

Hönigschmid O.

Mitteilungen aus dem Institute für Radium-
forschung.

VIII.

Revision des Atomgewichtes des Radiums und Herstellung von Radium-
standardpräparaten

von

O. Hönigschmid.

Ausgeführt mit Unterstützung der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Oktober 1911.)

Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.
Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXX. Abt. IIa. November 1911.

WIEN, 1911.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Mitteilungen aus dem Institute für Radium- forschung.

VIII.

Revision des Atomgewichtes des Radiums und Herstellung von Radium- standardpräparaten

von

O. Hönigschmid.

Ausgeführt mit Unterstützung der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Oktober 1911.)

Die Bestimmung des Atomgewichtes des Radiums ist seit der Entdeckung dieses seltenen Elementes zu verschiedenen Malen von Frau Curie ausgeführt worden. Die ersten Bestimmungen¹ aus den Jahren 1899 und 1900 verfolgten nur den Zweck, die Anreicherung des Radiums in den damals zur Verfügung stehenden Radium-Bariumchloridgemischen auf chemischem Wege zu kontrollieren und führten zu dem wichtigen Ergebnisse, daß das Radium jedenfalls ein höheres Atomgewicht besitze als das Barium, denn mit fortschreitender Anreicherung des Radiums, die auf aktinometrischem Wege leicht zu konstatieren war, stieg auch das Atomgewicht des metallischen Bestandteiles des analysierten Salzes allmählich von 140 auf 174.

Erst im Jahre 1902 hatte Frau Curie² zirka 90 *mg* eines Radiumchlorids zur Verfügung, das sie auf Grund des spektralanalytischen Befundes als praktisch rein ansehen konnte, und war dadurch zum ersten Male in die Lage versetzt, eine

¹ M. Curie, C. r. 129, 760 (1899). C. r. 131, 382 (1900).

² M. Curie, C. r. 135, 161 (1902).

genauere Atomgewichtsbestimmung auszuführen, die aber infolge der kleinen Menge des Salzes auch nur sehr unsichere Resultate liefern konnte. Sie erhielt für das Atomgewicht des Radiums bei drei Analysen die Werte $225\cdot60$, $226\cdot13$ und $224\cdot21$, somit als Mittel $225\cdot31$, wobei sie $Ag = 107\cdot93$ und $Cl = 35\cdot455$ in Rechnung setzte.

Fünf Jahre später gelang es ihr, zirka 400 mg Radiumchlorid herzustellen, das mindestens so rein war, wie das vorstehend erwähnte und dessen Menge auch zur Not ausreichend war, um bei Anwendung zuverlässiger Analysenmethoden zu genauen Atomgewichtswerten zu gelangen. Frau Curie¹ teilt folgende Analysenergebnisse mit:

$$Ag = 107\cdot93, \quad Cl = 35\cdot45.$$

$RaCl_2$	$AgCl$	Atomgewicht von Ra
0·4052	0·39054	226·62
0·4020	0·38784	226·31
0·39335	0·37944	226·42
Mittel. . . .		226·45 ²

Dieser Wert fand eine Bestätigung durch eine gleichzeitig von Thorpe³ ausgeführte Untersuchung, die als Mittelwert dreier Analysen $226\cdot65$ ergab für $Ag = 107\cdot93$ und $Cl = 35\cdot45$. Diese Bestimmung besitzt recht problematischen Wert, da die Menge des Radiumchlorids von 90 mg viel zu klein war, um zuverlässige Resultate erwarten zu lassen. Die von Thorpe mitgeteilten drei Analysenresultate: $225\cdot7$, $226\cdot3$ und $227\cdot7$ weisen demzufolge auch Differenzen auf, die für Atomgewichtsbestimmungen viel zu groß sind, indem sie im Maximum nicht weniger als zwei Einheiten betragen.

Die internationale Atomgewichtskommission hat selbstverständlicherweise Frau Curie's letzten Wert, nämlich $226\cdot45$ als den wahrscheinlichsten akzeptiert.

¹ M. Curie, Le Radium, IV, 349 (1907). C. r. 145, 422 (1907). Traité de Radioactivité, I, 164 (1910).

² Bei der Berechnung der dritten Analyse erhielt Frau Curie infolge eines Rechenfehlers einen zu hohen Wert. Statt $226\cdot42$ hat es richtig zu heißen: $226\cdot37$. Das Mittel ergibt sich dann zu $226\cdot43$.

³ T. E. Thorpe, Zeitschr. f. anorg. Chem., 58, 443 (1908).

Da eine Revision des Atomgewichtes des Radiums, über welche ich im nachstehenden berichten will, mir einen niedrigeren Wert, nämlich 225.95 , ergeben hat, so sehe ich mich genötigt, die von Frau Curie befolgte Analysemethode näher zu besprechen, um die möglichen Mängel derselben aufzudecken.

Frau Curie bereitet ihr Radiumchlorid in folgender Weise zur Analyse vor. Sie dampft eine salzsaure Lösung des Salzes in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene, bringt das Salz dann in einen Platintiegel und trocknet es eine halbe Stunde lang im Trockenkasten bei 150° : Es ist tatsächlich möglich, bei dieser Temperatur krystallwasserhaltiges Radiumchlorid praktisch vollständig zu entwässern, ohne daß es nennenswerte Zersetzung erleidet. Trotzdem wird es aber vorzuziehen sein, das Chlorid im Chlorwasserstoff zu schmelzen, denn mit vollem Recht hält T. W. Richards stets den Grundsatz aufrecht, daß ein mit Krystallwasser abge-schiedenes Salz nur durch Schmelzen zuverlässig entwässert werden kann. Jedenfalls hat man bei einem ungeschmolzenen Salz niemals eine Garantie dafür, daß jede Spur von Wasser entfernt sei. Dazu kommt noch, daß Radiumchlorid, an trockener Luft sich selbst überlassen, unter Abgabe von Chlor und Aufnahme von Sauerstoff ziemlich rasch zersetzt wird. Wird ein auf dem Wasserbade getrocknetes Radiumchlorid 24 Stunden im Exsikkator stehen gelassen, so ist es nach dieser Zeit schon weitgehend zersetzt, was leicht an der beginnenden Gelbfärbung und an dem intensiven Chlorgeruch zu erkennen ist. Wird das Salz also nicht schon kurze Zeit nach dem Trocknen gewogen, gelöst und gefällt, so ist immer die Gefahr einer Zersetzung vorhanden.

Das geschmolzene Salz besitzt nun gegenüber den verwitterten und dadurch äußerst porösen Krystallen eine minimale Oberfläche und damit ist auch die Möglichkeit einer Sauerstoffaufnahme auf ein Minimum herabgedrückt. Tatsächlich beobachtete ich bei dem geschmolzenen Salz selbst nach 20 Stunden noch keinerlei Anzeichen von Zersetzung.

Das getrocknete Salz wägt Frau Curie in einem mit Deckel bedeckten Platintiegel. Sie selbst verweist auf die große

Hygroskopizität des Radiumchlorids, welche es ihr nötig erscheinen läßt, die Wägungen so rasch als möglich auszuführen. Hierdurch erreicht sie vielleicht auf Kosten der Genauigkeit eine Verminderung der Wasserabsorption, ohne sie aber vollständig hintanhalten zu können. Ein Bedecken des Platintiegels mit lose aufliegendem Deckel bietet natürlich nur einen unzureichenden Schutz.

Das gewogene Chlorid löst Frau Curie in einem Becherglase in Wasser, fällt es in der Hitze mit einer heißen Lösung von Silbernitrat und bringt den Niederschlag durch Umrühren mit einem Glasstab in der Wärme zum Absitzen. Diese Methode der Fällung ist sicher zu verwerfen. In der Hitze wird infolge des raschen Zusammenballens des Silberchlorids sehr leicht Radium- und Silbernitrat okkludiert, das nachher kaum auszuwaschen ist. Desgleichen setzt sich hierbei das Silberchlorid an den Glaswänden so fest ab, daß es nur durch mechanisches Reiben mit einem mit Kautschuk umhüllten Glasstab zu entfernen ist. Diese Operation bedingt aber kaum vermeidbare Verluste an Silberchlorid.

Das Silberchlorid wurde von Frau Curie auf einem Papierfilter gesammelt und mit heißem, schwach salpetersaurem Wasser ausgewaschen. Die Anwendung von heißem Wasser für diesen Zweck ist sicherlich ungeeignet, da die Löslichkeit des Chlorsilbers mit der Temperatur rapid wächst. Ich habe bei meinen Analysen stets mit eisgekühltem Wasser gewaschen und jedesmal die Menge des im Waschwasser gelösten Chlorsilbers mittels des Nephelometers ermittelt. Die so gefundenen Mengen schwankten zwischen $0\cdot25$ und $0\cdot50$ *mg* AgCl. Wird also bei Anwendung von Eiswasser soviel von dem Niederschlag in Lösung gebracht und somit der Wägung entzogen, so ist anzunehmen, daß in der Hitze dieser Verlust ganz beträchtlich größer ist, da nach Kohlrausch die Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem Wasser von $0\cdot00076$ *g* in 1000 *cm*³ bei 2° , auf $0\cdot00406$ *g* bei 42° steigt. Dabei ist in Rechnung zu ziehen, daß ein Verlust von $1\cdot00$ *mg* AgCl bei Frau Curie's Analysen eine Erhöhung des Atomgewichtes um $0\cdot7$ bewirkt. Sie erwähnt bei der Beschreibung ihrer Analysen nichts, was darauf schließen ließe, daß sie die Löslichkeit des Chlorsilbers

in Rechnung gezogen hätte und da sie auch keinerlei Angaben über die verwendete Wassermenge und die Temperatur desselben macht, ist es auch nicht möglich, auf Grund der publizierten dürftigen Daten die Größe des möglichen Fehlers zu berechnen. Jedenfalls erreicht derselbe aber zumindest die von Frau Curie selbst angenommene Fehlergrenze von einer halben Einheit des Atomgewichtes.

Den Silberniederschlag trocknet Frau Curie auf dem Filter, äschert dieses separat ein, fügt die Hauptmenge des Niederschlages hinzu und erhitzt zum Schmelzen. Bei diesem Transferieren des Silberchlorids vom Filter auf ein Glanzpapier oder Uhrglas und von da in den Tiegel sind Verluste wohl nur äußerst schwer zu vermeiden.

Die meisten Mängel der von Frau Curie angewandten Analysenmethode bedingen also Verluste an Silberchlorid, würden also dazu führen, daß ein höheres Atomgewicht vorgetauscht wird.

Allerdings können diese Verluste durch andere Analysefehler wenigstens teilweise kompensiert werden. So erweckt es den Anschein, als ob ihr Silberchlorid nicht genügend ausgewaschen worden sei und noch Radiumsalz okkludiert habe. Sie gibt nämlich an, daß ihr Silberchlorid stets radioaktiv und leuchtend war. Ich habe nun bei meinen zahlreichen Analysen des Radiumchlorids niemals ein Leuchten des gut gewaschenen Silberniederschlages beobachten können, im Gegenteil konnte ich konstatieren, daß derselbe nur im Falle mangelhafter Waschung leuchtet. Sie prüft nun allerdings ihr Chlorsilber auf seine Reinheit durch Bestimmung der während des Schmelzens abgegebenen Emanation und findet, daß die Menge des okkludierten Radiumnitrats nicht in Betracht kommen könne. Wie diese beiden Beobachtungen, Leuchten des Niederschlages und Fehlen von Radiumsalz mit meinem Befunde, daß das aus Radiumlösungen abgeschiedene Silberchlorid nach entsprechender Waschung nicht leuchtet, in Einklang zu bringen sind, kann ich momentan nicht erklären.

Berechnet man Frau Curie's Analysen mit den modernen Atomgewichten Ag 107.88 und Cl 35.457 , so ergeben sich die folgenden Resultate:

		Atomgewicht von Ra
RaCl ₂	AgCl	
0·4052	0·39054	226·52
0·4020	0·38784	226·22
0·39335	0·37944	226·27
	Mittel . . .	226·34

Die Differenz zwischen ihren Werten beträgt demnach im Maximum 0·3, ist also größer als die zwischen meinem Mittelwert 225·95 und ihrem niedrigsten Werte 226·22, die nur 0·27 beträgt.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich jedenfalls die Notwendigkeit der Neubestimmung des Atomgewichtes des Radiums nach modernen, höchst erreichbare Genauigkeit verbürgenden Methoden.

Die Auswahl des für eine Atomgewichtsbestimmung am besten geeigneten Radiumsalzes fiel nicht schwer. In Betracht kamen nur das Chlorid und das Bromid, von denen das erstere als das beständigere entschieden vorzuziehen ist.

Als erste und wichtigste Aufgabe erschien die Reindarstellung des zu analysierenden Salzes.

Reinigung des Materials.

Es standen mir zirka 1500 mg RaCl₂ zur Verfügung, und zwar in Form von Radium-Bariumchlorid verschiedener prozentischer Zusammensetzung.

1. Die sogenannte »Kopffraktion«, ein Radiumchlorid das bei einer orientierenden, von Dr. Ulrich¹ gelegentlich der technischen Darstellung des Präparates ausgeführten Atomgewichtsbestimmung den Wert Ra 225 ergeben hatte und von dem noch 820 mg verfügbar waren.

2. Mehrere Radiumpräparate von 20 bis 60% Radiumgehalt.

Bisher hatte sich stets zur Reinigung von Radiumchlorid die von Frau Curie ausgearbeitete und auch bei ihrer letzten Atomgewichtsbestimmung angewandte Methode bewährt, näm-

¹ L. Haitinger und C. Ulrich, M. 29, 492 (1908).

lich die fraktionierte Krystallisation des Salzes aus verdünnter Salzsäure. Dieser Weg wurde auch in der vorliegenden Untersuchung eingeschlagen.

Frau Curie kontrollierte die fortschreitende Reinigung durch photographische Aufnahme des Spektrums und erst wenn die Reinigung soweit fortgeschritten war, daß im Spektrum des untersuchten Salzes die stärkste Bariumlinie nur mehr ganz schwach erschien und auch bei weiterer Krystallisation nicht mehr an Intensität abnahm, erklärte sie das Salz für rein und begann die Analysen. Diese Methode leistet für den gewollten Zweck gewiß sehr gute Dienste, doch um wirklich vergleichbare Resultate zu erhalten, müssen in minutiöser Weise stets die gleichen Versuchsbedingungen, betreffend Lichtstärke des Spektrums und Expositionsdauer, eingehalten werden, was gewiß nicht leicht fällt, und auch dann noch kommt es sehr auf das subjektive Urteil des Beobachters an.

Es erschien mir deshalb vorteilhafter und auch sicherer, den Fortgang der Reinigung mittels einer rein objektiven Methode zu kontrollieren, nämlich durch jeweilige Bestimmung des Atomgewichtes. Die hierfür angewandte Methode wird später im Detail beschrieben und es genüge vorläufig die Konstatierung, daß diese Kontrollanalysen in gleicher Weise ausgeführt wurden wie die definitiven Bestimmungen und wenn dabei vielleicht aus Zeitersparnis das Verfahren etwas abgekürzt und für gewisse Korrekturen, wie Löslichkeit des Chlorsilbers im Waschwasser und Gewichtsverlust desselben beim Schmelzen, nur Mittelwerte angenommen wurden, so nehme ich doch für die Resultate eine Genauigkeit bis auf eine Einheit der ersten Dezimale des Atomgewichtes in Anspruch.

Alle Krystallisationen der Radiumsalze wurden in durchsichtigen Quarzschalen ausgeführt, so daß Lösungen derselben nur während der Analysen, niemals aber in der Wärme mit Glas in Berührung kamen. Das Erhitzen und Abdampfen erfolgte stets auf einem elektrisch geheizten und mit destilliertem Wasser gespeisten Wasserbade. Letztere Vorsichtsmaßregel wurde deshalb angewendet, weil ja doch immer die Gefahr bestand, daß infolge Springens der dünnen Quarzschalen die Radiumlösung in das Wasserbad laufen könnte. Von oben waren

die Schalen während des Abdampfens durch V. Meyer'sche Trichter geschützt.

Alle Operationen mit den Radiumlösungen wurden in einem sauberen, gut ziehenden Abzuge vorgenommen. Das benützte Wasser und alle sonst benötigten Reagentien wurden speziell hergestellt.

Wasser. Gewöhnliches destilliertes Wasser wurde mittels Zinnkühler noch zweimal destilliert, und zwar zunächst mit etwas alkalischem Permanganat und dann mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Bei den Destillationsapparaten wurden alle Stopfen vermieden. Die Destillationskolben aus Jenaglas besaßen am offenen Ende des Halses eine trichterförmige Verengung, in welche das Zinnrohr des Kühlers direkt eingesetzt wurde. Das Destillat wurde in Jenakolben gesammelt. Ein so destilliertes Wasser ist für die gewollten Zwecke ausreichend rein, da Kühlrohre aus reinem Blockzinn Platinkühler vollkommen ersetzen und Jenakolben, falls sie gedämpft wurden, an kaltes Wasser keine lösliche Substanz abgeben.

Salzsäure. Reinste konzentrierte Salzsäure des Handels wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit ein paar Körnchen Permanganat längere Zeit erhitzt, um sie von etwa vorhandenem Brom zu befreien und sodann mittels Quarzkühlers, der direkt ohne Stopfen in den verengten Hals eines Destillationskolbens eingesetzt war, destilliert. Vorlauf und Nachlauf wurden verworfen und nur die Mittelfraktion in einem Quarzkolben gesammelt. Es wurde so die konstant siedende, zirka 23prozentige Salzsäure erhalten, die bei den folgenden Versuchen immer dann Anwendung fand, wenn von konzentrierter Salzsäure gesprochen wird.

Weitere Reagentien kamen bei der Reinigung des Materials nicht zur Anwendung.

Es handelte sich zunächst darum, das Atomgewicht der mir übergebenen radiumreichsten Fraktion »Kopf« zu bestimmen, um einen verlässlichen Anhaltspunkt bezüglich der Reinheit des Salzes zu gewinnen. Das Präparat wurde seit zwei Jahren in einem Quarzröhrchen mit eingeriebenem Stöpsel aufbewahrt. Dieses Röhrchen hatte im Laufe der Zeit eine merkwürdige Veränderung erfahren. Es wies zahllose feine Sprünge auf, die

nach allen Richtungen verliefen und es war dabei an der Innenseite vollkommen rauh, da der Quarz in dünnen Schuppen abzublättern begann.

Das gelbliche Salz, seinerzeit als trockenes Chlorid eingefüllt, wurde in ein kleines Platinschiffchen gebracht und zunächst auf zirka 250 bis 300° im Stickstoffstrom erhitzt, wobei es keine sichtbaren Mengen von Wasser abgab. Sodann wurde es im trockenen Chlorwasserstoffstrom getrocknet. Die zu diesem Zwecke verwendete Apparatur sowie alle Details des Schmelzverfahrens sollen später gelegentlich der Beschreibung der definitiven Analysen näher besprochen werden.

Während des Schmelzens dieses jedenfalls weitgehend zersetzten Chlorids entwickelte sich Chlor, das leicht an seiner Farbe in der am Ende des Apparates eingeschalteten Waschflasche und an seinem Geruche zu erkennen war. Gleichzeitig kondensierte sich Wasser in überraschend reichlicher Menge in den kälteren Teilen des Apparates. Dabei verlor das Präparat während des Schmelzens zirka 5% an Gewicht.

Alle diese auffallenden Erscheinungen lassen sich nur so erklären, daß das Radiumsalz im Laufe der Zeit eine Zersetzung oder vielmehr Umwandlung unter Aufnahme von Sauerstoff erfahren habe.

Frisches getrocknetes Radiumchlorid kann im Chlorwasserstoffstrom glatt geschmolzen werden, ohne daß auch nur Spuren von Chlor auftreten. Andererseits verliert das wasserhaltige Chlorid sein Wasser schon lange unterhalb 250°, also unter derjenigen Temperatur, auf welche der »Kopf« vor dem Schmelzen erhitzt wurde. Die Entwicklung von Chlor und Wasser sind jedenfalls Begleiterscheinungen einer Umwandlung des zersetzten Salzes in normales Chlorid. Die Zersetzung könnte nun in dem Sinn erfolgen, daß Sauerstoff unter Bildung eines Hypochlorits oder Chlorats aufgenommen wird, Reaktionen, die Auftreten von Chlor und Wasser sowie Gewichtsverlust bei der Rückbildung des Chlorids erklären würden. Offenbar ist aber der Zersetzungs Vorgang kein einfacher, denn jedenfalls ist er auch von Chlorabgabe begleitet, so daß die Oxydation auch bis zu chlorfreien oder wenigstens chlorärmeren Produkten führen dürfte.

Bei Gelbglut schmilzt das Chlorid glatt und die Schmelze wird allmählich ganz klar. Beim Abkühlen erstarrt sie gleich den Chloriden der übrigen Erdalkalmetalle zu einer glasartigen Masse, die ein intensives blauviolettes Licht ausstrahlt und auch im Tageslichte blauviolett erscheint. In der Dunkelkammer erhellt das von dem geschmolzenen Chlorid ausgesandte Licht den Raum so weit, daß man alle Objekte daselbst unterscheiden und noch in einer Entfernung von 20 *cm* die Uhr ablesen kann. Mit Wasser übergossen, leuchtet es weiter, solange noch eine Spur ungelöster Substanz vorhanden ist. Jedenfalls leuchtet das geschmolzene Salz viel stärker als die bloß bei 200° getrockneten Krystalle. Dabei möchte ich hervorheben, daß Präparate von extrem verschiedenem Radiumgehalte dem Lichteffekte nach nicht voneinander zu unterscheiden sind.

Bei der Analyse ergab sich für das Atomgewicht dieser »Kopffraktion« folgender Wert:

RaCl ₂	AgCl	Atomgewicht
0·78064	0·77272	218·70

Dieser und alle folgenden Atomgewichtswerte sind mit der Basis Ag = 107·88 und Cl = 35·457 berechnet.

Zur Wiedergewinnung des Radiumpräparates wurde nach Beendigung der Analyse zunächst aus der Lösung des Radiumnitrats das überschüssige Silbernitrat mit Salzsäure ausgefällt und das Filtrat wiederholt mit Salzsäure abgedampft. Nähere Angaben über diese Operation finden sich bei der Besprechung der Analysenmethode.

Bei dem Abdampfen dieses ersten Filtrats mit Salzsäure war an der am Rande des Abdampfrückstandes auftretenden Gelbfärbung leicht die Anwesenheit von Eisen zu erkennen. Da durch einen geringen Eisengehalt das Atomgewicht des Präparates wesentlich gedrückt werden konnte, so wurde das Salz einmal aus Salzsäure krystallisiert, wobei mit geringer Mutterlauge gearbeitet wurde, so daß zu erwarten war, daß wohl das Ferrichlorid infolge seiner großen Löslichkeit in der Mutterlauge bleiben, nicht aber gleichzeitig wesentliche Mengen Bariumchlorid entfernt würden. Im ganzen blieben in der Mutter-

lauge 34 *mg* des Salzes und die Krystallfraktion gab bei der Analyse folgenden Atomgewichtswert:

Ra Cl ₂	Ag Cl	Atomgewicht
0·74669	0·73393	220·74

Dieser Versuch wurde mit dem regenerierten Radiumchlorid in genau gleicher Weise wiederholt, um zu konstatieren, ob durch die eine Krystallisation mit kleiner Mutterlauge eine wesentliche Eliminierung von Barium bewirkt werden könne.

Ra Cl ₂	Ag Cl	Atomgewicht
0·73325	0·72064	220·78

Das Atomgewicht wurde also bei diesen beiden Analysen praktisch identisch gefunden, und zwar um zirka zwei Einheiten höher als bei der ersten Bestimmung, was darauf hindeutet, daß es im ersten Falle tatsächlich durch den Eisengehalt erniedrigt worden war. Die Gegenwart von Eisen darf nicht wundernehmen, da das Präparat im Laufe der letzten 2 $\frac{1}{2}$ Jahre wiederholt ohne besondere Vorsichtsmaßregeln an die Luft gebracht wurde und bei seiner Darstellung in einer chemischen Fabrik wohl auch nicht besonders auf Eliminierung des Eisens geachtet wurde.

Man kann deshalb wohl annehmen, daß das Atomgewicht der eisenfreien »Kopffraktion« zirka 220 betragen habe.

Nach der dritten der mitgeteilten Analysen wurde das wiedergewonnene Radiumchlorid einmal aus Salzsäure krystallisiert. Dabei verfuhr ich in folgender Weise. Nach vollständiger Vertreibung der Salpetersäure wurde das Salz in möglichst wenig Wasser gelöst, 5 *cm*² konzentrierter Salzsäure hinzugefügt und nun die Lösung auf dem Wasserbade bis zu beginnender Krystallisation eingedampft. Bei dem nachfolgenden Abkühlen schieden sich zirka zwei Drittel der Gesamtmenge des Salzes ab, während ungefähr ein Drittel in der Mutterlauge blieb.

Die Analyse dieser Krystallfraktion, die ich mit »Kopf I« bezeichne, gab bei der Analyse den folgenden Wert:

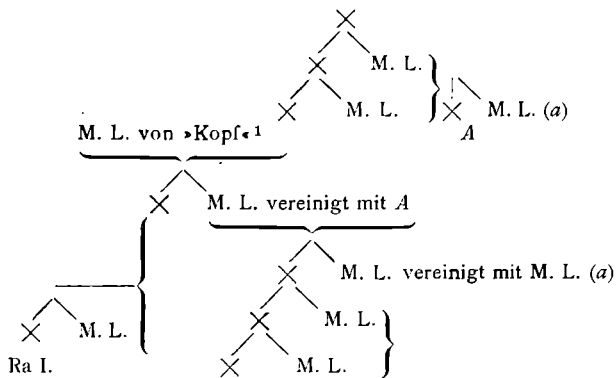
	Ra Cl ₂	Ag Cl	Atomgewicht
»Kopf I«	. . 0·49276	0·47837	224·4

Durch diese eine Krystallisation, bei welcher allerdings ein Drittel des Salzes in der Mutterlauge blieb, stieg das Atomgewicht um zirka 4 Einheiten.

Da mittlerweile die Menge des »Kopfes« stark zusammengesmolzen war, nahm ich jetzt schwächere Präparate in Arbeit.

Es war dies zunächst ein zirka 60prozentiges Radiumbromid, das Sir W. Ramsay für längere Zeit von der Kaiserl. Akademie ausgeliehen hatte. Bei der Rückgabe dieses Salzes war dasselbe in kompakte schwere Stücke zusammengebacken, die schwärzlichbraun gefärbt erschienen. Beim Übergießen mit Wasser wurde das Präparat zunächst vollkommen weiß und löste sich rückstandslos auf. Durch zwei- bis dreimaliges Abdampfen mit Salzsäure war es leicht in das Chlorid zu verwandeln. Außerdem hatte ich gleichzeitig noch ein zweites, zirka 60prozentiges Radium-Bariumchlorid zur Verfügung.

Jedes dieser beiden Präparate wurde zunächst separat aus Salzsäure umkrystallisiert, um etwa vorhandenes Eisen zu entfernen. Sodann wurden beide Fraktionen vereinigt und krystallisiert. Der Gang der Krystallisationen läßt sich leichter graphisch wiedergeben als beschreiben.



¹ Die erste eisenhaltige Mutterlauge wurde beiseite gelassen.

Das Präparat Ra I wurde analysiert.

	Ra Cl ₂	AgCl	Atomgewicht
Ra I	0·62648	0·62266	217·52

Nach dieser Analyse wurde das Salz neuerdings viermal aus Salzsäure krystallisiert, wobei ungefähr die Hälfte in der Mutterlauge blieb. Dies hatte eine energische Reinigung zur Folge, denn die Analyse der neuen Krystallfraktion Ra II gab bei der Analyse folgenden Wert:

	Ra Cl ₂	AgCl	Atomgewicht
Ra II	0·32493	0·31483	224·96

Durch diese vier Krystallisationen, ausgeführt mit großen Mutterlaugen, wurde also das Atomgewicht von 217·52 auf 224·95 gebracht.

Die diversen eisenfreien Mutterlaugen von verschiedenem Radiumgehalte wurden wiederholt einzeln krystallisiert und wenn sie ungefähr gleich geworden waren, vereinigt. Man erhielt so eine neue Krystallfraktion Ra III und aus der Mutterlauge davon das Salz Ra IV.

Diese beiden Präparate gaben bei der Analyse folgende Werte:

	Ra Cl ₂	AgCl	Atomgewicht
Ra III	0·29915	0·30410	211·09
Ra IV	0·30295	0·38276	155·99

Nunmehr wurden der »Kopf I« (Atomgewicht 224·4) und Ra II (Atomgewicht 224·95) vereinigt. Von diesen Präparaten standen zusammen ungefähr 817 *mg* zur Verfügung. Dieses Salz wurde zweimal aus Salzsäure umkrystallisiert und dabei in eine Krystallfraktion Ra V und eine Mutterlauge, die ungefähr 100 *mg* festes Salz enthielt, geschieden.

Ra V gab bei der Analyse:

	Ra Cl ₂	AgCl	Atomgewicht
Ra V	0·71317	0·69060	225·13

Ra V wurde regeneriert und wiederum dreimal aus Salzsäure krystallisiert. Die so erhaltene Fraktion Ra VI wurde analysiert.

	Ra Cl ₂	Ag Cl	Atomgewicht
Ra VI	0·59910	0·57940	225·51

Ra VI wurde nun sechsmal aus HCl krystallisiert und lieferte so die Fraktion Ra VII.

	Ra Cl ₂	Ag Cl	Atomgewicht
Ra VII	0·48627	0·46983	225·79

Aus diesen Analysenergebnissen ergibt sich, daß die Reinigung und somit das Ansteigen des Atomgewichtes um so langsamer erfolgt, je reiner das Radiumsalz wird.

Dies erhellt am besten aus folgender Zusammenstellung:

	Atomgewicht	Gewicht
»Kopf«	220·78	0·73325 g
Nach einer Krystallisation aus HCl		
»Kopf I«	224·4	0·49276
Somit in der Mutterlauge		<u>0·24049 g</u>
Ra V	225·13	0·71317 g
Nach neun Krystallisationen aus HCl		
Ra VII	225·79	0·48627
Somit in der Mutterlauge		<u>0·22690 g</u>

Im ersten Falle bewirkte eine Krystallisation, bei welcher allerdings ein Drittel der gesamten Substanzmenge in der Mutterlauge blieb, eine Steigerung um zirka 4 Einheiten, im zweiten Falle erhöhten neun Krystallisationen, bei welchen gleichfalls ein Drittel des Salzes in der Lauge gelassen wurde, das Atomgewicht nur um 0·66 Einheiten.

Aus diesem langsamen Ansteigen des Atomgewichtes folgt, daß wirklich das Präparat sehr rein geworden war, oder daß die Grenze der Leistungsfähigkeit der Reinigungsmethode erreicht war.

Da sich inzwischen die Gewichtsmenge meiner reinsten Fraktion bis auf 0·48627 g verringert hatte, ging ich daran, die

gesammelten Mutterlaugen sowie einige radiumarme Präparate aufzuarbeiten.

Die Fraktion Ra IV (Atomgewicht 155·98) wurde vereinigt mit einem zirka 20prozentigen Radium-Bariumchlorid, das mir zur Verfügung gestellt worden war. Dieses Salzgemisch wurde zunächst 14mal aus Salzsäure kristallisiert, die so erhaltene Krystallfraktion mit Ra III (Atomgewicht 211·09) vereinigt und noch fünfmal kristallisiert. Die Mutterlaugen wurden vereinigt und nicht mehr verwendet. Die erhaltene Krystallfraktion Ra VIII wurde analysiert.

	RaCl ₂	AgCl	Atomgewicht
Ra VIII . . .	0·37195	0·36600	220·42

Ra VIII wurde nach der Analyse noch siebenmal aus Salzsäure kristallisiert, dann mit diversen Mutterlaugen von Ra IV, Ra V und Ra VII (Atomgewicht zirka 224) vereinigt und noch elfmal kristallisiert und das Atomgewicht der so gewonnenen Fraktion Ra IX ermittelt.

	RaCl ₂	AgCl	Atomgewicht
Ra IX	0·47017	0·45397	225·99

Nunmehr wurden Ra VI und Ra VIII vereinigt. Beide Fraktionen waren in beiläufig gleichen Gewichtsmengen vorhanden, nämlich Ra VII 486 *mg* und Ra IX 470 *mg*, so daß für das Atomgewicht des Gemisches der Mittelwert der respektiven Atomgewichte 225·79 und 225·99, nämlich zirka 225·90 zu erwarten war.

Das Salzgemisch wurde zwölfmal aus Salzsäure kristallisiert und die Krystallfraktion Ra X zur Analyse gebracht. Mittels der Titrationsmethode wurde der folgende Wert ermittelt.

	RaCl ₂	Ag	Atomgewicht
Ra X	0·71527	0·51988	225·94

Zwölf Krystallisationen, im Laufe welcher zirka ein Viertel der Salzmenge in der Mutterlauge blieb, bewirken demnach praktisch keine Veränderung des Atomgewichtes.

Frau Curie gibt an, daß die Reinigungsmethode durch Krystallisation aus Salzsäure bei sehr reinen Radiumpräparaten versagt, d. h. bei einem gewissen Reinheitsgrade die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit erreicht, während noch fraktionierte Fällung mit Alkohol eine spektralanalytisch deutlich wahrnehmbare Verbesserung hervorruft. Aus diesem Grunde habe ich auch an dem Präparate Ra X diese Methode versucht.

Das Chlorid Ra X wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung soweit eingedampft, daß sie noch gerade heiß gesättigt war. Nun wurde zu der noch heißen Lösung frisch destillierter Äthylalkohol unter stetem Umrühren solange zufließen gelassen, als noch Fällung erfolgte. Dabei blieb ziemlich viel von dem Salz in Lösung, denn durch siebenmalige Wiederholung der Fällung verlor ich zirka ein Viertel der Gesamtmenge, von der ich ausgegangen war.

Nach diesen sieben Fällungen analysierte ich die neue Kopffraktion Ra XI und erhielt den folgenden Wert:

	RaCl ₂	AgCl	Atomgewicht
Ra XI	0·52986	0·51166	225·96

Das Atomgewicht war also unverändert geblieben. Trotzdem krystallisierte ich Ra X nach seiner Regenerierung aus dem Filtrate noch fünfmal aus Salzsäure und fällte es hierauf sechsmal in vorbeschriebener Weise mit Alkohol. Wieder blieb ein Viertel des Salzes in der Mutterlauge. Die abgeschiedene Krystallfraktion Ra XII gab bei der Analyse folgendes Atomgewicht:

	RaCl ₂	AgCl	Atomgewicht
Ra XII	0·39041	0·37708	225·90

Also auch diese Krystallisationsreihe hatte keine weitere Reinigung bewirkt. Damit schloß ich das Reinigungsverfahren ab und hielt mich für berechtigt, das so erhaltene Radiumchlorid als rein anzusehen, d. h. als so rein, wie es mit Hilfe der geschilderten Methoden, nämlich Krystallisation aus Salzsäure und Fällung durch Alkohol erhalten werden kann.

Ein Radiumchlorid vom Atomgewichte 225·9 war 17mal aus Salzsäure krystallisiert und 13mal mit Alkohol gefällt worden, wobei es dem Gewichte nach auf fast ein Drittel zusammenschmolz, ohne daß das Atomgewicht verändert worden wäre.

	Atomgewicht	Gewicht
Ra VII + Ra IX	225·9	0·95644 g
Ra XII	225·9	0·39041 »

Alle Mutterlaugen der verschiedenen Radiumpräparate, angefangen vom Atomgewichte 225·9, wurden vereinigt, dreimal mit kleinen Mutterlaugen krystallisiert und analysiert. Es ergab sich dabei für diese Fraktion Ra XIII der folgende Wert:

	Ra Cl ₂	AgCl	Atomgewicht
Ra XIII . . .	0·68840	0·66528	225·73

Nachdem Ra XIII noch dreimal aus Salzsäure krystallisiert worden war, wurde es mit der Hauptfraktion Ra XII vereinigt. Dieses Radiumchlorid Ra XIV diente dann als Material für die definitiven Atomgewichtsbestimmungen. Es war als sicher anzunehmen, daß es durch weitere Krystallisationen oder Fällung mit Alkohol nicht weiter gereinigt werden könne. Jedenfalls war ich nach dem Stande unserer heutigen Erfahrung berechtigt, es als »reines Radiumchlorid« anzusehen. Ich verzichtete darauf, es spektralanalytisch untersuchen zu lassen, da ich mir hiervon keinerlei Erfolg versprach. Als einzige Verunreinigung konnte nur das dem Radium so nahe verwandte Barium zugegen sein und wie mir erfahrene Fachmänner, auf deren Urteil ich mich verlassen muß, versichern, ist es nahezu ausgeschlossen, Elektroden herzustellen, die absolut bariumfrei sind. Auch Frau Curie konnte im Spektrum ihrer reinsten Radiumpräparate niemals die stärksten Bariumlinien vollständig zum Verschwinden bringen. Andererseits zeigte sie, daß eine Beimischung von 0·6% Ba Cl₂ zum reinen Radiumchlorid eine auffallende Verstärkung der Bariumlinien im Spektrum hervorruft. Der Bariumgehalt ihres reinsten Radiumchlorids muß demnach weit unter dieser Grenze liegen.

Frau Curie ging gelegentlich ihrer letzten Atomgewichtsbestimmung bei der Reindarstellung ihres Radiumchlorids von zirka 550 *mg* eines Präparates aus, für welches auf Grund aktinometrischer Messung ein Atomgewicht Ra 224 berechnet werden konnte. Dieses Salz unterwarf sie einer nicht näher spezifizierten Zahl von Krystallisationen aus Salzsäure und Alkoholfällungen, indem sie stets die Mutterlaugen beiseite ließ, und gelangte schließlich so zu 400 *mg* reinem Radiumchlorid vom Atomgewichte Ra 226·34. Es wäre nun sehr interessant zu wissen, wieviel Krystallisationen und Alkoholfällungen Frau Curie ausgeführt, doch leider spricht sie immer nur von »un grand« oder »un certain nombre des cristallisations«. Allerdings gibt sie an, daß sie stets mit Mutterlaugen von einigen Kubikzentimetern gearbeitet, die jedesmal nur 1 bis 2 *mg* des Salzes enthalten hätten. Aus diesen beiden Angaben ließe sich berechnen, daß sie ungefähr 100 Krystallisationen und Fällungen ausgeführt habe. Leider sind aber diese beiden Angaben nicht miteinander vereinbar. Da sie bei der Krystallisation von verdünnt salzsaurer Lösung ausgeht und diese durch Eindampfen konzentriert, muß sie schließlich als Mutterlauge die konstant siedende, zirka 23prozentige Salzsäure erhalten. Dies war natürlich auch bei meinen entsprechenden Versuchen der Fall und somit sind wenigstens in diesem Punkte Frau Curie's und meine Versuche vergleichbar. Ich hatte nun oft Gelegenheit zu konstatieren, daß Mutterlaugen von höchstens 2 *cm*³ mindestens 7 *mg* des Chlorids zurückhalten. Dies entspricht einfach der Löslichkeit des Radiumchlorids in 23prozentiger Salzsäure bei Zimmertemperatur. Es ist demnach auch anzunehmen, daß Frau Curie bei ihren Krystallisationen jedesmal viel mehr Salz verlor als sie schätzungsweise annimmt, so daß sie bei einem Gesamtverlust von nur 150 *mg* kaum mehr als 25 Krystallisationen ausgeführt haben könnte. Diese Zahl von Krystallisationen und Alkoholfällungen reicht ihr aber schon aus, um das Atomgewicht von 224 auf 226·34 zu bringen, d. h. das Präparat praktisch vollständig von Barium zu befreien.

Deshalb glaube ich annehmen zu dürfen, daß ich in Betracht der größeren Zahl von Krystallisationen, bei denen ich oft ein Drittel bis die Hälfte des Salzes in der Mutterlauge ließ,

zumindest den gleichen Reinheitsgrad erreicht haben muß wie Frau Curie.

Erwähnen möchte ich noch, daß ich das Chlorid nach Vereinigung von Ra VII und Ra IX einer Reinigung mit Schwefelwasserstoff unterwarf, um etwa vorhandene Schwermetalle sowie das im Laufe von $2\frac{1}{2}$ Jahren gebildete Ra D abzuscheiden. Zu diesem Zwecke wurde das Salz in zirka 100 cm^3 Wasser in einem Erlenmeyerkolben gelöst, mit Salzsäure angesäuert, zunächst mit Kohlensäure die Luft aus dem Kolben verdrängt und endlich Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es schied sich eine minimale Menge eines schwärzlichen Niederschlages ab. Nach vollständiger Sättigung mit Schwefelwasserstoff wurde der Überschuß desselben durch Kohlensäure verdrängt und sodann der Niederschlag abfiltriert. Beim Eindampfen des Filtrats trat eine geringe Trübung auf und es setzte sich ziemlich rasch eine kleine Menge eines schweren weißen Niederschlages ab, offenbar aus Radiumsulfat bestehend, das durch Oxydation des Schwefelwasserstoffes entstanden sein muß. Dasselbe wurde natürlich abfiltriert und die nunmehr klare Lösung zur Krystallisation eingedampft.

Ausführung der Atomgewichtsbestimmung.

Wage und Wägung.

Die für die Atomgewichtsbestimmung verwendete Wage wurde von der Firma Alb. Ruepprecht in Wien eigens für diese Untersuchung nach Angabe hergestellt. Ich kann dieser Wage alle guten Eigenschaften nachrühmen, die man bei einem genauen und verlässlichen Meßinstrument erwarten darf. Sie war sehr empfindlich und dabei zuverlässig konstant. Da mit einem Reiter von $0\cdot5\text{ mg}$ gewogen wurde, so war es möglich, $0\cdot05\text{ mg}$ direkt aufzulegen. Die Empfindlichkeit der Wage wurde nun so reguliert, daß bei einer Belastung von 10 g eine Mehrbelastung von $0\cdot05\text{ mg}$ einem Teilstrich auf der Zeigerskala entsprach. Die Ablesungen erfolgten nach der Schwingungsmethode, wobei mindestens je fünf Schwingungen nach jeder Seite abgelesen wurden. Mit Hilfe eines guten Vergrößerungsglases war es möglich, Zehntel eines Teilstriches und somit mindestens die Hundertel eines Milligrammes genau abzulesen.

Die vergoldeten Messinggewichte wurden nach der Methode von T. W. Richards sorgfältig geeicht und es wurde eine Eich-tabelle angelegt, die es gestattete, für jedes Gewicht sofort die Eichkorrektur zu entnehmen.

Alle Wägungen wurden mittels Gegengewichten ausgeführt. Diese Gegengewichte wurden stets aus demselben Material, in gleicher Form und Größe ausgeführt, wie die zu wägenden Originalapparate. Im Gewichte waren sie stets nur um einige Zehntelmilligramme leichter als diese.

Für die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum war es notwendig, die Dichten der zu wägenden Substanzen zu kennen. Für Silber und Silberchlorid wurden die schon wiederholt von Richards und seinen Schülern genau bestimmten spezifischen Gewichte angenommen. Das spezifische Gewicht des Radiumchlorids ist nicht bekannt. Infolge der Kostbarkeit des Materials und namentlich infolge von Zeitmangel nahm ich davon Abstand, diese Konstante zu bestimmen und begnügte mich damit, sie durch Interpolation aus den bekannten spezifischen Gewichten der geschmolzenen Chloride der übrigen Erdalkalimetalle zu berechnen. Ich fand so, daß das spezifische Gewicht des geschmolzenen Radiumchlorids ungefähr 5 betragen dürfte. Eine Abweichung um eine halbe Einheit dieser Zahl bewirkt nur eine so kleine Veränderung der Vakuumkorrektur, daß hierdurch das Atomgewicht des Radiums höchstens um 0·01 beeinflußt wird.

Wird als spezifisches Gewicht der Messinggewichte 8·3 angenommen, so berechnen sich die Vakuumkorrekturen wie folgt:

	Spez. Gewicht	Vakuumkorrektur für 1 g
RaCl ₂	5·00	+0·000095
AgCl	5·56	+0·000071
Ag	10·49	—0·000030

Reagentien.

Die Gewinnung des verwendeten Wassers und der Salzsäure wurde schon eingangs beschrieben.

Salpetersäure. Reinste konzentrierte Salpetersäure des Handels wurde mittels Quarzkühlers, der ohne Stopfen direkt

in den verengten Hals eines Jenakolbens eingesetzt war, destilliert. Die ersten zwei Drittel des Destillates wurden verworfen und nur das letzte Drittel verwendet.

Ammoniak. Reinstes im Handel erhältliches Ammoniak wurde mittels Glaskühlers destilliert und das Gas in reinstem Wasser unter Eiskühlung absorbiert.

Silber. Reines Silber wurde nach der von T. W. Richards¹ und O. Hönigschmid erst kürzlich ausführlich beschriebenen Methode hergestellt. Es genüge deshalb, den Gang der einzelnen Operationen kurz zu skizzieren.

Reinstes Silbernitrat des Handels wurde fünfmal aus konzentrierter wässriger Lösung durch frisch destillierte Salpetersäure ausgefällt und jedesmal in bedeckten Platintrichtern in der Zentrifuge abgeschleudert. Das gereinigte Salz wurde in wässriger Lösung mit reinstem Ammoniumformiat reduziert. Zur Herstellung des letzteren waren Ameisensäure und Ammoniak frisch destilliert worden. Das gefällte Metall wurde mit destilliertem Wasser durch Dekantation solange gewaschen, bis das Waschwasser mit Neßler's Reagens keine Ammoniakreaktion gab. Schließlich wurde es wieder in der Platinzentrifuge abgeschleudert und im elektrisch geheizten Porzellantrockenofen getrocknet. Nunmehr wurde es in Schiffchen, die mit reinstem Kalk ausgekleidet waren, mittels des elektrischen Ofens im Wasserstoffstrom zu Kügelchen von verschiedener Größe geschmolzen. Die Reguli wurden mit Salpetersäure geätzt, gewaschen und schließlich im Vakuum bei 400° getrocknet. Ein so hergestelltes Silber ist, wie vielfache Erfahrung lehrt, für genaueste Atomgewichtsbestimmung hinreichend rein.

Vorbereitung der Substanz zur Analyse.

Da ja für jede Analyse das Chlorid erst aus dem Nitrat, nämlich dem Filtrat der vorhergehenden Analyse regeneriert werden mußte, so sei diese Operation zunächst beschrieben. In dem Filtrat wurde vor allem das überschüssige Silber durch möglichst wenig Salzsäure ausgefällt, der Niederschlag durch häufiges Schütteln zum Zusammenballen und Absitzen gebracht.

¹ T. W. Richards u. O. Hönigschmid, *M. 31*, 1217 (1910).

Nach zirka 14 Stunden erschien die überstehende Lösung vollkommen klar und konnte abfiltriert werden. Dieses Filtrat wurde in durchsichtiger großer Quarzschale auf dem elektrisch geheizten Wasserbad eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, 5 cm^3 konzentrierte Salzsäure zugefügt und nun zur Trockene gedampft. Nach diesem ersten Abdampfen wurde als Rückstand ein in dünnen, seidenglänzenden Nadeln krystallisierendes Produkt erhalten, das nach makroskopischen Befunden vollkommen verschieden war von dem reinen Chlorid und das die merkwürdige Eigenschaft zeigte, sich innerhalb weniger Stunden an der Luft rotgelb zu färben. Wie schon Frau Curie annimmt, liegt da offenbar ein Nitrosylchlorid vor. Erst nach einem zweiten und dritten Abdampfen mit Salzsäure verschwand dieses leicht kenntliche Salz vollständig und deshalb wurde jedesmal zum mindesten viermal mit Salzsäure zur Trockene gedampft, um sicher zu sein, daß alle Salpetersäure verdrängt worden war.

Vor jeder Analyse wurde das Chlorid zweimal krystallisiert. Zu diesem Zwecke wurde es in einer Quarzschale in möglichst wenig Wasser gelöst, 5 cm^3 konzentrierte Salzsäure zugefügt und nun zur Krystallisation eingedampft. Immer wurde darauf geachtet, daß sich das Salz nicht am Rande der Lösung abschied und daß Mutterlaugen von zirka 2 cm^3 erhalten wurden, d. h. das sich schon in der Wärme abscheidende Salz mußte noch vollständig von Lösung bedeckt sein. Es krystallisiert dabei in sehr schön ausgebildeten, derben und opaken Nadeln, die oft die Länge von 10 bis 15 mm erreichen und schon makroskopisch leicht von den sehr dünnen, durchsichtigen Krystallen des Bariumchlorids zu unterscheiden sind. Im Laufe des Reinigungsprozesses ließ sich schon an dem Aussehen der anschließenden Krystalle der Verlauf der Anreicherung von Radiumchlorid verfolgen.

Eine Korrosion der Quarzschalen war nicht wahrzunehmen. Blieben die Präparate längere Zeit mit den Schalen in Berührung, so nahmen diese eine schwarzviolette Färbung an, die jedoch nur streifenförmig auftrat, folgend den eigentümlichen, von der Herstellung der Schalen herrührenden Schlieren des Quarzmaterials. Diese Färbung verschwindet fast augenblick-

lich, wenn man die Schalen in der Bunsenflamme erhitzt und an ihre Stelle tritt eine schöne blauviolette Fluoreszenz, die bei weiterer Erhitzung allmählich abstirbt.

Nach dem Abkühlen der eingedampften Lösung wurde die Mutterlauge von den Krystallen abgegossen und diese wurden nochmals mit 1 bis 2 cm^3 konzentrierter Salzsäure gewaschen. Die Krystallisation und Waschung wurde stets zweimal wiederholt und damit war das Salz zur Analyse vorbereitet.

Schmelzen des Radiumchlorids.

Wie schon eingangs erwähnt, erschien es als unbedingt notwendig, das Radiumchlorid nur als geschmolzenes Salz zur Wägung zu bringen, da man nur dann sicher sein konnte, ein definiertes und wasserfreies Chlorid in Händen zu haben.

Die Operation des Schmelzens wurde in dem von T. W. Richards¹ angegebenen Einfüllapparate vorgenommen, der es ermöglicht, das Salz in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff zu schmelzen, in Stickstoff abzukühlen und schließlich in absolut trockenem Luftstrom das Salz enthaltende Platinschiffchen in ein dicht schließendes Wägegglas einzuschließen, ohne es dabei an die Außenluft zu bringen.

Dieser Apparat kam in seiner neuen Form² zur Verwendung, bei welcher das aus Quarz bestehende Schmelzrohr an den zur Aufnahme des Wägeglasses dienenden Glasteil mittels Flanschverschluß angeschlossen wird.

Diese Form des Apparates hat sich ausgezeichnet bewährt.

Der Einfüllapparat war mittels eines Schliffes und Dreiweghahnes an einen kompendiösen Trockenapparat angeschlossen, der es ermöglichte, Chlorwasserstoff, Stickstoff und Luft, und zwar alle drei Gase in absolut trockenem Zustande durch das Schmelzrohr zu leiten.

Stickstoff wurde dargestellt durch Überleiten von mit Ammoniak gesättigter Luft über glühendes Kupfer. Der Überschuß von Ammoniak wurde in mit 50prozentiger Schwefelsäure beschickten Waschflaschen absorbiert und der reine Stickstoff

¹ T. W. Richards, Experimentelle Untersuchungen über Atomgew. p. 14. (1909).

² T. W. Richards, Faraday lecture, London 1911.

zunächst in drei mit Glaskugeln und konzentrierter Schwefelsäure beschickten Glastürmen und endlich in einem mit im Sauerstoff sublimierten Phosphorpentoxyd gefüllten U-Rohre getrocknet.

Chlorwasserstoff wurde in einem Glaskolben durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure zu konzentrierter Salzsäure erzeugt und in drei Glastürmen, gleich den vorstehend beschriebenen, getrocknet.

Die Luft wurde zunächst mit alkalischem Permanganat gewaschen, sodann durch ein langes, mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd gefülltes Rohr und endlich ebenfalls durch das oben erwähnte Phosphorpentoxydrohr geleitet.

Alle Teile des Apparates waren aneinandergeschmolzen oder, wo dies nicht anging, durch lange Präzisionsschliffe miteinander verbunden. Zahlreiche an geeigneten Stellen angebrachte Glasfedern garantierten eine gewisse Elastizität und ermöglichten es, die Schiffe zu öffnen und einzelne Teile des Apparates zum Zwecke der Reinigung herauszunehmen. Kautschukverbindungen waren absolut vermieden.

Das Schmelzrohr wurde elektrisch erhitzt, und zwar mit Hilfe eines schmalen »Nichrombandes«, das spiralig direkt um das Quarzrohr gewickelt war. Wärmeverlust nach außen wurde durch einen zylindrischen Asbestmantel verhindert, der der Länge nach zerschnitten war, so daß die eine mit Handhabe versehene Hälfte als Deckel abgehoben werden konnte, wodurch es ermöglicht war, den Schmelzvorgang stets zu verfolgen.

Zur Aufnahme des Chlorids diente ein kleines Platinschiffchen, das vor jeder Analyse sowohl in seinem Wägeglase wie auch ohne dieses gewogen wurde. Das Wägegläschen war mit einem gut eingeriebenen Stopfen versehen, in dessen Schlifffläche ein ganz seichter Kanal eingefeilt war, so daß stets im Innern des Gläschens ein Druckausgleich mit der Außenatmosphäre erfolgen konnte. Das Schiffchen wurde, wie schon gesagt, auch ohne Wägeglas gewogen, da es sehr wichtig war zu konstatieren, ob und inwieweit es während des Schmelzvorganges angegriffen werde. Es war nun höchst erfreulich, daß bei der eingehaltenen Arbeitsweise die Gewichtsverluste minimal waren, denn bei den Endanalysen betrug sie nur viermal

bis zu 0.05 mg , während bei den übrigen Bestimmungen überhaupt keine Veränderung des Schiffchens zu konstatieren war. Ich hielt mich deshalb für berechtigt, diesen geringen Platinverlust nicht in Rechnung zu ziehen, zumal bei fast allen nach der gleichen Analysenmethode ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen eine ähnliche unvermeidliche Korrosion des Platinschiffchens beobachtet wurde, so daß in meinem Falle nicht von einer speziellen Radiumwirkung die Rede sein konnte.

Die mit Salzsäure gewaschenen Krystalle des Radiumchlorids wurden noch feucht in das Platinschiffchen gebracht. Diese Operation läßt sich mit Hilfe eines kleinen Platinspatels sehr leicht ohne Materialverlust ausführen. Das Schiffchen wurde in das Quarzrohr geschoben und zunächst reiner, trockener Stickstoff durchgeleitet. War der Apparat damit gefüllt, so wurde langsam angeheizt. Schon unter 100° begann die Salzsäure langsam zu destillieren. Sobald allmählich die Temperatur von zirka 200° erreicht war, war auch das Salz praktisch trocken. Es wurde nun die Heizung abgestellt und der Apparat mit trockenem Chlorwasserstoff gefüllt. Gleichzeitig wurden am offenen Ende des Schmelzrohres zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen angeschaltet. Wurde in diesen das entweichende Gas vollständig absorbiert, ein Zeichen dafür, daß der Stickstoff vollständig verdrängt war, so wurde angeheizt und die Temperatur rasch auf Gelbglut gesteigert. Bei zirka 900° trat ruhiges Schmelzen ein, dessen Fortgang durch Abheben des Asbestmantels beobachtet werden konnte.

War das Salz vollkommen klar geschmolzen, so wurde die Heizung abgestellt und durch Abheben des Asbestmantels rasche Abkühlung bewirkt. Sobald die Temperatur auf ungefähr 300° gesunken war, wurde der Chlorwasserstoffstrom abgestellt und gleichzeitig Stickstoff bis zur vollständigen Abkühlung auf Zimmertemperatur eingeleitet. Schließlich wurde dieses Gas wiederum durch trockene Luft verdrängt. In dem Maße, als das Salz abkühlte, trat auch bei Tageslicht das schon früher erwähnte blauviolette Leuchten desselben auf.

Das Schiffchen wurde mittels eines langen Glasstabes in sein Wägegglas geschoben und dieses noch im trockenen Luftstrom mit seinem Stöpsel verschlossen. Erst nachdem das

Schiffchen zirka 2 Stunden im Exsikkator bei der Wage gestanden, wurde es gewogen. Alle Wägungen wurden zur Kontrolle zweimal ausgeführt und dabei waren nie größere Schwankungen als solche von $0\cdot01$ bis $0\cdot02$ *mg* zu beobachten.

Nach der Wägung wurde das Schiffchen in einen mit praecis eingeschliffenen Stöpsel versehenen Erlenmeyerkolben aus Jenaglas von 600 *cm*³ Inhalt gebracht und mit zirka 100 *cm*³ reinsten Wassers übergossen. Während des AuflöSENS zeigte sich die merkwürdige Erscheinung, daß das Präparat unter Wasser weiter leuchtete, solange noch eine Spur desselben ungelöst war. War alles in Lösung gegangen, so wurde das Schiffchen an seinem Henkel mittels eines Platindrahtes aus der Lösung herausgehoben, noch im Kolben mit reichlichen Mengen Wasser abgESPÜLT und schließlich in einem kleinen Becherglase drei- bis viermal gewaschen und die Waschwässer zur Hauptlösung hinzugefügt.

Verhältnis von Radiumchlorid zu Silberchlorid.

Fällung und Wägung des Silberchlorids.

Die Fällung des Silberchlorids und alle folgenden Operationen wurden in der Dunkelkammer bei rotem Licht ausgeführt. Das benötigte Silber wurde in einem Überschusse von zirka $0\cdot06$ *g* abgewogen, in verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen in einem mit eingeschliffenem Kühlrohre versehenen Erlenmeyerkolben von 150 *cm*³ Inhalt gelöst.

Die Lösung des Radiumchlorids wurde auf zirka 200 *cm*³ verdünnt und nun unter sanftem Umschwenken die inzwischen auf 100 *cm*³ gebrachte Silberlösung zufließen gelassen. Das Gesamtvolumen der Lösung betrug nach vollendeter Fällung stets ungefähr 400 bis 450 *cm*³. Das Gemisch wurde zirka eine Viertelstunde lang intensiv geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde das Schütteln noch öfter wiederholt. Etwa 18 Stunden nach der Fällung war alles zur Filtration bereit. Nach dieser Zeit war der Silberniederschlag noch vollkommen weiß. Bei längerem Stehen, und zwar nach zirka 24 Stunden, beginnt er sich langsam violett zu färben und deshalb wurde Wert darauf gelegt, die Filtration spätestens 18 Stunden nach der Fällung vorzunehmen. Ein längeres Ver-

weilen des Silberchlorids in der Radiumlösung scheint trotz starker Violettfärbung das Gewicht desselben nicht zu beeinflussen, denn bei der Analyse Nr. 4 wurde erst nach 56 Stunden filtriert und, trotzdem der Niederschlag schon deutlich violett war, dennoch der gleiche Atomgewichtswert ermittelt, wie bei den übrigen Bestimmungen.

Zum Filtrieren des Silberchlorids wurde ein kleiner Platin-Neubauertiegel verwendet. Der Tiegel war mit einem trichterförmigen Rand versehen, wie T. W. Richards vorgeschlagen hat, eine Form, die sich ausgezeichnet bewährte. Der Tiegel verlor bei einer Analyse nie mehr als 0·02 bis 0·05 *mg* und dieser Gewichtsverlust ist noch auf Kosten der Reinigung zu setzen. Diese wurde so bewirkt, daß man den Tiegel nach mechanischer Loslösung der Hauptmenge des Niederschlages, mit konzentriertem Ammoniak gefüllt, in einem Trichter stehen ließ. War das Ammoniak durchgelaufen, so erfolgte eine gründliche Waschung an der Saugpumpe. Der Tiegel wurde immer zirka 16 Stunden bei 200° in einem elektrisch geheizten Porzellantrockenofen getrocknet.

Zur Filtration wurde die klare Lösung durch den gewogenen Tiegel gegossen, hierauf der im Kolben verbleibende Niederschlag zweimal mit je 10 *cm*³ einer verdünnten Silberlösung, die in 1000 *cm*³ 0·1 *g* Silber enthielt, durch Dekantation gewaschen. Diese Waschflüssigkeit wurde noch zum Hauptfiltrat fließen gelassen.

Zur eigentlichen Waschung diente reinstes Wasser, das im Liter 2 *cm*³ konzentrierte Salpetersäure enthielt und das durch mehrstündiges Stehen in Eis abgekühlt war. Es wurde sieben- bis zehnmal mit je 25 *cm*³ gewaschen, wobei der Niederschlag immer durch rotierendes Schütteln aufgewirbelt wurde. Dann erst wurde er in den Tiegel gespült und noch zweimal mit reinem Wasser nachgewaschen. Das Waschwasser wurde in einem separaten Kolben gesammelt. Diese Operationen wurden unter einer Glasplatte ausgeführt, um Verunreinigung des Tiegelinhaltes während der Filtration hintanzuhalten.

Das gewaschene Silberchlorid war bis auf den einen erwähnten Fall vollkommen weiß, leuchtete absolut nicht und enthielt nach einer von St. Meyer ausgeführten Messung der

γ -Strahlung im Maximum 0.02 mg RaCl_2 in 600 mg AgCl , wahrscheinlich aber noch weniger. Es ist wohl das erstemal, daß man dank den aktiven Eigenschaften des Radiums in die Lage versetzt war, mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen, wie weit bei derartigen Analysen das gefällte Silberchlorid ausgewaschen werden kann. Das nasse Silberchlorid wurde genau wie der leere Tiegel 16 Stunden lang bei 200° getrocknet, wobei der Tiegel stets mit einem reinen Becherglas bedeckt war.

Nachdem er gewogen war, wurde die Hauptmenge des Niederschlages, der sich leicht von der Platinwand löst, in einen kleinen bedeckten Porzellantiegel gebracht und dieser in einem größeren, ebenfalls bedeckten Tiegel bis zum Schmelzen des Chlorids erhitzt. Man vermeidet durch diese Vorsichtsmaßregel eine unnötige und gefährliche Überhitzung. Das geschmolzene Silberchlorid war stets vollkommen klar und farblos. Der Schmelzverlust war sehr klein und betrug nicht mehr als 0.1 bis 0.2 mg .

Es war nun noch notwendig, die Menge des im Waschwasser gelösten Silberchlorids zu bestimmen. Diese Bestimmung erfolgte auf nephelometrischem Weg, und zwar bei jeder einzelnen Analyse separat. Es geht nicht an, einen Durchschnittswert für diese Korrektur anzunehmen, da der Silbergehalt mit der Temperatur, der Korngröße des Niederschlages und der Art des Waschens sehr wechselt. Die Prüfung des Waschwassers erfolgte in der nachbeschriebenen Weise.

Im Fällungskolben bleiben stets unsichtbare Spuren von Silberchlorid zurück, die der Bestimmung nicht entgehen dürfen. Der Kolben wurde deshalb zunächst mit 5 cm^3 reinstem konzentrierten Ammoniak ausgespült. Sodann wurde das Volumen des Waschwassers gemessen, das stets 250 bis 300 cm^3 betrug. Hierzu fügte man 10 cm^3 einer Silberlösung ($4:1000$) und brachte die nunmehr opaleszierende Lösung in den Ammoniak enthaltenden Fällungskolben, wodurch die Opaleszenz wieder zum Verschwinden gebracht wurde. Nun wurde in gleicher Weise ein Vergleichsstandard hergestellt. Ein 250 cm^3 fassender Meßkolben wurde mit Wasser zum größten Teil angefüllt, aus Standardlösungen von Silber und Salzsäure ($0.1:1000$) gemessene, einander entsprechende Mengen zufließen gelassen,

durch 10 cm^3 der Silberlösung 4:1000 Fällung des Chlorsilbers und durch 5 cm^3 Ammoniak Wiederauflösung desselben bewirkt. Je 10 cm^3 dieser beiden Lösungen wurden im Nephelometer verglichen und der Vergleichsstandard solange verändert, bis er mit dem Waschwasser übereinstimmte. Die im Waschwasser gefundenen Mengen Chlorsilber betragen 0.25 bis 0.50 mg AgCl .

Die folgenden sechs Analysen stellen eine fortlaufende Serie dar. Die Analysen Nr. 4, 5 und 6 wurden gleichzeitig auch titrimetrisch ausgeführt.

Nr. der Ana- lyse	Gewicht des geschmolzenen		$\frac{\text{Ra Cl}_2}{\text{Ag Cl}}$	Atomgewicht von Ra Ag = 107.88
	Ra Cl ₂	Ag Cl		
	im Vakuum			
1	1.06167	1.02534	1.03542	225.92
2	1.03300	0.99751	1.03558	225.96
3	1.01687	0.98205	1.03546	225.93
4	0.99905	0.96473	1.03558	225.96
5	0.98555	0.95166	1.03461	225.97
6	0.97142	0.93804	1.03558	225.96
	0.06756	5.85933	1.03554	225.95

Als Mittelwert von sechs Analysen wurde demnach für das Atomgewicht des Radiums der Wert 225.95 gefunden. Der mittlere Fehler, d. h. die mittlere Abweichung vom Mittelwert beträgt ± 0.02 des Atomgewichtes. Es entspricht dies einem Fehler von 1:15.000 des Molekulargewichtes. In Anbetracht des hohen Atomgewichtes und der kleinen Menge Substanz, die für die Analysen zur Verfügung stand, kann man keine größere Genauigkeit erwarten, denn 0.1 mg AgCl entspricht schon 0.03 des Atomgewichtes.

Verhältnis von Radiumchlorid zu Silber.

Die Bestimmung des Verhältnisses von Radiumchlorid zu Silber erfolgte auf dem Wege gravimetrischer Titration.

Das zu analysierende Salz wurde in genau derselben Weise wie bei den vorstehend geschilderten Versuchen

geschmolzen, gewogen und gelöst. Das zur Fällung benötigte Silber wurde unter Zugrundelegung des Atomgewichtes Ra $225 \cdot 95$ berechnet und genau mittels Gegengewicht ausgewogen. Es wurde wie schon geschildert gelöst, die Lösung auf 100 cm^3 verdünnt und in den Fällungskolben unter sanftem Umschwenken desselben zufließen gelassen. Selbstverständlich wurde der die Silberlösung enthaltende Kolben sorgfältigst ausgewaschen, wie überhaupt Rücksicht darauf genommen, daß nicht eine Spur der Silberlösung verloren ging. Nach Vollendung der Fällung wurde der verschlossene Kolben 15 Minuten lang energisch geschüttelt und dies während der nächsten zwei Stunden noch öfter wiederholt. Nach dieser Zeit war der Niederschlag gut zusammengeballt und setzte sich rasch ab. Nunmehr wurde die Lösung in Eis eingekühlt und daselbst zirka 8 Stunden belassen. Durch die Abkühlung wird der größte Teil des gelösten Chlorsilbers ausgefällt. Verabsäumt man diese Vorsichtsmaßregel, so tritt bei der nachfolgenden nephelometrischen Untersuchung infolge des großen Chlorsilbergehaltes eine so starke Trübung ein, daß eine genaue Bestimmung unmöglich wird.

Die abgekühlte Lösung wurde nun gut durchgeschüttelt, zirka eine Stunde in Eis ruhig stehen gelassen und sodann im Nephelometer untersucht. Die Nephelometerröhren wurden entsprechend dem kleinen Volumen der Lösung auch kleiner gewählt als sonst üblich. Sie waren an den beiden Enden mit schwarzer Lackfarbe überzogen, so daß nur eine 10 cm lange Strecke durchsichtig blieb. In zwei dieser Eprouvetten wurden je 10 cm^3 der klaren Lösung gebracht und zu der einen 1 cm^3 Silberlösung (1:1000) und zu der anderen die gleiche Menge einer äquivalenten Salzsäurelösung zugefügt. Nach gutem Umrühren mit einem sauberen Glasrührer wurden die beiden Röhren im Nephelometer verglichen. Fast immer war schon bei der ersten Probenahme der Endpunkt wenigstens so nahe erreicht, daß Hinzufügung von $0 \cdot 1 \text{ mg}$ Silber oder Chlor aus entsprechenden Standardlösungen den Umschlag nach der anderen Seite bewirkte. Nur bei der ersten Titration, die den Zweck hatte, die Methode zu studieren, zeigten sich einige Schwierigkeiten. Nicht die speziellen Eigenschaften des Radiums

in Rechnung ziehend, ließ ich die gefällte Lösung zirka 20 Stunden stehen, in der Zwischenzeit wiederholt schüttelnd, kühlte erst dann ein und beließ weitere 24 Stunden in Eis. Es ist dies etwa die Arbeitsweise, wie ich sie bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Calciums befolgte. Ich gelangte somit erst zirka 48 Stunden nach der Fällung zur ersten Probenahme. Das Silberchlorid war da schon stark violett gefärbt und die folgende Titration verlief nicht regelmäßig, wie aus den folgenden Angaben hervorgeht.

- I. Probe 48 Stunden nach der Fällung: zuviel Cl = 10 : 5; zugefügt 0·1 mg Ag.
- II. » 50 Stunden nach der Fällung: zuviel Cl = 10 : 8; zugefügt 0·1 mg Ag.
- III. » 52 Stunden nach der Fällung: zuviel Cl = 10 : 8; nichts zugefügt.
- IV. » 54 Stunden nach der Fällung: zuviel Cl = 10 : 8; zugefügt 0·1 mg Ag.
- V. » 56 Stunden nach der Fällung: zuviel Ag = 6 : 10.

Es wäre zu erwarten gewesen, daß bei regelmäßigem Verlauf der Titration nach dem zweiten Zusatz von Silber der Endpunkt erreicht sein würde, während tatsächlich noch ein dritter Zusatz von Silber notwendig war, um den Umschlag zu bewirken. Ob diese Beobachtung so zu erklären ist, daß durch die nach 50 Stunden bereits in reichlicher Menge gebildete Emanation das Silberchlorid unter Freiwerden von Chlor zer-
setzt wird, bleibe dahingestellt.

Diese vorläufige Bestimmung ergab den folgenden Wert.

Nr. der Analyse	Gewicht des geschmolzenen Ra Cl ₂ im Vakuum	Gewicht des Silbers im Vakuum	$\frac{\text{Ra Cl}_2}{\text{Ag}}$	Atomgewicht des Ra Ag = 107·88
4 a	0·99905	0·72626	1·37559	225·89

Jedenfalls ergab sich aus diesem Versuche die Notwendigkeit, den Gang der Analyse so zu leiten, daß bereits zirka

14 Stunden nach der Fällung die erste Probe entnommen werden konnte, d. h. solange das Silberchlorid noch vollkommen weiß erschien und keine Zeichen von Zersetzung aufwies. Bei dieser Arbeitsweise hatte ich mit keinerlei Schwierigkeiten zu kämpfen und die Titration verlief dann ganz glatt und regelmäßig.

Es wurden unter den oben präzisierten Arbeitsbedingungen zwei Titrationen ausgeführt, die als einwandfrei erschienen und die folgenden Resultate ergaben.

Nr. der Analyse	Gewicht des geschmolzenen RaCl_2 im Vakuum	Gewicht des Silbers im Vakuum	$\frac{\text{RaCl}_2}{\text{Ag}}$	Atomgewicht des Ra Ag = 107·88
5 a	0·98555	0·71630	1·37589	225·95
6 a	0·97142	0·70600	1·37595	225·96
	1·95697	1·42230	1·37592	225·955

Diese beiden Analysen ergeben als Mittelwert für das Atomgewicht des Radiums 225·955, bestätigen somit in schönster Weise die Resultate der gravimetrischen Bestimmungen.

Nachdem somit zwei verschiedene Analysenmethoden zu dem gleichen Werte geführt, schien das Atomgewicht des Radiums durch die Zahl 225·95 mit einem mittleren Fehler von $\pm 0\cdot02$ festgelegt zu sein, vorausgesetzt, daß das analysierte Salz wirklich rein gewesen ist.

Im Laufe der beschriebenen Analysenserie war das Radiumchlorid zwölfmal krystallisiert worden, ohne daß das Atomgewicht eine nennenswerte Veränderung erfahren hätte. Trotzdem versuchte ich noch eine weitere Reinigung, indem ich das nach der letzten Analyse verbleibende Chlorid im Gewichte von zirka 970 mg 20 mal aus Salzsäure krystallisierte. Dabei arbeitete ich mit ziemlich großen Mutterlaugen, so daß zirka 370 mg in den Laugen blieben, während eine neue Kopffraktion im Gewichte von 600 mg zur Atomgewichtsbestimmung zur Verfügung stand.

Die Analyse, ausgeführt durch Bestimmung des Verhältnisses von Radiumchlorid zu Silberchlorid, ergab den folgenden Wert.

Nr. der Analyse	Gewicht des geschmolzenen		RaCl ₂ AgCl	Atomgewicht von Ra Ag = 107·88
	RaCl ₂	AgCl		
	im Vakuum			
7	0·60385	0·58316	1·03548	225·93

Das Atomgewicht hatte also durch diese 20 Krystallisationen keine Veränderung erfahren und die neue Analyse bildete nur eine Betätigung der früher erhaltenen Werte.

Zusammenfassung der Resultate.

Im folgenden seien in Kürze die wesentlichsten in diesem Teil der vorliegenden Untersuchung erzielten Resultate wiedergegeben.

Es wurde aus radiumarmen Präparaten durch oft wiederholte Krystallisation aus Salzsäure und Fällung mit Alkohol ein anscheinend 100prozentiges Radiumchlorid hergestellt, das bei weiteren 50 Krystallisationen mit Salzsäure und 11 Fällungen mit Alkohol nicht mehr verändert wurde, wie die zur Kontrolle ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen erkennen ließen.

Das Radiumchlorid konnte gefahrlos im Chlorwasserstoffstrom geschmolzen werden.

Bei der Analyse gaben 6·06776 g Radiumchlorid 5·85933 g Silberchlorid, entsprechend einem Atomgewichte des Radiums von 225·95. Andererseits verbrauchten 1·95697 g Radiumchlorid 1·42230 g Silber zur vollständigen Ausfällung des Chlors, woraus sich das Atomgewicht Ra 225·95 berechnet. Beide Analysenmethoden führten also zu dem gleichen Werte 225·95, der heute als das wahrscheinlichste Atomgewicht des Radiums angesehen werden darf, wenn für Silber und Chlor die modernen Werte 107·88, respektive 35·457 angenommen werden.

Den ermittelten Atomgewichtswert für Radium werde ich noch durch die Analyse des Radiumbromids überprüfen, falls sich dieses als genügend beständig erweist, und ich hoffe in Bälde über die Resultate derselben berichten zu können.

Herstellung von Radiumstandardpräparaten.

Aus dem reinen Radiumchlorid sollten Standardpräparate von verschiedener Größe hergestellt werden.

Es war also das Problem zu lösen, ein definiertes, vollkommen wasserfreies Radiumchlorid möglichst genau auszuwägen und in geeignete Gefäße einzuschließen. Am sichersten wäre es gewesen, für diesen Zweck geschmolzenes Chlorid zu verwenden. Leider haftet dieses so fest an den Wandungen des Platinschiffchens, in dem es geschmolzen wurde, daß jeder Versuch in dieser Richtung von vornherein als zwecklos aufgegeben werden mußte. Es konnte demnach nur ein Salz Verwendung finden, das unterhalb Rotglut getrocknet worden war. Deshalb wurde zunächst ein Versuch ausgeführt, der zeigen sollte, ob Radiumchlorid tatsächlich, wie Frau Curie angibt, bei 200° vollständig entwässert werden könne, ohne Zersetzung zu erleiden.

Reines Radiumchlorid, das zu der im vorstehenden Abschnitt angeführten Analyse verwendet worden war, wurde aus Salzsäure umkrystallisiert, die Krystalle mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und auf dem Wasserbad in einer Quarzschale getrocknet. Bei Wasserbadtemperatur verliert das Salz den größten Teil seines Krystallwassers und die Krystalle erscheinen vollständig verwittert. Das trockene Chlorid wurde in das Platinschiffchen gebracht und in dem Schmelzapparat in einem trockenen Luftstrom während 45 Minuten auf 200° erhitzt.

Bei der Analyse dieses Salzes wurde der nachstehende Atomgewichtswert für Radium ermittelt.

RaCl ₂ im Vakuum	Ag im Vakuum	Atomgewicht
0·57579	0·55606	225·93

Das bei 200° getrocknete Salz ergab also für das Atomgewicht den gleichen Wert wie das geschmolzene. Daraus darf man wohl schließen, daß Radiumchlorid bei 200° im trockenen

Luftstrom praktisch vollständig entwässert werden könne, ohne Zersetzung zu erleiden.

Mithin erschien es auch statthaft, ein derart getrocknetes Salz für die Herstellung der Standardpräparate zu verwenden.

Die kleinen Standardpräparate bis zu 40 mg RaCl_2 wurden in dünnwandige Glasröhrchen eingeschmolzen. Hierzu dienten Glasrohre von 0.27 mm Wandstärke und 3 mm lichter Weite.

Die größeren Präparate wurden in zirka 5 mm weite Glasröhrchen eingefüllt, die mit eingeriebenem Stöpsel und aufgeschliffener Kappe versehen waren. In die Wand dieser Röhrchen war ein kurzer, dünner Platindraht eingeschmolzen.

Zum Einfüllen des getrockneten Salzes diente ein kleiner Platintrichter mit 25 mm langem Rohre.

Bei der Herstellung der Standards verfuhr ich in folgender Weise.

Das Radiumchlorid wurde bei 200° in der vorbeschriebenen Weise getrocknet, das Schiffchen im Einfüllapparat in sein Wägegläschen eingeschlossen und dieses in den Exsikkator gebracht.

Inzwischen wurden die zur Aufnahme des Salzes bestimmten Röhrchen nach der Kompensationsmethode mit Gegengewichten genauest ausgewogen, und zwar die einseitig offenen Röhrchen in gut verschlossenen Wägegläschen.

Die Einfüllung ging mit Hilfe des Platintrichters sehr rasch vor sich, so daß das Präparat, wie mit der Stoppuhr festgestellt wurde, nie länger als eine Minute an der Außenluft blieb. Die hierbei erfolgte Absorption von Wasser konnte demnach nur minimal sein.

Die kleinen Röhrchen wurden sofort nach der Füllung in ihre Wägegläschen gebracht und darin gewogen. Für das Zuschmelzen derselben war es wichtig, daß keine Substanz im oberen Teile des Röhrchens hängen bleibe, was durch Verwendung des langen Platintrichters vollständig vermieden werden konnte. Beim Schließen des Röhrchens wurde ein dünner Platindraht mit eingeschmolzen und das herausragende Ende desselben knapp über der Einschmelzstelle abgeschnitten.

Bei den großen Standardpräparaten wurden die Kappen mit Paraffin abgedichtet.

Folgende Standardpräparate wurden so aus dem reinsten Radiumchlorid hergestellt:

Standard I	10·11	mg	RaCl ₂		
» II	31·17	»	»	»	
» III	40·43	»	»	»	
» IV	236·91	»	»	»	
» V	680·50	»	»	»	
Standardlösung	12·92	»	»		

Zur Herstellung der Standardlösung wurde das gewogene Salz in einem gut gewaschenen Meßkolben von 500 *cm*³ Inhalt in reinstem Wasser gelöst, 20 *cm*³ konzentrierte Salzsäure zugefügt und auf 500 *cm*³ verdünnt.

Allen diesen Standardpräparaten haftet die geringe Unsicherheit an, daß das getrocknete Salz trotz der Kürze der Umfüllungsmanipulationen Spuren von Wasser angezogen habe, ein Fehler, zu dessen Vermeidung ich kein Mittel sah, der aber bei den beschriebenen Vorsichtsmaßregeln nicht mehr als 0·03% betragen haben kann, wie direkte Versuche zur Bestimmung der Hygroscopicität des Salzes zeigten.