

Hönigschmid O.

Mitteilungen aus dem Institut für Radium-  
forschung.

XXIX.

Revision des Atomgewichtes des Radiums durch Analyse des  
Radiumbromids

von

O. Hönigschmid.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. Oktober 1912.)

Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.  
Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXXI. Abt. IIa. November 1912.

WIEN, 1912.

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 Institut für Radium- forschung.

XXIX.

## Revision des Atomgewichtes des Radiums durch Analyse des Radiumbromids

von

**O. Hönigschmid.**

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. Oktober 1912.)

In einer vor kurzem publizierten Mitteilung<sup>1</sup> beschrieb ich die Analyse des Radiumchlorids, die mir, nach zwei Methoden ausgeführt, als Mittel von neun Analysen für das Atomgewicht des Radiums den Wert  $Ra = 225 \cdot 95$  ergab.

Bei einem Resultat, das auf der Untersuchung einer einzigen Verbindung basiert, liegt natürlich immer die Gefahr einer konstanten Fehlerquelle vor, der man dadurch zu begegnen sucht, daß man womöglich noch andere geeignete Verbindungen zur Untersuchung heranzieht. Von allen Radiumverbindungen eignet sich außer dem Chlorid nur noch das Bromid zu genauer Analyse. Im Gegensatze zu dem, was früher von anderer Seite über die geringe Beständigkeit des Radiumbromids gesagt wurde, möchte ich gleich eingangs betonen, daß das Bromid wohl kaum weniger beständig ist als das Chlorid. Jedenfalls gewann ich im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung an keiner Stelle eine Andeutung dafür, daß das Gegenteil richtig wäre.

Diese Untersuchung hat die Analyse des Radiumbromids zum Gegenstand und ihre Resultate bestätigen vollkommen

---

<sup>1</sup> Hönigschmid, Monatshefte für Chemie, 33, 253 (1912).

den durch Analyse des Chlorids ermittelten Atomgewichtswert.

In jüngster Zeit unterzog W. Marckwald<sup>1</sup> meine erste Atomgewichtsbestimmung des Radiums einer Kritik und kommt auf Grund rein theoretischer Überlegungen zu dem Schlusse, daß mein reinstes Radiumpräparat vom Atomgewicht  $Ra = 225.95$  noch zirka 1%  $BaCl_2$  enthalten müsse, da die Desintegrations-theorie für Radium den Atomgewichtswert  $Ra = 227$  verlangt, falls Blei wirklich das letzte Zerfallsprodukt des Radiums ist, was er für ziemlich sicher hält. Es ist ein vielleicht ungewöhnlicher Vorgang, eine Experimentalarbeit kurzerhand zu verwerfen, weil sie mit einer theoretischen Annahme, die wohl wahrscheinlich, aber noch lange nicht bewiesen ist, nicht in Einklang gebracht werden kann. Ich glaube vielmehr, daß Experimentalarbeiten in der Art der von mir ausgeführten dazu bestimmt sind, die Richtigkeit der Theorie zu überprüfen und die Grenzen ihrer Gültigkeit festzustellen.

Tatsächlich entbehrt die Behauptung Marckwald's jeder Grundlage. Ich habe gemeinsam mit E. Haschek<sup>2</sup> die spektroskopische Untersuchung meiner reinsten Radiumpräparate ausgeführt und wir konnten, wie in der unmittelbar folgenden Abhandlung näher beschrieben wird, zeigen, daß dieselben spektroskopisch absolut bariumfrei sind. Wenn Barium überhaupt noch vorhanden ist, so muß seine Menge weniger als 0.1% betragen, da dieser Bariumgehalt, wie wir uns überzeugten, mit unserer Versuchsanordnung noch leicht nachweisbar ist. Ohne auf die näheren Details dieser Untersuchung einzugehen, möchte ich hier nur die wesentlichsten Ergebnisse derselben hervorheben.

Mit Hilfe eines großen Rowland'schen Gitters und vollkommen Ba-freier Kupferelektroden wurden mehrere Aufnahmen des Spektrums meiner verschiedenen Radiumpräparate gemacht. In dem Spektrum meines reinsten Radiumbromids konnte nicht die leiseste Andeutung der Ba-Linie 4554.2 entdeckt werden. Hingegen war es unter den genau gleichen Versuchsbedin-

<sup>1</sup> W. Marckwald, Phys. Zeitschr., 13, 732 (1912).

<sup>2</sup> E. Haschek und O. Hönigschmid, Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, 121, Abt. IIa. (1912).

gungen leicht möglich, diejenige Menge Barium nachzuweisen, welche 0·1% der zum ersten Versuche benutzten Radiummenge entsprach. Weiter konnte in der letzten Mutterlauge des Bromids, in welcher sich nach zirka 30maliger Krystallisation desselben und Aufarbeitung der Mutterlaugen alle Verunreinigungen angesammelt hatten, Barium spektroskopisch nachgewiesen werden. Bei der Gegenprobe nach Zusatz von 0·1% Ba ergab sich aus der Zunahme der Intensität der Linie 4554·2, daß die untersuchte Mutterlauge nicht mehr als 0·03% Ba enthalten haben kann, woraus folgt, daß mein reinstes Radiumchlorid, das mir das Atomgewicht  $Ra = 225·95$  ergab, höchstens 0·004% Ba enthalten haben kann, eine Menge, die das Atomgewicht erst in der dritten Dezimale zu beeinflussen vermag. Wenn mein reinstes Radiumbromid noch durch fremde Elemente verunreinigt war, so kann dies jedenfalls nicht Barium sein.

Zur Besprechung meiner eigenen Versuche übergehend, will ich den Gegenstand derselben zunächst kurz skizzieren.

Das als Analysenmaterial zur Verfügung stehende Radiumchlorid vom Atomgewicht  $Ra = 225·95$  wurde in Bromid verwandelt und dieses 30 mal stets mit reichlichen Mutterlaugen krystallisiert. Nach einer gewissen Zahl von Krystallisationen wurde immer wieder das Atomgewicht bestimmt, um eine eventuell erfolgte Reinigung feststellen zu können. Tatsächlich zeigte das Atomgewicht in keinem Stadium der Untersuchung eine Änderung gegenüber dem früher ermittelten Werte. Die Bestimmungen wurden sowohl auf gravimetrischem Wege durch Ermittlung des Verhältnisses  $RaBr_2 : AgBr$  wie auch mittels gravimetrischer Titration unter Zuhilfenahme des Nephelometers durch Feststellung des Verhältnisses  $RaBr_2 : Ag$  ausgeführt.

### Wage und Wägung.

Es wurde dieselbe Rueprecht-Wage wie zur Chloridanalyse verwendet, eine Wage, die Wägungen bis auf 0·01 mg gestattet. Die vergoldeten Gewichte wurden von Zeit zu Zeit nach T. W. Richards geeicht. Alle Wägungen wurden nach der Substitutionsmethode mit Gegengewichten ausgeführt.

Zum Zwecke der Reduktion der Wägungen auf das Vakuum wurden folgende Vakuumkorrekturen verwendet.

	Spezifisches Gewicht	Vakuumkorrektur
Gewichte....	8·3	— ·
RaBr <sub>2</sub> .....	5·78 <sup>1</sup>	+0·000063
AgBr .....	6·473	+0·000041
Ag .....	10·49	—0·000031

Es bleibt noch die Frage zu erwägen, ob die Wärmeentwicklung des Radiums nicht geeignet ist, die Wägungen zu beeinflussen. Bekanntlich besitzen Radiumsalze stets eine höhere Temperatur als ihre nächste Umgebung, und zwar beträgt diese Temperaturdifferenz bei 1 g im radioaktiven Gleichgewichte befindlichen Radiumbromid nach den Bestimmungen von Giesel 5°, vorausgesetzt, daß Wärmeverlust nach außen möglichst vermieden wird, was durch Anwendung von Dewar'schen Gefäßen zu erreichen ist.

Bei meinen Bestimmungen brachte ich stets nur frisch kristallisierte und geschmolzene Präparate zur Wägung, die also zuverlässig frei waren von Emanation und den Zerfallsprodukten. In diesem Falle beträgt die Wärmeentwicklung, wie V. Hess<sup>2</sup> experimentell zeigte, pro 1 g Radiummetall nur zirka 19% des Grenzwertes. Demnach wäre auch anzunehmen, daß bei meiner Versuchsanordnung das Radiumsalz, respektive der Innenraum des Wägegläschens, in welchem es sich befand, im Maximum nur 1° Temperaturdifferenz gegen das Gegengewicht zeigen würde, da niemals größere Gewichtsmengen als höchstens 1 g RaCl<sub>2</sub> zur Analyse verwendet wurden.

Um darüber Klarheit zu schaffen, habe ich direkte Temperaturmessungen ausgeführt. Ich verwendete hierzu Wägegläschen, in deren Hohlstopfen kurze Thermometer eingeschliffen waren. In eines der Wägegläschen brachte ich

<sup>1</sup> Durch Interpolation wurde zunächst aus den spez. Gewichten der Bromide der Erdalkalien für das spez. Gewicht des RaBr<sub>2</sub> der Wert 6 berechnet, jedoch nach Erscheinen der Untersuchung von Whytlaw-Gray und Ramsay der von diesen Forschern experimentell gefundene Wert 5·78 in Rechnung gesetzt.

<sup>2</sup> V. Hess, Sitzber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, 121, Abt. IIa. (Juli 1912).

1060 *mg* frisch kristallisiertes und bei Rotglut in Bromwasserstoff getrocknetes  $\text{RaBr}_2$  und in das andere das leere Gegengewichtsschiffchen. Die Thermometerkugel befand sich genau in der Mitte des Schiffchens und knapp über demselben.

Eine Stunde nach der Einfüllung des Salzes war Temperaturgleichgewicht eingetreten und das Thermometer über dem Radiumsalz zeigte,  $17\cdot4^\circ$ , das andere  $16\cdot6^\circ$ . Unter diesen Versuchsbedingungen, die den von mir bei der Atomgewichtsbestimmung eingehaltenen entsprachen, bewirkt also 1 g  $\text{RaBr}_2$  im Wäggläschen eine Temperaturerhöhung von  $0\cdot8^\circ$ .

Es fragt sich nun, wie weit hierdurch die Wägungsergebnisse beeinflusst werden können. Naturgemäß wird zunächst infolge der durch die Wärmeentwicklung bewirkten Luftausdehnung bei der Wägung des Radiumsalzes weniger Luft im Wäggläschen mitgewogen als bei der Wägung des leeren Schiffchens. Dabei will ich daran erinnern, daß die eingeriebenen Stopfen meiner Wäggläschen an der Schlifffläche mit einem feinen Einschnitt versehen sind, so daß niemals ein Über- oder Unterdruck in dem Wägglas herrschen kann. Das durch die Temperaturerhöhung bewirkte Manko an Luftgewicht beträgt nun bei einem Volumen des Wägglases von  $6\text{ cm}^3$  pro 1 g  $\text{RaBr}_2$  zirka  $0\cdot03\text{ mg}$ , die zu dem Substanzgewichte zu addieren wären. Hierdurch wird bei allen Analysen das Atomgewicht um höchstens eine Einheit der zweiten Dezimale erhöht.

Weiter könnte die Wägung noch durch Luftströmungen, die von dem wärmeren Wägglas ausgehen, beeinflusst werden, doch läßt sich der so bedingte Fehler nicht berechnen, jedenfalls könnte er aber in Anbetracht der geringen Temperaturdifferenz nur minimal sein.

Mit Sicherheit kann nur die erste Korrektur angebracht werden, die eine Erhöhung des Atomgewichtes um eine Einheit der zweiten Dezimale bewirkt.

Bei der später folgenden Zusammenstellung meiner Analysenergebnisse habe ich diese Korrektur nicht angebracht.

### Herstellung und Reinigung der Reagenzien.

Wasser. Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde noch zweimal destilliert, und zwar das erste Mal mit Per-

manganat zur Oxydation flüchtiger organischer Substanzen und das zweite Mal mit ein wenig Schwefelsäure. Es gelangten Kühler aus reinstem Blockzinn zur Verwendung und alle Gummiverbindungen wurden sorgfältig vermieden. Das Destillat wurde in gut gedämpften Jenakolben oder Quarzkolben gesammelt.

Salpetersäure. Reinste käufliche Salpetersäure wurde mittels Quarzkühlers destilliert; die ersten zwei Drittel des Destillates wurden verworfen und nur das dritte Drittel verwendet.

Silber. Es wurde dasselbe Silber wie zur Chloridanalyse verwendet. Die Darstellung desselben ist dort im Detail beschrieben. Hier sei nur das Wesentlichste wiederholt. Durch wiederholte Krystallisation gereinigtes Silbernitrat wurde mit reinstem Ammoniumformiat reduziert, das gut gewaschene und getrocknete Silber in Kalkschiffchen im Wasserstoffstrom geschmolzen, die Silberreguli mit Salpetersäure geätzt und bei 400° im Vakuum getrocknet.

Bromwasserstoffsäure. Zur Bereitung dieser Säure diente Brom, das durch Zersetzung von reinstem Natriumbromid und -bromat durch Schwefelsäure dargestellt worden war. Verwendet wurde Kahlbaum's garantiert reines Natriumbromid und -bromat. Das gewonnene Brom wurde in einer konzentrierten Lösung von Calciumbromid gelöst, das wiederum aus reinstem chlorfreien Marmormalk und dem frisch dargestellten Brom und Ammoniak hergestellt worden war. Aus dieser Lösung wurde das Brom abdestilliert und konnte somit als zuverlässig chlorfrei betrachtet werden.

Bromwasserstoff wurde nun durch Vereinigung der beiden Komponenten unter katalytischer Beschleunigung durch Platinasbest dargestellt. Der benötigte Wasserstoff wurde mit Hilfe des Apparates von Ruhs trat durch Elektrolyse einer konzentrierten Lösung von Natriumhydroxyd gewonnen, in vier mit geschmolzenem Ätzkali gefüllten Türmen getrocknet, durch eine mit Brom beschickte Gaswaschflasche und schließlich, mit Bromdampf gemischt, durch ein mit Platinasbest gefülltes und elektrisch auf Rotglut erhitztes Rohr geleitet, in welchem die Vereinigung erfolgte. Der gebildete Bromwasserstoff wurde in reinstem

eisgekühlten Wasser absorbiert und die Lösung, sobald sie nahezu die Konzentration der konstant siedenden Bromwasserstoffsäure erreicht hatte, mittels Quarkühlers destilliert. Das Destillat war vollkommen farblos. Bei allen zu den angeführten Reaktionen angewandten Apparaten waren selbstverständlich alle Kautschukverbindungen vermieden bis auf die eine Verbindung zwischen Wasserstoffentwicklungs- und -trockenapparat.

### Herstellung und Krystallisation des Radiumbromids.

Als Ausgangsmaterial standen mir zur Verfügung 917 mg Radiumchlorid vom Atomgewicht  $Ra = 225 \cdot 95$ . Dieses Salz, das mir seinerzeit zur Atomgewichtsbestimmung des Radiums durch Analyse des Chlorids gedient hatte, befand sich, als es wieder in Arbeit genommen wurde, seit zirka 6 Monaten in zwei Glasröhrchen, die durch eingeriebene Stopfen und aufgeschliffene Kappen mit Paraffinüberzug luftdicht abgeschlossen waren. Es erschien bei der Entnahme leicht grau gefärbt. Hier möchte ich darauf hinweisen, daß Radiumsalze, die nur bei zirka  $200^\circ$  oder darunter getrocknet wurden, ihre ursprünglich weiße Farbe nur wenig ändern, so daß sie selbst nach jahrelanger Aufbewahrung schwach gelblich oder schwach grau gefärbt erscheinen. Wird jedoch die Trocknung bei Rotglut bewirkt, so tritt schon nach 24 bis 48 Stunden direkt Schwarzfärbung auf. Ich hatte wiederholt Gelegenheit, dies zu beobachten. Wollte man die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens damit erklären, daß das bei  $200^\circ$  getrocknete Salz noch etwas Wasser zurückhalte, das erst bei Rotglut abgegeben wird, so könnte es sich höchstens um unmeßbare Spuren handeln, denn ich habe bei Analysen stets dieselben Atomgewichtswerte erhalten, ob ich nun bei  $200^\circ$  oder bei Rotglut trocknete oder das Salz in Bromwasserstoff schmolz.

Das Chlorid löste sich leicht und vollständig in Wasser, dem ein paar Tropfen Bromwasserstoffsäure zugesetzt waren. Es wurde durch mehrmaliges Abdampfen mit Bromwasserstoffsäure in Bromid verwandelt, wobei natürlich Spuren von Chlorid unangegriffen zurückbleiben konnten. Obwohl hierdurch das Analysenresultat nur minimal beeinflußt werden

kann, ist das Resultat der ersten Analyse doch nur als ein vorläufiges anzusehen, denn die Substanz konnte mechanisch durch Glasstaub von dem eingeriebenen Stopfen verunreinigt worden sein, Verunreinigungen, die durch eine Silberfällung und Filtration vollständig beseitigt wurden.

Das aus dem Chlorid durch Abdampfen mit Bromwasserstoffsäure erhaltene Bromid wurde zweimal krystallisiert und diente als Fraktion Nr. 1 zur vorläufigen Analyse, die nur den Zweck hatte, erstens einmal das Verhalten des Radiumbromids bei den verschiedenen Analysenoperationen, wie Schmelzen, Lösung und Fällung, zu studieren sowie auch noch etwa vorhandenes Chlor und eventuelle mechanische Verunreinigungen quantitativ zu entfernen.

Das nach dieser Analyse zurückbleibende Radiumnitrat wurde zunächst durch Fällung mit Bromwasserstoffsäure vom überschüssigen Silber befreit, das Filtrat auf dem Wasserbade vollständig zur Trockene gebracht und nun das Nitrat durch drei- bis viermaliges Abdampfen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure in Bromid verwandelt. Die nächste Aufgabe bestand nun darin, zu versuchen, ob es möglich ist, durch fortgesetzte systematische Krystallisation des Bromids eine weiter gehende Reinigung desselben zu erzielen. Die Krystallisation wurde in folgender Weise ausgeführt: das Salz wurde in Quarzschalen in der gerade nötigen Menge Wasser auf dem elektrischen Wasserbade gelöst, die Lösung mit zirka  $3\text{ cm}^3$  der konzentrierten Bromwasserstoffsäure versetzt und unter einem Schutztrichter soweit eingedampft, bis in der Wärme die ersten Krystalle anzuschließen begannen. Darauf wurde abkühlen gelassen und die Mutterlauge entweder durch Dekantation oder mittels einer Quarzpipette entfernt. Die Krystalle wurden mit reiner Bromwasserstoffsäure nachgewaschen und waren damit zu neuer Krystallisation vorbereitet.

Die Fraktion Nr. 1 lieferte nach fünf derartigen Krystallisationen die Fraktion Nr. 2; dieser Prozeß, neunmal wiederholt, gab Nr. 3; dieses, dreimal krystallisiert, Nr. 4. Die Fraktion Nr. 4 wurde nochmals krystallisiert und lieferte Nr. 5, dieses nach drei Krystallisationen Nr. 6, das schließlich, noch zweimal krystallisiert, Nr. 7 gab.

Das Ausgangsmaterial im Gewichte von zirka 1200 mg  $\text{RaBr}_2$  wurde demnach im ganzen 25mal stets mit großen Mutterlaugen umkrystallisiert, wobei es auf 603 mg (Fraktion Nr. 7) zusammenschmolz. Es waren demnach 50% der Gesamtmenge des Materials in der Mutterlauge geblieben und dennoch wurde keine meßbare weitere Reinigung erzielt, denn, wie die später folgenden Analysenresultate zeigen, blieb das Atomgewicht trotz der zahlreichen Krystallisationen unverändert. Daraus ergibt sich mit zwingender Notwendigkeit der Schluß, daß durch oft wiederholte Krystallisationen des Radiumbromids kein reineres Präparat erhalten werden kann als durch Krystallisation des Chlorids. Enthält das von mir analysierte Radiumchlorid, das zu dem Atomgewichte  $\text{Ra} = 225 \cdot 95$  führte, als Verunreinigung noch ein anderes Metallsalz, so kann dieses mittels des von mir und anderen beim Bromid angewandten Reinigungsverfahrens jedenfalls nicht in meßbarer Menge entfernt werden.

Die im Verlaufe der Krystallisationsreihe angesammelten Mutterlaugen wurden vereinigt und für sich durch zirka zehnmahlige Krystallisation aufgearbeitet und ergaben die Fraktion »M« und eine Endmutterlauge von zirka 75 mg, die beiseite gelassen wurde.

Da im Verlaufe der zahlreichen Analysen, gelegentlich welcher die Radiumsalzlösung in Glaskolben gebracht werden mußte, etwas Alkali aus dem Glase aufgenommen worden sein konnte und keine Sicherheit dafür bestand, daß das Alkalibromid bei der Krystallisation aus verdünnter Bromwasserstoffsäure vollständig entfernt werde, so lag immerhin die Möglichkeit vor, daß das Radiumpräparat im Verlaufe der Untersuchung durch Alkalibromid verunreinigt wurde. Hierdurch könnte natürlich eine eventuell durch Entfernung des Bariums erzielte Reinigung vollständig kompensiert werden. Es handelte sich deshalb darum, das Radiumsalz einer Reinigung zu unterwerfen, die in zuverlässiger Weise die Möglichkeit bietet, das Alkali abzutrennen. Hierfür eignet sich nur die Fällung des Radiums als Sulfat und Extraktion des löslichen Alkalisalzes mit heißem Wasser. Diese Methode wurde auch angewendet.

Mit reiner Schwefelsäure wurde aus der Radiumbromidfraktion » $M$ « das Radiumsulfat gefällt und durch oft wiederholte Dekantation mit heißem Wasser auf dem Wasserbade gewaschen. Das noch feuchte Salz wurde in ein großes Quarzschiffchen gebracht, zunächst bei zirka  $300^\circ$  im trockenen Luftstrom getrocknet und sodann in einem Quarzrohr in einem Strome von mit Tetrachlorkohlenstoffdampf beladenen Chlorwasserstoff auf hohe Rotglut erhitzt. Nach dieser Methode, die sich schon so oft zur Darstellung von Chloriden aus Oxyden und Sulfaten bewährt hat, erfolgt die Umwandlung vollkommen glatt und ohne jeglichen Verlust. Die Lösung des so erhaltenen Chlorids wurde viermal mit konzentriertem Bromwasserstoff abgedampft, das Bromid zweimal kristallisiert und als Fraktion » $M_1$ « analysiert.

Fraktion $M_1$ .		
Gewicht des geschmolzenen		
RaBr <sub>2</sub>	AgBr	
im Vakuum		Atomgewicht von Ra,
		Ag 107·88
0·46304	0·45080	225·96

Nach diesem Analysenresultat erscheint die Annahme berechtigt, daß unter den eingehaltenen Arbeitsbedingungen eine Verunreinigung des Radiummaterials durch aus dem Glase aufgenommenes Alkali nicht stattfindet.

Die Fraktionen » $M_1$ « und Nr. 7 wurden vereinigt zu Nr. 8 und nochmals analysiert.

### Methoden der Analyse.

Die Analyse des Bromids wurde nach zwei Methoden ausgeführt, und zwar durch Bestimmung des Verhältnisses von Radiumbromid zu Silberbromid auf rein gravimetrischem Wege und durch Ermittlung des Verhältnisses von Radiumbromid zu Silber mittels gravimetrischer Titration.

### Vorbereitung der Substanz zur Analyse.

Vor jeder Analyse wurde das Radiumbromid frisch kristallisiert, die Kristalle mit reiner konzentrierter Bromwasser-

stoffsäure gewaschen und dann noch feucht in das gewogene Platinschiffchen gebracht. Zunächst wurde das Salz im trockenen Luftstrom bei zirka 150° getrocknet, um schließlich im Bromwasserstoff geschmolzen zu werden. Auch hier erschien es als das sicherste, nur geschmolzenes Bromid zur Analyse zu verwenden, denn nur so konnte man sicher sein, daß jede Spur Wasser entfernt worden ist, und weiter ist das geschmolzene Salz wegen der kleineren Oberfläche gewiß weniger zersetzlich als das schwammig-poröse Produkt, das man bei der Entwässerung des krystallwasserhaltigen Bromids erhält.

Zur Ausführung der Schmelzung des Bromids diente wieder der Richards'sche Einfüllapparat mit Quarzrohr, der es ermöglicht, die Substanz in einem Strome von trockener Luft, Stickstoff oder Bromwasserstoff zu erhitzen und das Platinschiffchen samt Substanz endlich in seinem Wäagegläschen einzuschließen, ohne es an die Außenluft zu bringen. Dieser Apparat und seine Verwendung wurden schon gelegentlich der Chloridanalyse näher beschrieben und ich will nur das Wesentlichste, soweit es zur Beurteilung der ausgeführten Operationen notwendig ist, wiederholen. Die benötigte Luft, geliefert von einer Wasserdruckpumpe, wurde zunächst mit alkalischem Permanganat gewaschen, dann mit frisch geschmolzenem Ätzkali und endlich mit Phosphorpenoxyd getrocknet, das im Sauerstoffstrom sublimiert, also zuverlässig von flüchtigen Phosphorverbindungen befreit worden war. Stickstoff, in üblicher Weise durch Überleiten von mit Ammoniakdämpfen gesättigter Luft über glühendes Kupfer dargestellt, wurde zur Absorption des überschüssigen Ammoniaks durch 50prozentige Schwefelsäure und zur Entfernung des stets vorhandenen Sauerstoffs und Wasserstoffs durch ein auf Rotglut erhitztes Glasrohr geleitet, das zur Hälfte mit Kupfer und zur anderen Hälfte mit Kupferoxyd gefüllt war. Dieser Teil des Apparates ist wesentlich, denn enthält der Stickstoff etwas Wasserstoff, so findet in Gegenwart des Radiumsalzes schon unterhalb Rotglut Bildung von Ammoniak und Zersetzung des Radiumsalzes unter Abgabe von Halogen statt. Der so gereinigte Stickstoff wurde mit Schwefelsäure in mit Glaskugeln gefüllten Türmen und mittels Phosphorpenoxyds getrocknet.

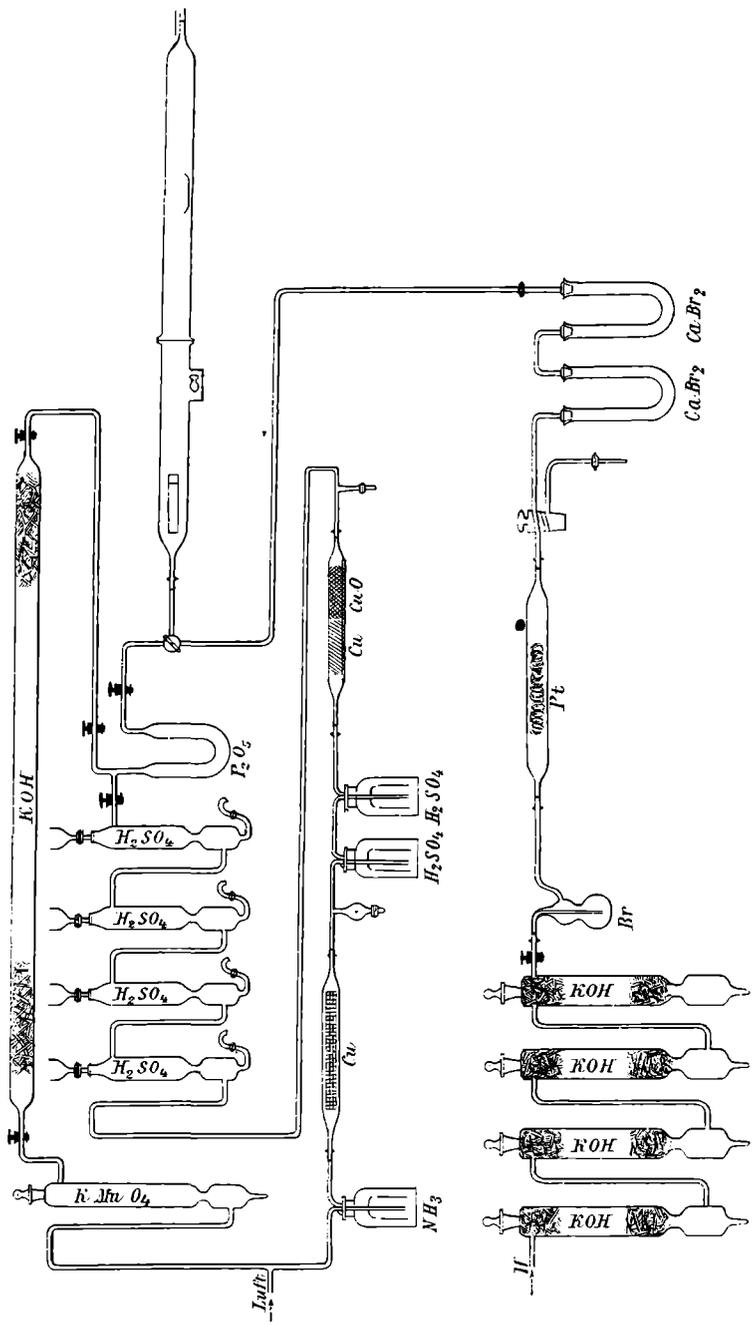
Der Bromwasserstoff wurde, wie schon oben näher beschrieben, aus Wasserstoff und Brom dargestellt und nach dem Verlassen des mit Platinasbest beschickten Reaktionsrohres durch zwei mit geschmolzenem Calciumbromid gefüllte U-Röhren zum Zweck intensiver Trocknung geleitet.

Alle drei Trockenapparate liefen in einem Dreiweghahn zusammen, an welchem mittels eines langen Glasschliffes der Einfüllapparat angeschlossen war. Alle Teile des sehr umfangreichen Apparates, der durch die beigegebene Zeichnung veranschaulicht wird, waren entweder direkt aneinander geschmolzen oder die Verbindungen wurden dort, wo eine wiederholte Auswechslung notwendig war, durch lange, präzise schließende Glasschliffe hergestellt.

Sobald das Bromid im Luftstrom getrocknet war, wurde die Luft zunächst durch reinen Stickstoff und dieser durch Bromwasserstoff verdrängt. Erst jetzt wurde die Temperatur ziemlich rasch bis zur Gelbglut gesteigert. War das Salz vollkommen klar geschmolzen, so wurde, da die Erhitzung auf elektrischem Wege mittels eines »Nichrombandes« erfolgte, durch Einschalten von Widerstand die Temperatur auf Rotglut erniedrigt und nun noch zirka 10 Minuten lang im Stickstoff erhitzt, damit sicher kein Halogenwasserstoff an dem geschmolzenen Salz und dem Platinschiffchen haften bleibe. Sodann wurde die Heizung abgestellt, im Stickstoff vollständig abkühlen gelassen, dieser durch Luft verdrängt und schließlich das Schiffchen in sein Wägegglas geschoben und dieses verschlossen. Erst dann wurde das Wägegglas in einen Exsikkator gebracht und vor der Wägung mindestens eine Stunde lang bei der Wage belassen.

Es erschien mir wesentlich, zu prüfen, ob nicht von dem geschmolzenen Radiumbromid Bromwasserstoff gelöst werde, wodurch bei der Analyse zuviel Silberbromid erhalten würde, was eine Erniedrigung des Atomgewichtes zur Folge hätte, und ob andererseits durch die Erhitzung des Bromids im reinen Stickstoff nicht etwa eine partielle Zersetzung bewirkt werde, die wieder ein erhöhtes Atomgewicht vortäuschen würde.

Die Fraktion Nr. 7 wurde deshalb zunächst bei 150 bis 200° im Luftstrom getrocknet und gewogen, sodann 30 Minuten



im Bromwasserstoff und 5 Minuten im Stickstoff auf Rotglut erhitzt und wiederum gewogen. Nach der zweiten Erhitzung nahm das Gewicht des Salzes gegenüber der ersten Wägung um  $0.04 \text{ mg}$  ab. Das Salz wurde darauf nach den beiden Methoden analysiert und das gefundene Atomgewicht Ra  $225.97$  stimmt vollkommen mit den Analysenresultaten des geschmolzenen Salzes überein. Daraus würde sich ergeben, daß es nicht unbedingt nötig ist, das Radiumbromid zu schmelzen, um es vollkommen zu entwässern, und daß andererseits keinesfalls überschüssiger Bromwasserstoff von dem geschmolzenen Bromid gelöst zurückgehalten wird.

Erwähnt sei auch, daß das Platinschiffchen durch die Schmelzoperation nicht in irgend in Betracht kommender Weise angegriffen wird, denn im Verlauf aller mit dem Bromid ausgeführten Analysen verlor es nur  $0.05 \text{ mg}$  an Gewicht.

### Auflösung und Fällung.

Das gewogene Radiumbromid wurde in einem mit präzis eingeschliffenem Stöpsel versehenen Erlenmeyerkolben aus Jenaglas von  $600 \text{ cm}^3$  Inhalt in reinstem Wasser gelöst und nach Entfernung des Platinschiffchens, auf dessen Auswaschung selbstverständlich alle Sorgfalt verwendet wurde, mit Silbernitrat gefällt. Hierzu wurde reinstes Silber im Überschuss von einigen Zentigrammen ausgewogen, in reiner Salpetersäure in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Kugelhöhrohr gelöst und die Lösung mit Wasser auf  $100 \text{ cm}^3$  verdünnt. Die Radiumbromidlösung wurde vor Zusatz des Silbernitrats auf zirka  $250$  bis  $300 \text{ cm}^3$  gebracht, so daß nach der Fällung ein Flüssigkeitsvolumen von zirka  $400$  bis  $450 \text{ cm}^3$  resultierte. Nach bewirkter Fällung, die immer am Abend erfolgte, wurde der verschlossene Kolben zirka 15 Minuten lang geschüttelt, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tage das Durchschütteln noch einige Male wiederholt. Zirka 24 Stunden nach der Fällung wurde durch einen Platin-Neubauertiegel filtriert. Das Silberbromid wurde zehnmal durch Dekantation mit je zirka  $15 \text{ cm}^3$  Wasser gewaschen, nachdem es im Tiegel gesammelt und der Fällungskolben sorgfältig ausgewaschen worden war, im elektrisch geheizten Porzellan-

trockenschrank bei 220° 16 Stunden lang getrocknet. Nach der Wägung, vor welcher der Platintiegel im Exsikkator mindestens 2 Stunden bei der Wage verblieb, wurde es in üblicher Weise im Porzellantiegel geschmolzen und wieder gewogen. Der Schmelzverlust war stets minimal und betrug niemals mehr als 0·05 *mg*.

Obwohl Silberbromid in Wasser nur minimal löslich ist, muß bei der Berechnung der Analysenresultate dennoch in Rechnung gezogen werden, daß, wie genaue Bestimmungen im Harvardlaboratorium ergaben, 1 *l* Waschwasser bei der Dekantation zirka 0·10 bis 0·12 *mg* AgBr aufzulösen vermag. Ich habe deshalb bei allen Analysen, da das Volumen meines Waschwassers 250 bis 300 *cm*<sup>3</sup> betrug, eine konstante Korrektur von 0·03 *mg* AgBr angenommen, die bei der Ermittlung des Gewichtes des gefundenen Silberbromids mit positivem Vorzeichen in Rechnung zu setzen ist.

Im folgenden seien die Resultate der nach dieser Methode ausgeführten Analysen wiedergegeben.

Nummer der Analyse	Ra-Fraktion	Gewicht des geschmolzenen		$\frac{\text{Ra Br}_2}{\text{Ag Br}}$	Atomgewicht des Ra, Ag 107·88
		Ra Br <sub>2</sub>	Ag Br		
		im Vakuum			
<b>Vorläufige Analyse</b>					
1	Nr. 1	1·17016 <i>g</i>	1·13940 <i>g</i>	1·02699	225·90
<b>Endserie</b>					
2	Nr. 2	0·99658 <i>g</i>	0·97022 <i>g</i>	1·02717	225·97
3	» 3	0·90111 »	0·87733 »	1·02710	225·94
4	» 4	0·75504 »	0·73502 »	1·02724	225·98
5	» 5	0·72731 »	0·70810 »	1·02715	225·95
7 <sup>1</sup>	» 7	0·60329 »	0·58734 »	1·02715	225·96
8	» 8	1·08458 »	1·05588 »	1·02717	225·97
		5·06791 <i>g</i>	4·93389 <i>g</i>	1·02716	225·96

<sup>1</sup> Analyse Nr. 6 wurde nur titrimetrisch ausgeführt, siehe p. 17.

Aus diesen sechs Analysen des Radiumbromids ergibt sich als Mittelwert für das Atomgewicht des Radiums die Zahl  $Ra = 225 \cdot 96$  mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von  $\pm 0 \cdot 01$ , in vollkommener Übereinstimmung mit dem bei der Analyse des Chlorids ermittelten Atomgewichtswert. Der »mittlere Fehler« entspricht demnach 1 Teil in 40.000 Teilen des Radiumbromids.

### **Bestimmung des Verhältnisses von Radiumbromid zu Silber.**

Zur Ermittlung dieses Verhältnisses wurde das Radiumbromid, wie vorstehend beschrieben, zur Analyse vorbereitet, d. h. geschmolzen, gewogen und gelöst. Das zur Ausfällung des Halogens benötigte Silber wurde auf Grund des Atomgewichtes  $Ra = 225 \cdot 95$  berechnet, genau mittels Gegengewichtes ausgewogen und in üblicher Weise in Salpetersäure gelöst. Die Fällung, wie überhaupt alle Operationen mit den Silberniederschlägen, wurde in der Dunkelkammer bei gelbem Licht vorgenommen. Als die gesamte Silberlösung, die vorher auf  $100 \text{ cm}^3$  verdünnt worden war, zugesetzt war, wurde der verschlossene Kolben zirka 15 bis 20 Minuten lang gut durchgeschüttelt und sodann über Nacht ruhig stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurde wiederum einige Male je ein paar Minuten lang geschüttelt, schließlich der Niederschlag absitzen gelassen und, nachdem die Lösung vollkommen klar geworden war, mit Hilfe des Nephelometers der Überschuß von Silber oder Brom bestimmt. Die erste Probe wurde immer zirka 15 Stunden nach der Fällung entnommen. Nach den beim Radiumchlorid gemachten Erfahrungen erschien es nicht ratsam, das Silberhalogenid allzu lange mit der Radiumlösung in Berührung zu lassen, da die beim Chlorid schon nach zirka 24 Stunden beginnende Violettfärbung des Silbersalzes auf eine beginnende Zersetzung hindeutet. Das Silberbromid erwies sich in dieser Beziehung beständiger, denn selbst nach 48stündigem Verweilen in der Radiumlösung erschien es noch ganz unverändert. Mit Hilfe des Nephelometers ließ sich der Endpunkt der Reaktion ganz scharf feststellen und ich konnte mit Sicherheit die verbrauchte Silbermenge bis auf  $0 \cdot 02$  bis

0·03 *mg* ermitteln. Die Bestimmung des Endpunktes der Reaktion erfolgte stets von beiden Seiten, indem mit Bromwasserstoff oder Silber aus Standardlösungen (0·1 : 1000) übertitriert und mit dem engegengesetzten Reagens wieder zurücktitriert wurde.

Folgende Resultate wurden nach dieser Methode erhalten.

Nummer der Analyse	Ra-Fraktion	Gewicht des geschmolzenen		$\frac{\text{Ra Br}_2}{\text{Ag Br}}$	Atomgewicht des Ra, Ag 107·88
		Ra Br <sub>2</sub>	Ag Br		
		im Vakuum			
6	Nr. 6	0·68496 <i>g</i>	0·38306 <i>g</i>	1·78813	235·97
7 a	8	0·60329 »	0·33739 »	1·78811	225·97
		1·28825 <i>g</i>	0·72045 <i>g</i>	1·78812	225·97

Aus diesen zwei Analysen ergibt sich das Atomgewicht des Radiums zu  $\text{Ra} = 225\cdot97$ . Dieser Wert stimmt mit dem nach der gravimetrischen Methode gefundenen innerhalb des dort gegebenen Versuchsfehlers vollständig überein.

Der bei der Analyse des Radiumchlorids ermittelte Atomgewichtswert für Radium findet demnach in den Resultaten der Bromidanalyse seine Bestätigung.

Während sich die vorliegende Untersuchung in den Anfangsstadien befand, erschien eine Mitteilung von R. Whytlaw-Gray und Sir W. Ramsay<sup>1</sup> über eine von ihnen ausgeführte Neubestimmung des Atomgewichtes des Radiums, die ihnen als Mittel von fünf Analysen den Wert  $\text{Ra} = 226\cdot36$  ergab, der um 0·41, mithin recht erheblich höher ist als der von mir gefundene.

Da die Desintegrationstheorie für das Atomgewicht des Radiums den Wert  $\text{Ra} = 227$  verlangt, falls Blei wirklich das letzte

<sup>1</sup> Whytlaw-Gray und W. Ramsay, Proc. roy. soc. 86, A, 270 (1912); Zeitschr. f. phys. Ch., 80, 257 (1912); Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik, 9, 488 (1912).

Zerfallsprodukt des Radiums ist, so erscheint es nur natürlich, daß jede neu ermittelte Atomgewichtszahl des Radiums, die dem verlangten Werte näher kommt, allgemein größerem Vertrauen begegnen wird als Zahlen, die heute mit der Theorie nur schwer oder gar nicht in Einklang zu bringen sind. Nachdem nun dieses Schicksal meinen Atomgewichtswert trifft, der um eine ganze Einheit von dem theoretisch berechneten abweicht, so war es nur natürlich, daß ich die Untersuchung von Whytlaw-Gray und Ramsay einer genauen Überprüfung sowohl auf experimentellem wie auf mathematischem Wege unterzog.

Die beiden Forscher besprechen in der Einleitung zu ihrer Mitteilung auch meine Analyse des Radiumchlorids und da möchte ich zunächst einen Irrtum aufklären, dessen Entstehung mir eigentlich nicht recht klar ist. Sie sagen, ich hätte im Verlaufe meiner Atomgewichtsbestimmung zwei Analysen in der Weise ausgeführt, daß ich das gefällte Chlorsilber zu Metall reduzierte und dieses wog. Es ist mir natürlich nie in den Sinn gekommen, diese Methode anzuwenden, ich habe vielmehr nach der schon von Stas gebrauchten und von T. W. Richards durch Einführung des Nephelometers so vervollkommenen Methode der gravimetrischen Titration gearbeitet, die ich nota bene in meiner Abhandlung in allen Details genau beschrieb. Des weiteren bezweifeln sie die Reinheit meiner Radiumpräparate, indem sie der Meinung Ausdruck verleihen, daß es unmöglich sei, durch Krystallisation des Radiumchlorids das Barium vollständig zu entfernen. Sie glauben, diesem Ziele durch Krystallisation des Bromids näher gekommen zu sein, und betrachten deshalb meine Atomgewichtszahl als einen Mindestwert.

Bei ihrer Untersuchung benutzen sie als Ausgangsmaterial ein zirka 70prozentiges Radium-Bariumbromid, das sie durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus verdünnter Bromwasserstoffsäure reinigen, den Fortgang der Reinigung durch Atomgewichtsbestimmungen kontrollierend. Die Krystallisationen führen sie in Serien aus, von denen jede fünf Einzelkrystallisationen der Kopffraktion umfaßt. Nach acht solchen Serien, mithin 40 Einzelkrystallisationen der Kopffraktion wurde letztere noch viermal aus verdünnter Bromwasserstoffsäure

krystallisiert und eine Probe hiervon analysiert. Das Atomgewicht des Radiums ergab sich zu  $225 \cdot 48$  (Probe Nr. 3), nach drei weiteren Krystallisationen (Probe Nr. 4) zu  $225 \cdot 90$ , bis schließlich noch zweimalige Wiederholung der Krystallisation (Probe Nr. 6) zu dem höchsten erreichten Werte  $226 \cdot 40$  führte. Auffallend daran ist, daß bei einem so reinen Präparat, wie es die Probe Nr. 4 ist, bloß zwei Krystallisationen genügen, um eine Steigerung des Atomgewichtes um eine halbe Einheit herbeizuführen. Ein so rasches Ansteigen des Atomgewichtes konnte ich gelegentlich meiner früheren Untersuchung nur bei minder reinen Präparaten beobachten.

Zur Ausführung der Atomgewichtsbestimmung wenden Whytlaw-Gray und W. Ramsay eine originelle Analysenmethode an, darin bestehend, daß Radiumbromid durch Erhitzen im Chlorwasserstoff in Chlorid umgewandelt und aus der Gewichts-differenz der beiden Salze das Atomgewicht berechnet wird. Gegen die gebräuchlichen Methoden der Halogenbestimmung erheben sie den Vorwurf, daß hierbei die gewogene Substanz aus einem Gefäß in ein anderes übertragen werden müsse und daß weiters Reagenzien in Verwendung kommen, die, weil in Lösung gearbeitet wird, leicht adsorbiert werden können. Dem möchte ich nur entgegenhalten, daß die von mir angewandten Methoden der Halogenbestimmung von Stas und besonders in neuerer Zeit von T.W. Richards in allen Details, speziell was Okklusion und Adsorption betrifft, derart vollkommen ausgearbeitet sind, daß sie wohl kaum mehr irgendeine Fehlerquelle besitzen, der man bei der Ausführung nicht durch angewandte Vorsichtsmaßregeln begegnen könnte. Ich erinnere daran, daß nach diesen Methoden die fundamentalen Atomgewichte der Alkali- und Erdalkalimetalle, der Halogene, des Silbers etc. bestimmt worden sind. Ohne weiteres gebe ich aber zu, daß eine Methode, die Ramsay's Forderung entspricht, die es also unnötig macht, die Substanz nach der Wägung in andere Gefäße zu übertragen und sie mit anderen als gasförmigen Reagenzien in Berührung zu bringen, unbedingt vorzuziehen wäre, nur müßte sie vorher in allen Details überprüft und ihre Zuverlässigkeit zweifellos erwiesen sein.

Möglicherweise genügt die von Whytlaw-Gray und Ramsay angewandte Methode allen gestellten Anforderungen, wenn sie auch noch nicht in den Details auf ihre Zuverlässigkeit überprüft ist. Ich habe, wie ich später näher ausführe, zwei Analysen meines Radiumsalzes nach dieser Methode ausgeführt und gelangte zu befriedigenden Resultaten, die meinen auf anderem Wege ermittelten Atomgewichtswert voll bestätigen.

Die genannten Forscher teilen nun fünf Analysen ihres reinsten Radiumpräparates mit, von denen die ersten vier mit ein und derselben Substanzmenge ausgeführt wurden, und zwar in der Weise, daß zwischen je zwei Analysen die Substanz aus dem Tiegel, in welchem die Umwandlung vorgenommen wurde, in eine Quarzschale umgeleert und, nachdem der Tiegel gereinigt und gewogen worden war, wiederum in denselben zurückgebracht wurde. Die Resultate dieser vier Analysen geben je nach ihrer Übereinstimmung ein Maß für die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Methode. Erst nach der vierten Analyse wurde die Substanz frisch krystallisiert, da sie möglicherweise im Verlaufe der Analysen durch Staub verunreinigt worden sein konnte.

Da sie nur mit zirka 2 bis 3 *mg* Substanz arbeiten, so benutzen sie die Mikrowage von Steele und Grant,<sup>1</sup> die es ermöglicht, Milligramme bis auf die fünfte Dezimale zu wägen. Bei dieser Wage erfolgt die Grobeinstellung durch die Quarzgewichte und die Feineinstellung mit Hilfe einer geschlossenen Quarzhohlkugel, die je nach dem im Waggkasten herrschenden Druck einen bestimmten Auftrieb erfährt, wodurch es ermöglicht wird, die Wage durch Variierung des Druckes ins Gleichgewicht zu bringen.

Folgende Analysenresultate werden mitgeteilt.

---

<sup>1</sup> Steele und Grant, Proc. roy. soc., 82 (A), 580.

Wahres Gewicht in Milligramm	Gewichts- differenz Ra Br <sub>2</sub> —Ra Cl <sub>2</sub>	Atomgewicht von Ra	
		Whytlaw- Gray und Ramsay	richtiger Wert
Nr. 6a { Ra Br <sub>2</sub> 2·85262 { Ra Cl <sub>2</sub> 2·19586	0·65676	226·40	226·38
Nr. 6b { Ra Br <sub>2</sub> 2·76084 { Ra Cl <sub>2</sub> 2·12492	0·63592	226·25	226·20
Nr. 6c { Ra Br <sub>2</sub> 2·61099 { Ra Cl <sub>2</sub> 2·00988	0·60110	226·35	226·39
Nr. 6d { Ra Br <sub>2</sub> 2·43281 { Ra Cl <sub>2</sub> 1·87275	0·56006	226·35	226·41
Nr. 7 { Ra Br <sub>2</sub> 2·36062 { Ra Cl <sub>2</sub> 1·81711	0·54351	226·45	226·36
Mittel . . .	—	226·36	226·35

Die von Whytlaw-Gray und Ramsay mitgeteilten Atomgewichtswerte sind etwas ungenau berechnet, denn bei Nachrechnung der Analysen mit Hilfe von Logarithmen oder der Rechenmaschine finde ich die in der letzten Zahlenkolonne angeführten Werte.

Aber auch diese Zahlen sind unrichtig, da den beiden Forschern bei der Berechnung der »wahren Gewichte« der Radiumsalze ein konstanter Fehler unterlaufen ist, indem sie die in üblicher Weise berechnete Vakuumkorrektur bei der Reduktion ihrer Wägungen auf das Vakuum mit falschem Vorzeichen in Rechnung bringen. Da mit Quarzgewichten vom spezifischen Gewicht 2·197 die spezifisch schwereren Radiumsalze (spezifisches Gewicht 4·91, respektive 5·78) gewogen werden, so ist es natürlich, daß die unter Beziehung auf das spezifische Gewicht der Quarzgewichte berechnete Vakuumkorrektur von dem abgelesenen Gewichte subtrahiert werden muß und nicht hierzu addiert werden darf, wie Whytlaw-Gray und Ramsay es tun. Eine einfache Überlegung zeigt, daß an dieser Tatsache auch die spezielle, von ihnen angewandte Wägungsart nichts ändert.

Da bei allen Analysen die berechneten Vakuumkorrekturen mitgeteilt werden, so ist es möglich, eine Umrechnung der Analysen vorzunehmen, und es ergeben sich dann folgende Resultate:

Wahres Gewicht in Milligramm	Differenz	Atomgewicht des Ra
Nr. 6a { Ra Br <sub>2</sub> 2·85238 Ra Cl <sub>2</sub> 2·19536	0·65702	226·20
Nr. 6b { Ra Br <sub>2</sub> 2·76046 Ra Cl <sub>2</sub> 2·12422	0·63624	225·95
Nr. 6c { Ra Br <sub>2</sub> 2·61007 Ra Cl <sub>2</sub> 2·00922	0·60085	226·42
Nr. 6d { Ra Br <sub>2</sub> 2·43259 Ra Cl <sub>2</sub> 1·87213	0·56046	226·11
Nr. 7 { Ra Br <sub>2</sub> 2·35986 Ra Cl <sub>2</sub> 1·81687	0·54299	226·61
Mittel . . . .	—	226·26

Als Mittelwert dieser Analysen ergibt sich das Atomgewicht Ra = 226·26 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von  $\pm 0\cdot 21$ . Die maximale Differenz der extremen Werte 225·95 und 226·61 beträgt 0·66, also mehr als eine halbe Einheit. Selbst die vier ersten Analysen, ausgeführt mit ein und derselben Substanzprobe, die also, Zuverlässigkeit der Wage und der Analysenmethode vorausgesetzt, vollkommen übereinstimmende Resultate hätten liefern müssen, weisen Differenzen bis zu 0·47 auf. Nehmen wir das Mittel dieser vier Analysen Ra = 226·17, so zeigt die fünfte Analyse eine plötzliche Erhöhung des Atomgewichtes um nahezu eine halbe Einheit, nämlich um 0·44. Da nun die Substanz vor dieser Analyse krystallisiert wurde, so könnte man versucht sein, den sprunghaften Anstieg des Atomgewichtes auf Kosten einer erzielten Reinigung zu setzen. Dies ist jedoch höchst unwahrscheinlich, denn die Erhöhung des Atomgewichtes um 0·44 beweist nichts, da, wie schon oben

gezeigt, bei der angewandten Analysenmethode solche und größere Differenzen in den Resultaten auftreten. Auch ist es bei einem sehr reinen Radiumsalz ausgeschlossen, daß durch eine einzige Krystallisation, bei welcher nur 3% der Substanzmenge in der Mutterlauge bleiben, eine so weitgehende Reinigung erzielt würde, daß das Atomgewicht um fast eine halbe Einheit erhöht werden könnte.

Zur experimentellen Überprüfung dieser Methode habe ich zwei Bestimmungen nach derselben ausgeführt. Hierzu diente mir dieselbe Versuchsanordnung, wie ich sie zum Schmelzen des Bromids verwendet habe, d. h. der Richardsche Einfüllapparat mit Quarzrohr, dessen Weichglasteil mittels eines Dreiweghahnes mit den Trockenapparaten für Luft, Stickstoff und Chlorwasserstoff, respektive Bromwasserstoff verbunden werden konnte.

Das frisch krystallisierte Bromid wurde in einem Quarzschiffchen im Heizrohr des Einfüllapparates zunächst bei 150° im Luftstrom getrocknet, sodann eine halbe Stunde lang im trockenen Bromwasserstoff und schließlich noch 10 Minuten im reinsten Stickstoff auf helle Rotglut erhitzt. Die Abkühlung wurde gleichfalls im Stickstoff bewirkt und erst, wenn Zimmertemperatur erreicht war, wurde dieser durch Luft verdrängt und das Quarzschiffchen in sein Wägegglas, das ja nunmehr auch mit trockener Luft gefüllt war, geschoben, ohne die Substanz auch nur einen Moment an die Außenluft zu bringen.

Die Wägung erfolgte natürlich wieder mit Gegengewicht, das aus Quarzschiffchen und Wägegglas bestand, in denselben Dimensionen und von gleichem Gewichte wie die Originalapparate.

Das gewogene Bromid wurde wieder in das Quarzrohr des Einfüllapparates zurückgebracht, der Bromwasserstoffapparat gegen einen solchen zur Entwicklung und Trocknung von Chlorwasserstoff ausgetauscht, was sich mit Hilfe eines geeignet angebrachten Schliffes leicht bewerkstelligen ließ, und nun das Salz 2 Stunden lang auf helle Rotglut in einem Strome von reinem und trockenem Chlorwasserstoff erhitzt. Diese Zeit genügte, wie auch schon Whytlaw-Gray und Ramsay an-

geben, zur vollständigen Umwandlung des Bromids in Chlorid. Der Chlorwasserstoff wurde aus konzentrierter Salzsäure durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure erzeugt und mit Hilfe der letztgenannten Säure in vier mit Glaskugeln gefüllten Türmen getrocknet. Um den Chlorwasserstoff vollständig zu verdrängen, wurde das Präparat noch zirka 10 Minuten im reinen Stickstoff auf Rotglut erhitzt. Die Abkühlung und Einfüllung in das Wägegglas erfolgte, wie oben beim Bromid beschrieben.

Aus der Gewichts-differenz der beiden Radiumsalze wurde nach dem Vorgange von Whytlaw-Gray und Ramsay das Atomgewicht des Radiums berechnet. Zu dem ersten Versuche wurden nur zirka 130 *mg* RaBr<sub>2</sub> verwendet, denn dieser Versuch hatte eigentlich nur den Zweck, zu untersuchen, ob es gelingt, in der angegebenen Weise auch größere Mengen von Bromid in Chlorid zu verwandeln. Diese Menge ist aber zu klein, um bei der Empfindlichkeit meiner Wage, die mir nur eine Genauigkeit von zirka 0·01 *mg* garantiert, zuverlässige Werte liefern zu können. Eine Gewichts-differenz von 0·01 *mg* bewirkt hier schon eine Änderung des Atomgewichtes um 0·12. Deshalb verwendete ich für den zweiten Versuch fast 1000 *mg* RaBr<sub>2</sub>, wodurch, gleiche Wägungsgenauigkeit vorausgesetzt, der Fehler im Atomgewicht in die nächste Dezimale hinausgerückt wurde.

Die Bestimmungen gaben folgende Resultate:

Gewicht des		Gewichts-differenz	Atomgewicht des Ra, Br = 79·916, Cl = 35·457
RaBr <sub>2</sub>	RaCl <sub>2</sub>		
im Vakuum			
0·12885 g	0·09915 g	0·02970	225·93
0·93192 »	0·71712 »	0·21480	225·94

Auch diese Methode gibt für das Atomgewicht des Radiums einen Wert, der das von mir nach anderen Analysenmethoden ermittelte Atomgewicht für Ra = 225·97 bestätigt.

Diese Versuche zeigen, daß es möglich ist, auch größere Mengen von Radiumbromid durch Erhitzen im Chlorwasserstoff-

strom quantitativ in Chlorid überzuführen. Es ist jedoch für das Gelingen des Versuches wesentlich, daß der Stickstoff von jeder Spur Wasserstoff befreit wird, denn sonst erfolgt, wie ich schon an einer anderen Stelle hervorhob, unfehlbar Zersetzung des Radiumsalzes unter Abgabe von Halogen. Whytlaw-Gray und Ramsay gewinnen ihren Stickstoff nach der üblichen Methode, indem sie ein Gemisch von Luft und Ammoniak über glühendes Kupfer leiten. Dem so dargestellten Stickstoff ist stets etwas Sauerstoff und namentlich Wasserstoff beigemischt. Sie befreien den in Gasometern angesammelten Stickstoff von Sauerstoff, indem sie ihn über glühendes Kupfer leiten, wobei natürlich auch ein Teil des Wasserstoffs durch das gebildete Kupferoxyd verbrannt wird. Nun ist letzteres Gas aber stets im Überschusse vorhanden, was daraus hervorgeht, daß das Kupfer nach dem Versuche stets blank reduziert ist, weshalb es unerläßlich ist, hinter das Kupfer noch Kupferoxyd zu schalten, das gleichfalls auf Rotglut erhitzt wird. Da die beiden englischen Forscher diese Vorsichtsmaßregel unterließen, ist es höchst wahrscheinlich, daß ihr angeblich reiner Stickstoff noch Wasserstoff enthalten hat, durch welchen die Radiumsalze bei der Erhitzung auf Rotglut eine Zersetzung unter Gewichtsverlust erfahren müßten, was wiederum eine Erhöhung des Atomgewichtes zur Folge hätte. Auch die starken Schwankungen in den Atomgewichtswerten würden dadurch vielleicht ihre Erklärung finden, da die Zersetzung je nach den momentanen Versuchsbedingungen verschieden weit fortgeschritten sein kann.

### Atomgewicht des Radiums.

Die frühere Mitteilung über die Analyse des Radiumchlorids und die vorliegende enthalten vier mit moderner Genauigkeit bestimmte Verhältnisse, die das Atomgewicht des Radiums so sicher festlegen, als es bei dem momentanen Stande unserer Kenntnisse möglich ist.

Für das Atomgewicht des Radiums ergeben sich die folgenden Werte:

Aus dem Verhältnis von Radiumchlorid zu Silberchlorid.....	Ra = 225·95
» » » » Radiumchlorid zu Silber .....	Ra = 225·955
» » » » Radiumbromid zu Silberbromid.....	Ra = 225·96
» » » » Radiumbromid zu Silber .....	Ra = 225·97
Mittleres Atomgewicht von Radium für Ag = 107·88.....	<b>Ra = 225·96</b>

Bei diesen Zahlen wurde die Korrektur für die durch die Wärmeentwicklung des Radiums bedingte Temperaturerhöhung nicht berücksichtigt. Setzt man diese Korrektur in Rechnung, so erhöht sich, wie schon im Anfange dieser Mitteilung besprochen, der Atomgewichtswert um eine Einheit in der zweiten Dezimale, d. h. bis auf **Ra = 225·97**.

Es erübrigt noch ein abschließender Vergleich dieses neuen Atomgewichtswertes mit den von anderen Seiten ermittelten Zahlen. Die erste Bestimmung stammt von Frau M. Curie<sup>1</sup> und ergibt als Mittel von drei Bestimmungen den Wert  $Ra = 226·34$  mit einem »mittleren Fehler« von  $\pm 0·12$ , wobei aber Frau Curie nur eine Genauigkeit von  $\pm 0·5$  für ihre Analysenresultate in Anspruch nimmt. Ein zweiter Wert wird von T. E. Thorpe<sup>2</sup> mitgeteilt, und zwar  $Ra = 226·7$  als Mittel von drei Analysen, deren extreme Resultate um zwei volle Einheiten auseinander liegen, so daß die gegebene Atomgewichtszahl mit einem »mittleren Fehler« von  $\pm 1·00$  behaftet ist. Die in jüngster Zeit von R. Whytlaw-Gray und Sir W. Ramsay<sup>3</sup> ausgeführte Bestimmung führt zu dem Atomgewichte  $Ra = 226·26$ , welches als Mittel von fünf Analysen, deren Grenzwerte um mehr als eine halbe Einheit differieren, einen »mittleren Fehler« von  $\pm 0·21$  aufweist.

Der von mir gegebene Wert  $Ra = 225·97$  erscheint als das Mittel von 17 Analysen des Radiumchlorids und -bromids, die nach zwei unabhängigen Methoden ausgeführt wurden und deren Resultate sämtlich zwischen den extremen Werten 225·93 und 225·99 eingeschlossen sind, während die mittlere Abweichung vom Mittel nur  $\pm 0·012$  beträgt.

Es ergibt sich deshalb aus den angeführten Gründen als derzeit wahrscheinlichstes Atomgewicht des Radiums der Wert:

$$\mathbf{Ra = 225·97, \text{ wenn } Ag = 107·88.}$$

<sup>1</sup> M. Curie, *Le Radium*, 4, 349 (1907).

<sup>2</sup> T. F. Thorpe, *Zeitschr. f. anorg. Chemie*, 58, 443 (1908).

<sup>3</sup> Whytlaw-Gray und W. Ramsay, *l. c.*

### Zusammenfassung.

Aus dem Radiumchlorid, das bei der früheren Atomgewichtsbestimmung den Wert  $Ra = 225 \cdot 95$  ergeben hatte, wurde das Bromid dargestellt und dieses in systematischer Weise umkrystallisiert, um zu untersuchen, ob hierdurch eine weitere Reinigung erzielt werden könne. Das Ergebnis war in dieser Beziehung negativ. Zahlreiche im Verlaufe des Krystallisationsverfahrens ausgeführte Analysen bestätigten den schon früher ermittelten Atomgewichtswert.

Damit erscheint ein wichtiges Kriterium für die Reinheit sowohl des seinerzeit zur Atomgewichtsbestimmung und Herstellung der Radiumstandardpräparate verwendeten Chlorids wie auch des jetzt analysierten Bromids erbracht. Überdies erwies sich das reinste, zu den Endanalysen verwendete Bromid als spektroskopisch absolut bariumfrei.

In einer Serie von sechs Analysen gaben  $5 \cdot 06791 \text{ g RaBr}_2$ ,  $4 \cdot 93389 \text{ g AgBr}$ , entsprechend dem Atomgewichte  $Ra = 225 \cdot 96$ . Andererseits verbrauchten  $1 \cdot 28825 \text{ g RaBr}_2$  bei zwei Analysen  $0 \cdot 72045 \text{ g Ag}$ , woraus sich das Atomgewicht  $Ra = 225 \cdot 97$  berechnet. Bei der Berechnung sämtlicher Analysen wurden die folgenden Atomgewichte in Rechnung gesetzt:  $Ag = 107 \cdot 88$ ,  $Cl = 35 \cdot 457$  und  $Br = 79 \cdot 916$ .

Es wird weiter gezeigt, daß R. Whytlaw-Gray und W. Ramsay bei der Berechnung ihrer Analysen einen konstanten Fehler begingen, indem sie die Vakuumkorrektur mit falschem Vorzeichen in Rechnung zogen. Der richtige Mittelwert ihrer fünf Analysen wird berechnet zu  $Ra = 226 \cdot 26$  mit einem »mittleren Fehler« von  $\pm 0 \cdot 21$ .

Es wurden auch zwei Bestimmungen nach der Methode von R. Whytlaw-Gray und W. Ramsay ausgeführt, die als Atomgewicht des Radiums  $Ra = 225 \cdot 94$  ergeben.