat. Hierfür spricht einmal, daß absichtlich hervorgerufene Druckschwankungen beträchtliche Wanderungen der Elektrometernadel erzeugten (das Gasometer hielt den treibenden Druck von etwa 4 cm Wasser auf 0,1 bis 0,2 mm konstant),

und auch wohl, daß bei wachsendem Emanationsgehalt der Meßfehler entsprechend anstieg.

§ 8. Messung der Präparataktivitäten.

Die Herstellung der Thorium-X-Lösung erfolgte auf bekanntem Wege. Die zur Verfügung stehenden 180 g Thornitrat wurden in 2 l Wasser gelöst, das Thorium mit reinem Ammoniak gefällt; das Thorium-X-haltige Filtrat zur Trockne eingedampft, das Ammoniaksalz durch Erhitzen verdampft. Die dann fast vollkommen reine Schale wurde mit 100 ccm Wasser gründlich ausgespült. Diese 100 ccm stellten das Material für die Versuche dar. Nach einer Woche konnte das Thorium zu neuer Thorium-X-Gewinnung benutzt werden. Die Ausbeute an Thorium X bei den einzelnen Fällungen war sehr verschieden groß.

Die Spannung, die an das Prüfgefäß *P* angelegt wurde, betrug — 160 Volt; sie erwies sich als ausreichend zur Erzielung des Sättigungsstromes bei allen vorkommenden Aktivitäten.

War der Luftstrom abgestellt, so mußte an den Tropfenfall eine kleine positive Spannung angelegt werden, die etwa 30 Ohm entsprach, um die Nadel in Ruhe zu halten. Diese Spannung wird bedingt: 1. durch die freiwillige negative Tropfenladung; 2. durch Stromübergang von *P* nach *M*. Dieser Stromübergang hätte minimal durch 3 bis 4 Ohm kompensiert werden müssen, entsprechend der natürlichen Ionisation; statt dessen waren etwa 10 Ohm erforderlich, im Laufe eines Versuchstages auf 30 Ohm ansteigend. Diese Differenz erklärt sich daraus, daß das Prüfgefäß *P* ständig mit etwas induzierter Aktivität infiziert war; gingen während eines Versuchstages viele Liter emanationshaltiger Luft durch *P* hindurch, so stieg die Menge induzierter Aktivität entsprechend an.

Diese ohne Luftstrom nötige kompensierende Spannung muß offenbar von der mit Luftstrom gemessenen abgezogen werden.

Diese in Abzug zu bringende Spannung, die häufig gemessen wurde, ist im folgenden mit *C* bezeichnet (Kompensation), die Gesamtaktivität mit *B* (Bruttoaktivität), die wirkliche Aktivität der Präparate mit *A*. Es ist also

$$A = B - C.$$

Gemessen sind diese Größen alle in Ohm des Rheostaten I, wobei der Meßstrom konstant 20,0 Milliamp. betrug.

Für die Versuche diene einerseits die vollkommen klar filtrierte Thorium-X-Lösung, andererseits destilliertes Wasser, beide Teile waren durch Lösung von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proz. reinsten Gelatine in eine bei etwa 15° erstarrende Gallerte verwandelt.

Die Kristallisierschälchen waren von etwa anhaftenden aktiven Resten auf das sorgfältigste gereinigt. Ebenso wurde auf vollkommene Glätte und Ebenheit der Gelatineschichten geachtet. Die Gelatinierung der Lösungen wurde unmittelbar vor Beginn der Versuche vorgenommen.

§ 9. Kontrollierende Vorversuche.

Um die Proportionalität von Konzentration und Emanationsvermögen zu prüfen, wurde eine Versuchsreihe in der Weise vorgenommen, daß ein Präparat von bestimmter Konzentration gemessen wurde, mit inaktiver Gelatine in bekanntem Maße verdünnt, und das aus der veränderten Konzentration berechnete Emanationsvermögen mit dem beobachteten verglichen. Die innerhalb der Versuchsfehler (4 Proz.) liegenden Abweichungen von der Proportionalität lassen keine Gesetzmäßigkeit erkennen. Zur Verdeutlichung einer von diesen Versuchen als Beispiel:

Anfangsaktivität:

$$B = 175,$$

$$C = 29,$$

$$A = 146,$$

anfängliche Menge 11,4 g;

hinzugefügte inaktive Gelatine . . . 14,0 g;

berechnete Aktivität:

$$A = 146 \frac{11,4}{25,4} = 66;$$

beobachtet:

$$B = 98 \quad B = 96,$$

$$C = 30 \quad C = 30,$$

$$A = 68 \quad A = 66.$$

Die Abweichung zwischen berechneter und beobachteter Aktivität beträgt weniger als 2 Proz.

Bei dem Diffusionsversuch Nr. 2 wurden die Tropfgeschwindigkeiten und Tropfengewichte sorgfältig kontrolliert, es können daher die an dem Kontrollpräparat gemachten Messungen herangezogen werden zu der Prüfung, ob die aus dem Emanationsvermögen gemessene Aktivität den normalen zeitlichen

Abfall in einer Exponentialfunktion zeigt. Ist dies der Fall, so bietet es einen anderen Beweis für die Proportionalität zwischen Emanationsvermögen und Konzentration.

In der folgenden Tabelle ist in der ersten Kolumne die Zeit in Stunden als Einheit aufgeführt. Die zweite Kolumne bringt die beobachteten Bruttoaktivitäten, die in der dritten Kolumne auf konstanten Tropfenfall reduziert sind; die vierte Kolumne enthält die wirklichen Aktivitäten; die fünfte Kolumne die Briggschen Logarithmen der Kolumne 4 (vgl. Fig. 3).

1.	2.	3.	4.	5.
Zeit	<i>B</i>	<i>B</i> (red.)	<i>B</i> - <i>C</i>	Log (<i>B</i> - <i>C</i>)
0,58	570	565	530	2,724
2,5	545	543	510	2,708
5,0	535	533	491	2,691
7,25	535	535	490	2,690
9,41	525	530	480	2,681
21,5	455	468	423	2,626
24,25	455	455	413	2,616
28,75	440	445	403	2,605
46,5	400	395	362	2,560
69,0	372	356	326	2,513
93,0	335	320	290	2,462
142,0	205	207	177	2,248

Fig. 3.

Die Zahlen der letzten Kolumne, als Funktion der Zeit aufgetragen, liegen innerhalb der Meßfehler auf einer Geraden. Die Abnahme der Aktivität läßt sich darstellen durch:

$$A = A_0 10^{-0,00810 t}.$$

Dabei ist *t* in Stunden gemessen.

Nach Soddy, Radioaktivität p. 154, ist für Thorium X:

$$A = A_0 10^{-0,00813 t}.$$

Mit diesem Wert stimmt der beobachtete sehr gut überein.

Die Versuchsreihe zeigt also ebenfalls, daß Proportionalität zwischen Konzentration und Emanationsvermögen besteht.

§ 10. Diffusionsversuche.

Zur endgültigen Berechnung des Diffusionskoeffizienten wurden vier in jeder Beziehung störungsfrei verlaufene Versuche ausgewählt. Von diesen Versuchen sind für die beiden ersten die Zahlen so gewonnen worden, daß derjenige Widerstand des Rheostaten I ermittelt wurde, bei dem eine möglichst geringe Nadelbewegung beobachtet wurde.

Da die Nadel, wie schon erwähnt, bei den Emanationsmessungen kleine regellose Schwankungen ausführt, ist die genaue Abgleichung des Widerstandes zeitraubend und mühsam; deswegen wurde diese Art der Messung bei den Versuchen Nr. 3 und 4 durch ein einfacheres und genaueres Verfahren ersetzt: Die Abgleichung wurde nur bis auf 10 Ohm genau ausgeführt, die an diesen Wert noch anzubringende Korrektur durch die Beobachtung der Wanderung der Elektrometernadel in 5 Min. bei dieser angenäherten Kompensierung gefunden. Der hierbei nötige Reduktionsfaktor, welcher offenbar von der Elektrometerempfindlichkeit abhängt, wurde in bestimmten Zeitabständen gemessen. Er erwies sich als eine ziemlich konstante Größe.

Die Zeit eines Versuchstages war in Perioden unterteilt worden. Im folgenden soll die Reihe der Messungen während einer solchen Periode angegeben werden. Es wurde begonnen mit der doppelten Messung der Größe C ; diese Messung, welche sehr genaue Werte gab, wurde gleichzeitig zur Prüfung des Reduktionsfaktors verwandt, indem C mit zwei um 5 oder 10 Ohm differierenden Widerständen gemessen wurde. Dann wurde der Luftstrom so angestellt, daß er zunächst über das Diffusionspräparat floß. Nach 5 bis 7 Min. war der stationäre Zustand der Emanationsverteilung erreicht, und dann wurden zwei Messungen des Emanationsvermögens von je 5 Min. ausgeführt. Nun wurde der Luftstrom durch Änderung der Hahn-

stellungen über das Kontrollpräparat geführt, auch dieses nach 7 Min. 2mal gemessen; dann wurde noch einmal eine Doppelmessung des Diffusionspräparates ausgeführt, und schließlich, nachdem der Luftstrom 7 Min. ganz abgestellt war, die nun vergrößerte Aktivität des Prüfgefäßes, d. h. die Größe C doppelt gemessen. Beispiel einer solchen Periode aus Versuch Nr. 3:

$$\begin{array}{lcl}
 5^{\text{h}} 50': 30 + \frac{75}{11} = 37 & \left. \vphantom{\begin{array}{l} 5^{\text{h}} 50' \\ 5^{\text{h}} 58' \end{array}} \right\} C, \\
 5^{\text{h}} 58': 35 + \frac{20}{11} = 37 & & \\
 6^{\text{h}} 20': 330 + \frac{85}{11} = 338 & \left. \vphantom{\begin{array}{l} 6^{\text{h}} 20' \\ 6^{\text{h}} 27' \end{array}} \right\} B_d, \\
 6^{\text{h}} 27': 340 + \frac{10}{11} = 341 & & \\
 6^{\text{h}} 38': 380 + \frac{200}{11} = 398 & \left. \vphantom{\begin{array}{l} 6^{\text{h}} 38' \\ 6^{\text{h}} 45' \end{array}} \right\} B_c, \\
 6^{\text{h}} 45': 400 - \frac{100}{11} = 391 & & \\
 6^{\text{h}} 57': 360 - \frac{80}{11} = 353 & \left. \vphantom{\begin{array}{l} 6^{\text{h}} 57' \\ 7^{\text{h}} 2' \end{array}} \right\} B_d, \\
 7^{\text{h}} 2': 360 + \frac{10}{11} = 361 & & \\
 7^{\text{h}} 15': 30 + \frac{150}{11} = 44 & \left. \vphantom{\begin{array}{l} 7^{\text{h}} 15' \\ 7^{\text{h}} 22' \end{array}} \right\} C, \\
 7^{\text{h}} 22': 40 + \frac{40}{11} = 44 & &
 \end{array}$$

Die Reihenfolge der Messungen in diesem Beispiel ist die vorher angegebene. In jeder Zeile steht nach der Zeitangabe die Zahl der gezogenen Ohm, die zur angenäherten Kompensation dienten. In dem dann folgenden Bruch gibt der Zähler die während 5 Beobachtungsmin. entstandene Ablenkung der Nadel vom Nullpunkt in Skalenmillimetern an, der Nenner entspricht dem Reduktionsfaktor. Die beiden Messungen für C am Anfang der Periode führen bei verschiedener angenäherter Kompensation durch den Reduktionsfaktor zum gleichen Resultat. Ebenso stimmen die beiden Messungen für C am Schlusse gut überein.

Während einer Periode ist C um sieben Einheiten gewachsen.

Die Messungen an dem Diffusionspräparat zeigen, daß der Meßfehler etwa $\pm 1,5$ Proz. beträgt.

Der Fortschritt der Diffusion ist an dem Unterschied der Werte der Beobachtungspaare, die eine halbe Stunde zeitlich differieren, deutlich zu erkennen.

Die beiden Messungen in der Mitte der Periode am Kontrollpräparat zeigen ebenfalls, daß die Meßgenauigkeit durch $\pm 1,5$ Proz. gegeben ist.

Durch derartige Meßperioden, die zum Teil sofort aneinander angeschlossen wurden oder durch eine Zwischenzeit voneinander getrennt waren, wurden die Werte für die Versuchstabellen gewonnen. Bei der Eintragung in die folgenden Tabellen wurde von den Beobachtungspaaren zunächst das Mittel genommen und dieses auf eine mittlere Zeit bezogen. Der Anstieg der Größe C wurde über die Zeit der Periode gleichmäßig verteilt und von den gemessenen Bruttowerten in Abzug gebracht. Die Messung am Kontrollpräparat wurde der unmittelbar vorausgehenden und folgenden Messung am Diffusionspräparat zugeordnet.

Zu den Tabellen ist zu bemerken: Der Versuch Nr. 1 ist ohne Kontrollpräparat ausgeführt, die beobachteten Werte für die Konzentration des Diffusionspräparates in Kolumne 2 sind in Kolumne 4 wegen des Abfalles reduziert (Konstantenwert $\lambda = 1/5,79$ Tage).

Im übrigen ist in allen Angaben gleich verfahren. Die erste Kolumne gibt die seit der Übersichtung verflossene Zeit in Stunden als Einheit an, dann folgen (2.) Aktivität des Diffusionspräparates, (3.) Aktivität des Kontrollpräparates, (4.) Verhältnis beider.

Die für dieses c/c_0 als Funktion von t beobachteten Werte unterscheiden sich für die einzelnen Versuche offenbar einmal dadurch, daß die benutzten Anfangskonzentrationen verschieden waren. Da die absoluten Konzentrationen keinen Einfluß haben, können die Daten der einzelnen Versuchsreihe durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor ϱ auf ein Normalmaß reduziert werden. Zweitens differieren die Versuche, weil verschiedene Schichthöhen benutzt sind. Der Einfluß der Schichthöhe l ist nun nach Formel (6) p. 241 dieser, daß die Zeiten vom Augenblick der Übersichtung bis zur Erreichung eines

bestimmten Bruchteiles der Endkonzentration proportional dem Quadrate der Schichthöhen sind. Die Versuchsreihen können daher durch eine Zeitreduktion (α) auch auf einen zeitlichen Normalverlauf gebracht werden. Denken wir in einer $\gamma\tau$ -Ebene die beobachteten Konzentrationen als Funktion der Beobachtungszeit aufgetragen, so liegt die Aufgabe vor, durch geeignete Ordinaten- und Abszissenreduktion die Beobachtungswerte an die normale Diffusionsfunktion $\gamma = \varphi(\tau)$ möglichst nahe anzuschließen. Dies ist auf dem gegebenen Wege geschehen, daß für φ und α zunächst Näherungswerte angenommen wurden, und dann nach der Methode der kleinsten Quadrate die noch an φ und α anzubringenden Korrekturen berechnet wurden. In Kolumne 5. sind die reduzierten Zeiten aufgeführt, 6. enthält die den reduzierten Beobachtungszeiten entsprechenden Werte der Diffusionsfunktion, 7. die reduzierten Konzentrationen, 8. die 1000fache Differenz von 7. und 6.

Versuch Nr. 1.

1.	2.	4.	5.	6.	7.	8.
t	c	$c_{\text{red.}}$	$\tau = \alpha t$	$\varphi(t)$ ber.	$x = \varphi \cdot c_{\text{red.}}$ beob.	$\Delta = 1000(x - \varphi)$
0,35	18	18	0,037	0,001	0,029	+ 28
0,60	32	32	0,065	0,005	0,051	+ 46
0,90	32	32	0,097	0,019	0,051	+ 32
1,25	40	40	0,135	0,048	0,063	+ 15
1,70	50	50	0,183	0,087	0,080	- 7
2,0	68	69	0,216	0,115	0,109	- 6
2,25	82	83	0,242	0,136	0,132	- 4
3,80	156	160	0,410	0,252	0,254	+ 2
5,1	200	207	0,550	0,320	0,328	+ 8
18,0	270	310	1,94	0,493	0,493	0

$$\varphi = 0,00159, \quad \alpha = 0,108.$$

$$l = \frac{26,0}{27,0} \text{ cm}, \quad l^2 = 0,92 \text{ cm}^2.$$

$$\text{Temp. } t = 11,0^\circ.$$

$$k = \alpha \cdot l^2 \cdot \frac{1}{\pi^2 \cdot \log e} = 0,0228 \frac{\text{cm}^2}{\text{h}} = 0,540 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}.$$

Versuch Nr. 2.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
t	c	c_0	$\frac{c}{c_0}$	$\tau = \alpha t$	$\varphi(\tau)$ ber.	$x = q \frac{c}{c_0}$ beob.	$\Delta =$ $1000(x - \varphi)$
0,25	0	540	0,000	0,014	0,000	0,000	0
0,60	5	540	0,009	0,036	0,001	0,005	4
1,9	40	510	0,078	0,114	0,031	0,042	11
2,5	65	510	0,127	0,151	0,059	0,068	9
3,0	82	512	0,160	0,181	0,085	0,084	— 1
3,33	108	512	0,211	0,200	0,102	0,111	9
3,83	131	510	0,256	0,230	0,127	0,136	9
4,60	160	495	0,324	0,277	0,164	0,171	7
7,0	220	490	0,448	0,420	0,258	0,237	— 21
9,1	287	477	0,600	0,547	0,319	0,317	— 2
9,4	280	477	0,588	0,566	0,327	0,311	— 16
21,3	380	415	0,916	1,28	0,467	0,484	17
24,0	380	415	0,916	1,44	0,477	0,484	7
28,6	370	400	0,925	1,72	0,488	0,489	1
46,5	335	365	0,925	2,79	0,499	0,487	— 12
69,0	320	337	0,950	4,17	0,500	0,502	2

$$q = 0,528, \quad \alpha = 0,0600.$$

Querschnitt der Schale = 25,0 qcm.

Aktive Gallerte = 14,84 g

Freie „ = 14,76 g
 29,60 g

1,5 Proz. Gelatine.

$$l = \frac{29,6}{25,0} = 1,184 \text{ cm}, \quad l^2 = 1,400 \text{ cm}^2.$$

$$k = 0,0195 \frac{\text{cm}^2}{\text{h}} = 0,470 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}. \quad \text{Temperatur: } t = 9,0^\circ.$$

Versuch Nr. 3.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
t	c	c_0	$\frac{c}{c_0}$	$\tau = \alpha t$	$\varphi(\tau)$ ber.	$x = q \frac{c}{c_0}$ beob.	$\Delta =$ 1000 ($x - \varphi$)
1,33	22	360	0,061	0,099	0,020	0,021	+ 1
1,50	45	360	0,125	0,113	0,031	0,044	+ 13
3,98	195	360	0,542	0,298	0,180	0,188	+ 8
5,42	259	353	0,732	0,403	0,238	0,254	+ 16
6,39	304	354	0,859	0,476	0,287	0,297	+ 10
6,99	313	354	0,885	0,520	0,307	0,307	0
7,64	327	351	0,930	0,569	0,328	0,322	- 6
8,31	338	351	0,964	0,620	0,347	0,334	- 13
9,62	363	334	1,087	0,716	0,377	0,376	- 1
10,41	366	334	1,095	0,777	0,393	0,380	- 13
21,28	441	312	1,412	1,585	0,483	0,490	+ 7
21,89	430	312	1,378	1,63	0,485	0,477	- 8
29,62	417	290	1,437	2,20	0,496	0,498	+ 2
30,81	415	287	1,437	2,25	0,496	0,498	+ 2
31,00	419	285	1,460	2,30	0,497	0,507	+ 10

$$q = 0,2885, \quad \alpha = 0,0746.$$

Querschnitt der Schale = 25,0 qcm.

Aktive Gallerte = 13,87 g

Freie „ = 13,43 g
 27,30 g

1,5 Proz. Gelatine.

$$l = \frac{27,30}{25,0} = 1,092 \text{ cm}, \quad l^2 = 1,193 \text{ cm}^2.$$

$$k = 0,02075 \frac{\text{cm}^2}{\text{h}} = 0,498 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}. \quad \text{Temperatur: } t = 10,0^\circ.$$

Versuch Nr. 4.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
t	c	c_0	$\frac{c}{c_0}$	$\tau = \alpha t$	$\varphi(x)$ ber.	$x = \varrho \frac{c}{c_0}$ beob.	$\Delta =$ $1000(x - \varphi)$
1,37	3	375	0,008	0,073	0,007	0,011	+ 4
1,92	9	375	0,024	0,101	0,021	0,034	+ 13
3,82	28	375	0,075	0,202	0,103	0,107	+ 4
4,45	33	362	0,091	0,234	0,130	0,130	0
5,23	41	362	0,113	0,276	0,163	0,162	- 1
5,92	43	338	0,127	0,312	0,190	0,182	- 8
6,95	51	333	0,153	0,365	0,225	0,218	- 7
7,72	60	337	0,178	0,406	0,250	0,255	5
22,5	102	311	0,328	1,18	0,458	0,470	12
31,8	98	287	0,342	1,68	0,487	0,488	1
32,7	97	287	0,338	1,72	0,488	0,484	- 4
47,0	89	260	0,343	2,48	0,498	0,490	- 8

$$\varrho = 1,429, \quad \alpha = 0,0528.$$

Querschnitt der Schale = 26,2 qcm.

$$\begin{array}{rcl} \text{Aktive Gallerte} & = & 17,30 \text{ g} \\ \text{Freie „} & = & 17,20 \text{ g} \\ \hline & & 34,50 \text{ g} \end{array}$$

1,5 Proz. Gelatine.

$$l = \frac{34,50}{26,20} = 1,329 \text{ cm}, \quad l^2 = 1,740 \text{ cm}^2.$$

$$k = 0,0214 \frac{\text{cm}^2}{\text{h}} = 0,514 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}. \quad \text{Temperatur: } t = 10,1^\circ.$$

In Fig. 4 auf folg. Seite sind sämtliche Beobachtungen in reduziertem Maß eingetragen. Am Beginn der Kurve liegen alle beobachteten Werte zu hoch. Es rührt dies daher, daß bei der Übersichtung geringe Mengen der unteren Schicht durch

die Kapillarkräfte nach oben gerissen werden. Dies ist am stärksten beim Versuch Nr. 1 geschehen, es wird sich auch mit größter Sorgfalt nicht ganz vermeiden lassen. Der Einfluß dieser Abweichungen auf die Konstante α ist nicht sehr groß.

Fig. 4.

Die Schichthöhe l wurde aus dem Gewicht der Schicht und aus den Dimensionen der Schale abgeleitet.

§ 11. Der Diffusionskoeffizient.

Der Diffusionskoeffizient k berechnet sich dann aus α und l nach Formel (6), p. 241.

In der folgenden Tabelle sind die Werte für k zusammengestellt:

1.	2.	3.	4.	5.
Versuch	t	k_t	k_{10}	$k_{10} - K_{10}$
Nr. 1	11,0°	0,540	0,523	+0,019
„ 2	9,0	0,470	0,487	-0,017
„ 3	10,0	0,498	0,498	-0,006
„ 4	10,1	0,514	0,512	+0,008

Als Beobachtungstemperatur t sind in der zweiten Kolumne die Mittelwerte der Temperatur während der ersten 12 Versuchsstunden aufgeführt. Bei den verwandten Schichthöhen

ist während dieser Zeit der Hauptteil der Diffusion erledigt. Während des Tages betragen die Temperaturabweichungen vom Mittelwert weniger als $0,5^{\circ}$; während der Nacht werden aber erheblich größere Temperaturabnahmen stattgefunden haben. Die durch diese Änderung bedingte Verzögerung des Diffusionsvorganges läßt sich jedoch nicht aus den Versuchsdaten erkennen, die Größe liegt innerhalb der Beobachtungsfehler.

Um die verschiedenen Versuche zu einer gemeinsamen Berechnung von k heranzuziehen, sind die Beobachtungen mittels des Temperaturkoeffizienten reduziert, der sich nach Nernst¹⁾ für die Diffusion eines vollständig dissoziierten Salzes ergibt:

$$k_t = k_{10} \{1 + 0,033(t - 10)\}.$$

Die so reduzierten Werte für k_{10} sind in die Kolumne 4 eingetragen.

Zur Berechnung des Mittelwertes K_{10} sind die Versuche mit Gewichten p versehen. Für p ist angenommen:

$$p = \frac{n - 2}{\sum d^2},$$

wo n die Zahl der Beobachtungen eines Versuches bedeutet.

Die Rechnung ergibt als Größe des Diffusionskoeffizienten von Thorium X bei einer Temperatur von 10° :

$$K_{10} = 0,504 \pm 0,015.$$

Sucht man aus den Versuchen einen Temperaturkoeffizienten zu berechnen, so erhält man etwa den doppelten Wert des aus der Nernstschen Formel hervorgehenden. Da anderweitige Diffusionsversuche den Nernstschen Wert durchaus bestätigt haben, so ist bei der angewandten ungenauen Temperaturmessung dem in einem Intervall von 2° gemessenen Temperaturkoeffizienten kaum Gewicht beizulegen.

Es ist schwer, über die erreichte Genauigkeit der Messung von K Klarheit zu erlangen. Die mögliche Vermischung der Schichten bedingt einen systematischen Fehler, der Variation der Versuchsbedingungen durch Änderung der Schichtdicke sind enge Grenzen gesteckt, so kann die Übereinstimmung eine

1) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 2. p. 613. 1888.

Genauigkeit der Messung vortäuschen, welche vielleicht nicht erreicht ist.

Für die Berücksichtigung des verzögernden Einflusses der Gelatine wäre nach p. 244 an *K* eine Korrektion von +0,015 anzubringen.

Die Beobachtungen lassen sich unter der Annahme erklären, daß Thorium X als einheitlicher Körper diffundiert.

Der radioaktive Körper verhält sich bei der Diffusion gerade so wie die in greifbarer Menge vorhandenen Körper.

Durch die Messungen an radioaktiven Substanzen wird das Ficksche Elementargesetz für ganz außerordentlich geringe Konzentrationen bestätigt.

Unter der wahrscheinlichen Annahme, daß das Thorium X in der Form eines vollständig dissoziierten Salzes in der Lösung enthalten ist und das Kation bildet, sind offenbar die Bedingungen so, daß die Diffusion in überschüssigem Anion stattfindet. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird in diesem Falle nur durch die eigene Beweglichkeit des Kations bestimmt.¹⁾ Versuche über Änderung der Konzentration durch elektromotorische Kräfte könnten zu einer Bestimmung der Wertigkeit des Thorium X führen. Vielleicht gelingt es mir, in dieser Richtung die Untersuchung zu ergänzen.

1) R. A begg u. E. Bose, Zeitschr. f. physik. Chemie **30**. p. 544. 1899.

(Eingegangen 8. August 1906.)