

# ANGEWANDTE CHEMIE

53. Jahrgang, Nr. 17/18, Seiten 177—196, 27. April 1940

## Dreißig Jahre chemischer Atomgewichtsforschung\*)

Von Prof. Dr. O. HÖNIGSCHMID, München, Chem. Universitäts-Laboratorium

Es ist jetzt 30 Jahre her, daß ich im Laboratorium von T. W. Richards an der Harvard Universität unter der Leitung dieses Meisters der Atomgewichtsforschung meine erste Atomgewichtsbestimmung ausführte. Seitdem bin ich diesem Forschungszweig treu geblieben und habe in dieser Zeitspanne die Atomgewichte von etwa 45 Elementen bestimmt. Ich bin mir bewußt, daß ich einer der letzten Chemiker bin, der eine Lebensarbeit der genauen Feststellung dieser ehemals recht geheimnisvoll anmutenden Zahlen gewidmet hat. Deshalb sei es mir gestattet, Ihnen einen kurzen Überblick über das Schaffen dieser 30 Laboratoriumsjahre zu geben.

Das Geheimnis, das diese Zahlen und ihre teilweise recht auffälligen numerischen Beziehungen zu umgeben schien und das manche Chemiker zu recht phantasievollen Theorien reizte, ist längst kein Geheimnis mehr. Trotzdem verwenden auch heute noch einige wenige Forscher viel Mühe darauf, diese Zahlen, welche die Grundlage jeder messenden chemischen Analyse bilden, so genau als möglich zu fassen. Richards hatte oft darauf hingewiesen, daß keine Tabelle von Naturkonstanten vom Chemiker bei allen seinen Arbeiten so oft benutzt werde wie gerade die Atomgewichtstabelle, die alljährlich von einer eigenen internationalen Kommission zusammengestellt wird, und deshalb ist es wohl des Schweißes einer kleinen Schar von Spezialisten wert, nach neuen Methoden zu suchen, um die Genauigkeit und Zuverlässigkeit dieser Werte dem augenblicklichen Stande unserer Wissenschaft anzupassen.

Wie stand es damit vor 30 Jahren? Damals war es erst 6 Jahre her, daß die auf deutsche Initiative zurückgehende internationale Atomgewichtskommission ihre erste Tabelle hatte erscheinen lassen.

Lassen Sie mich Ihnen mit einigen Worten die Geschichte der internationalen Atomgewichtskommission ins Gedächtnis zurückrufen. Im Jahre 1898 hatte die Deutsche Chemische Gesellschaft eine Kommission eingesetzt, bestehend aus den Herren Landolt, Ostwald und Seubert, mit dem Auftrage, der in bezug auf die Atomgewichte der chemischen Elemente herrschenden Verwirrung durch Zusammenstellung einer Tabelle der wahrscheinlichsten Atomgewichtswerte ein Ende zu bereiten. Da sich die Kommission bewußt war, daß die Atomgewichte eine ihrer Natur nach internationale Angelegenheit darstellen und daß eine einseitige Regelung durch einen nationalen Ausschuß nur provisorischen Charakter haben könne, wandte sie sich schon 1899 an die chemischen Gesellschaften des Auslandes mit dem Vorschlage, eine internationale Vereinbarung über die Atomgewichte herbeizuführen. Dieser Aufforderung wurde von seiten aller Kulturnationen mit alleiniger Ausnahme von Frankreich sofort entsprochen, und die eingesetzte kleine internationale Kommission, bestehend aus den Herren Clarke, Seubert und Thorpe, erstattete 1903 ihren ersten Bericht und legte gleichzeitig die erste internationale gültige Tabelle der auf die Basis O=16 bezogenen Atomgewichte vor. Erst 1904 wurde die Kommission durch Aufnahme eines französischen Mitgliedes in der Person von H. Moissan ergänzt.

Dieses Komitee hat bis 1916 seine segensreiche Tätigkeit ausgeübt. Da der Krieg in beklagenswerter Weise die internationale wissenschaftliche Zusammenarbeit unterbrach, hat die Deutsche Chemische Gesellschaft 1920 auf meinen Antrag eine deutsche Kommission ernannt, welche 1921 ihren ersten Bericht erstattete und diesem bis 1931 zehn weitere folgen ließ. Erst von diesem Jahre an hat eine neue internationale Kommission, die heute aus den Herren Baxter, Guichard, Whytlaw-Gray und mir besteht, ihre Tätigkeit aufgenommen und bisher neun Berichte und ebenso viele Tabellen veröffentlicht. Die Atomgewichtskommission ist unter allen chemischen Kommissionen die einzige, deren internationale Wichtigkeit stets anerkannt wurde.

Die vorbereitende große internationale Kommission hatte 1899 die prinzipielle Frage zu entscheiden, ob der Sauerstoff mit dem Atomgewichte O=16 oder der Wasserstoff H=1 als Basis für die Berechnung der Atomgewichte gewählt werden solle. Glücklicherweise entschied sich die große Mehrheit der Mitglieder für die Sauerstoffbasis, wenn auch so bedeutende Chemiker wie Vollhard, Winkler, Wislicenus und Mallet sich in der Minderheit befanden, die am Wasserstoff als Bezugselement festhalten wollten.

Vor 30 Jahren sah sich die internationale Kommission 1909 vor einer ähnlichen schwerwiegenden Entscheidung gestellt, welche diesmal die Wahl des Atomgewichtes des als sekundäre Basis der Atomgewichte benutzten Silbers traf. Der seit 1865 international als der zuverlässigste angesehene Stassche Silberwert 107,93 erschien unvereinbar mit den Ergebnissen neuerer chemischer und physikalisch-chemischer Atomgewichtsforschung, die auf den niedrigeren Wert 107,88 hindeuteten. Dieser Wert, der auch heute noch gültig ist, wurde 1909 in die Tabelle aufgenommen, was eine Umrechnung aller auf die Silberbasis bezogenen Atomgewichte zur Folge hatte.

Diese relativ große Korrektur des Silberwertes, die  $\frac{5}{10000}$  beträgt, also weit über die Fehlergrenze solcher Bestimmungen hinausgeht, erschütterte das Vertrauen in die bisher allgemein als die zuverlässigsten angesehenen Atomgewichte von Stas. Es setzte eine lebhafte Forschertätigkeit ein, welche namentlich der Festlegung der fundamentalen Atomgewichte, auf welche alle anderen bezogen werden, gewidmet war. Kaum war aber von der internationalen Kommission der Silberwert festgelegt worden, da war es gerade der Mann, dessen Untersuchungen in erster Linie dazu beitrugen, den Stasschen Silberwert zu Fall zu bringen, der durch eine neue Bestimmung Zweifel an der Richtigkeit des neuen internationalen Wertes weckte. T. W. Richards, der mit G. S. Forbes aus der quantitativen Silbernitrat-Synthese den Wert 107,88 abgeleitet hatte, fand 1909 mit H. H. Willard durch eine genaue Messung des Verhältnisses von Lithiumperchlorat zu Lithiumchlorid und Messung des letzteren mit Silber, d. h. aus dem Verhältnis von Ag:O den niedrigeren Wert 107,871. In den folgenden Jahren war es namentlich Ph. Guye, der für den niedrigeren Silberwert eintrat, da ihm nur dieser mit den aus Dichtemessungen ermittelten Atomgewichten der Halogene vereinbar erschien. Diese Differenz zwischen den beiden Silberwerten beträgt zwar nur  $\frac{1}{10000}$ , ist aber bei einem Element, das als Basis zur Berechnung der meisten übrigen Elemente verwendet wird, höchst bedeutsam.

Durch mehrere Untersuchungen<sup>1)</sup> des Münchner Laboratoriums, in welchen das Verhältnis von Silber zu Sauerstoff angesehens der Unmöglichkeit einer direkten Bestimmung nach mehreren indirekten Methoden genau bestimmt werden sollte, glauben wir den Beweis erbracht zu haben, daß der höhere Wert 107,880 der Wahrheit am nächsten komme.

Die damals bestehende deutsche Atomgewichtskommission war 1929 zu der Überzeugung gelangt, daß damit genügend vertrauenswürdiges Beweismaterial zur Entscheidung der Frage nach dem wahren Atomgewicht des Silbers beigebracht worden sei und traf ihre Entscheidung zugunsten des Wertes 107,880, dessen Unsicherheit sie zu  $\pm \frac{1}{10000}$  schätzten.

Parallel mit den Untersuchungen über das Atomgewicht des Silbers wurden in München auch einige andere fundamentale Atomgewichte einer Überprüfung unterzogen, u. zw. jene der Elemente Chlor, Brom, Jod, Kalium, Natrium und Schwefel. Die Werte für Chlor<sup>2)</sup> und Brom<sup>3)</sup> wurden durch direkte und vollständige Synthese von Chlor- und Bromsilber aus den gewogenen Komponenten ermittelt, wobei die beiden Halogene in flüssiger Form, eingeschlossen in luftleere Glasröhren, zur Einwaage kamen, und nach entsprechender Re-

\*) Vorgeschen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDCh in Salzburg, gehalten anlässlich der Vortragsveranstaltung des VDCh in Berlin am 27. Januar 1940.

<sup>1)</sup> O. Höngschmid, E. Zintl u. P. Thilo, Z. anorg. alg. Chem. 163, 65 [1927]; E. Zintl u. Goubeau, ebenda 163, 302 [1927]; O. Höngschmid u. R. Sachleben, ebenda 178, 1 [1929].  
<sup>2)</sup> O. Höngschmid, Sajdr Bedr Chan u. L. Birckenbach, ebenda 163, 315 [1927].  
<sup>3)</sup> O. Höngschmid u. E. Zintl, Liebigs Ann. Chem. 433, 201 [1923].

duktion zu Halogenion mit der gewogenen äquivalenten Menge Silber zur Reaktion gebracht wurden. Die gefundenen Werte bestätigen vollkommen die von der Harvardsschule in zahlreichen mehr oder minder indirekten Bestimmungen festgelegten Atomgewichte 35,457 bzw. 79,916. Für **Jod**<sup>4)</sup> wurde durch Umwandlung von Jodsilber in die Chlorverbindung, nach meiner Ansicht die einzige zuverlässige Methode zur Bestimmung dieser Konstante, der Wert 126,917 gefunden, der von der internationalen Kommission in die Tabelle aufgenommen wurde, obwohl er merklich niedriger ist als der bis dahin gültige Wert 126,932. Durch mehrere Untersuchungen über die **Alkalimetalle**<sup>5)</sup> konnten deren internationale Atomgewichte bestätigt werden. Eine Neubestimmung des Atomgewichtes des **Schwefels**<sup>6)</sup> wurde durch die quantitative Synthese des Schwefelsilbers, der ich vor allen anderen sonst für diesen Zweck angewandten Bestimmungsmethoden den Vorzug gebe, ausgeführt und ergab den Wert 32,066, der etwas höher ist als der international gültige, der aber doch, wie ich noch zeigen will, viel Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen kann.

Wenn es sich bei den fundamentalen Atomgewichten nur um numerisch geringfügige Unsicherheiten handeln konnte, so erschien noch vor zwanzig Jahren zahlreiche Atomgewichte anderer wichtiger Elemente recht zweifelhaft, umstritten und daher korrekturbedürftig.

So schwankte das Atomgewicht des **Wismuts**<sup>7)</sup> zwischen 208,0 und 209,0, wobei der niedrigere Wert, durch zahlreiche übereinstimmende Bestimmungen gestützt, als der richtige angesehen und in die Tabelle aufgenommen wurde. Wir konnten durch die Analyse des sublimierten Wismuttrichlorids und -tribromids erweisen, daß der höhere Wert 209,0 das wahrscheinlichste Atomgewicht dieses Elements darstelle, welcher Befund auch später durch die massenspektroskopischen Untersuchungen bestätigt wurde. Das **Scandium**<sup>8)</sup> fand sich in der Tabelle mit dem Wert 44,1. Die Analyse des sublimierten Tribromids ergab 45,1, und diese Zahl wurde auch vor zwanzig Jahren in die Tabelle aufgenommen. Der **Thalliumwert**<sup>9)</sup> 204,03, der durch die Bestimmungen von *Crookes*, den Entdecker dieses Elementes, gesichert war, erwies sich als zu niedrig, denn die Analyse des Thallochlorids und -bromids, die erstmals von uns, dann später auch in Amerika mit dem gleichen Ergebnis ausgeführt wurde, ergab den Wert 204,39, den auch die Massenspektroskopie bestätigt hat.

Viel umstritten war auch das Atomgewicht des **Antimons**<sup>10)</sup>. Seit den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts standen zwei Werte zur Verfügung, von denen der niedrigere von etwa 120 von *Schneider* zuerst bestimmt und später durch die ausgedehnten Untersuchungen von *Cooke* bestätigt wurde, während der um etwa zwei Einheiten höhere Wert 122 von *Dexter, Dumas* und *Kessler* hartnäckig verteidigt wurde. Die internationale Kommission hatte sich für den niedrigeren Wert 120,2 entschieden. Neue Messungen von Trichlorid und Tribromid mit Silber, ausgeführt von *H. H. Willard* und *McAlpine* in Ann Arbor und von uns in München, führten übereinstimmend zu dem Wert 121,76, der auch in die Tabelle aufgenommen und durch massenspektroskopischen Befund bestätigt wurde. Der Tabellenwert, der viele Jahre zur Berechnung aller Antimonbestimmungen Verwendung gefunden hatte, war um anderthalb Einheiten zu niedrig.

Als ein Geschenk des Schicksals wird es der Atomgewichtschemiker immer empfinden, wenn es ihm vergönnt wird, als erster das Atomgewicht eines neuentdeckten Elementes bestimmen zu dürfen. Zweimal wurde ich vor eine solche verantwortungsvolle Aufgabe gestellt, als in der Nachkriegszeit die Elemente **Hafnium**<sup>11)</sup> und **Rhenium**<sup>12)</sup> entdeckt wurden. Die von uns durch die Analyse des Hafniumbromids bzw. des Silberperrhenats bestimmten Werte  $Hf = 178,6$  und  $Rh = 186,31$  stehen heute in der Tabelle und sind auch bisher die einzigen auf chemischem Wege bestimmten Zahlen für diese beiden Konstanten. Daß sie der Wahrheit sehr nahe kommen, beweisen die Ergebnisse der massenspektroskopischen Messungen,

die zu Werten führen, welche mit den unserigen bis auf etwa eine Einheit der ersten Dezimale übereinstimmen.

Neben diesem klassischen Problemen der Atomgewichtsforschung, die eine möglichst genaue Messung der für jedes Element so wichtigen Konstante verlangen, trat vor etwa dreißig Jahren eine spezielle Aufgabe an den Atomgewichtschemiker heran. Die radioaktive Forschung war es, die ihn damals zu Hilfe rief, damit er den experimentellen Beweis für ihre theoretischen Schlußfolgerungen erbringe. Die auf Grund der Zerfallstheorie von *Rutherford* und *Soddy* berechneten Atomgewichte der **radioaktiven Elemente** sollten durch genaue chemische Bestimmungen kontrolliert werden, soweit dies unter Berücksichtigung der Lebensdauer der einzelnen Radioelemente überhaupt durchführbar erschien. Schon die Atomgewichte der Ausgangselemente der beiden wichtigsten Zerfallsreihen, **Uran**<sup>13)</sup> und **Thorium**<sup>14)</sup>, gehörten zu wenig zuverlässigen Werten der damaligen internationalen Tabelle. Der Uranwert schwankte zwischen 238 und 239, und eine ähnliche Unsicherheit haftete auch dem Thoriumwert an.

Für eine Neubestimmung dieser beiden Atomgewichte war es allerdings notwendig, zunächst eine Methode auszuarbeiten und eine Apparatur zu konstruieren, die es gestattet, die nur bei sehr hoher Temperatur sublimierbaren Halogenide des Urans und Thoriums in analysenreiner Form darzustellen und zur sicheren Wägung zu bringen. Dies gelang, und der damals konstruierte Apparat hat uns seither in vielen ähnlichen Fällen ausgezeichnete Dienste geleistet. Die Analyse der Tetrahalogenide des Urans hat uns im Laufe dieser drei Dekennien wiederholt beschäftigt, und wir schlossen vor fünf Jahren diese Untersuchungen mit dem Ergebnis ab, daß der Wert 238,07 das wahrscheinlichste Atomgewicht des Urans darstelle. Für Thorium bestimmte ich 1916 das Atomgewicht 232,12. Leider sind diese Werte von keiner anderen Seite durch chemische Analysen überprüft worden.

Von den anderen Radioelementen wurden von uns noch das **Ionium**<sup>15)</sup>, dieses allerdings in untrennbarer Mischung mit Thorium, sowie **Radium**<sup>16)</sup> selbst und die beiden inaktiven Endglieder der zwei Zerfallsreihen in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen.

Ein Thor-Ionium-Präparat, das aus Pechblende abgeschieden worden war, ergab das Atomgewicht 231,5, woraus sich ein Ionium-Gehalt von etwa 30% berechnet unter der Annahme, daß dem Ionium das Atomgewicht 230 zukommt, wie es die Zerfallstheorie fordert.

Mit dem Radium selbst hatten wir uns zweimal zu beschäftigen. 1910 stellte mir die Wiener Akademie etwa 1 g Radiumchlorid für eine Atomgewichtsbestimmung zur Verfügung, und 1933 lieh mir die Belgische Radium-Gesellschaft in großzügiger Weise 3 g Radiumelement, d. s. 5 g Radiumbromid, für den gleichen Zweck. Die letztere Untersuchung führte zu dem Atomgewicht 226,05, das sich noch um etwa 0,02 erhöht, wenn man den Einfluß der Wärmeentwicklung der Radiumpräparate auf die Wägungen berücksichtigt.

Die für Uran und Radium gefundenen niedrigen Werte ließen es schon seinerzeit als gänzlich ausgeschlossen erscheinen, daß das Endprodukt der Uranreihe mit dem gewöhnlichen Blei vom Atomgewicht 207,1 identisch sein könne, wie bis dahin allgemein angenommen worden war. Die Differenz zwischen den Atomgewichten von Uran bzw. Radium und dem Endprodukt Radium-G mußte ja 8 bzw.  $5 \times 4$  betragen, und das Atomgewicht von RaG mußte etwa 206, konnte aber niemals 207,1 sein. Deshalb begegneten auch meine Werte für Uran und Radium damals lebhaftem Misstrauen, von dem sich auch die internationale Kommission beeinflussen ließ. Von anderer Seite wiederum wurden die neuen Werte ernst genommen, wenn sie auch mit den herrschenden theoretischen Anschauungen vorläufig nicht in Einklang zu bringen waren. Es führte vielmehr diese Unstimmigkeit zwischen Experiment und Theorie im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen zur Erkenntnis der Isotopie chemischer Elemente. Eine Reihe von Untersuchungen über das Atomgewicht des aus reinsten Uranerzen isolierten **Uran-Bleis**<sup>17)</sup>, das ein untrennbares Ge-

<sup>4)</sup> O. Hönigschmid u. H. Striebel, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband, 283, 1931; Z. anorg. allg. Chem. 208, 53 [1932].

<sup>5)</sup> O. Hönigschmid u. R. Sachtleben, ebenda 213, 365 [1933].

<sup>6)</sup> O. Hönigschmid u. R. Sachtleben, ebenda 195, 207 [1931].

<sup>7)</sup> O. Hönigschmid u. L. Birckenbach, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1873 [1921].

<sup>8)</sup> O. Hönigschmid, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 25, 93 [1919].

<sup>9)</sup> O. Hönigschmid, L. Birckenbach u. E. Kotthe, Sitzber. bayer. Akad. d. Wiss. 1922, 179.

<sup>10)</sup> O. Hönigschmid u. H. Striebel, Z. anorg. allg. Chem. 194, 298 [1930].

<sup>11)</sup> O. Hönigschmid, E. Zintl, Z. anorg. allg. Chem. 126, 256 [1924].

<sup>12)</sup> O. Hönigschmid u. E. Zintl, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 453 [1925].

<sup>13)</sup> O. Hönigschmid u. R. Sachtleben, Z. anorg. allg. Chem. 191, 309 [1930].

<sup>14)</sup> O. Hönigschmid u. St. Horowitz, Mh. Chem. 37, 185 [1916], 36, 51 [1915]; O. Hönigschmid u. W. E. Schilz, Z. anorg. alg. Chem. 170, 146 [1928]; O. Hönigschmid u. F. Wittner, ebenda 226, 289 [1936].

<sup>15)</sup> O. Hönigschmid u. St. Horowitz, ebenda 37, 335 [1916].

<sup>16)</sup> O. Hönigschmid, ebenda 33, 253 [1912], 34, 283 [1913]; O. Hönigschmid u. R. Sachtleben, Z. anorg. allg. Chem. 221, 65 [1934].

<sup>17)</sup> O. Hönigschmid u. St. Horowitz, Mh. Chem. 28, 355 [1915]; O. Hönigschmid, R. Sachtleben u. H. Baudrexler, Z. anorg. allg. Chem. 214, 104 [1933].

misch von RaG und AcD darstellt, führte uns von Anfang an zu der Erkenntnis, daß ihm der Wert 206,03 zukommt. Niedrigere Werte, die von anderen Forschern gefunden wurden, erscheinen im Lichte modernster Forschung als unmöglich. Die von uns für Uran, Radium und Uran-Blei ermittelten Werte stimmen innerhalb der Fehlertoleranzen mit den Forderungen des radioaktiven Zerfalls vollkommen überein, was ein gewichtiges Argument für die Richtigkeit dieser Zahlen darstellt.

In der Nachkriegszeit bescherte uns die Physik eine neue Methode der Atomgewichtsbestimmung, die auf der photometrischen Auswertung der **Massenspektren** der Elemente beruht. Von *F. W. Aston* begründet, wurde diese Methodik durch ihn und einige jüngere Physiker, unter denen besonders zu nennen sind: *A. J. Dempster*, *K. T. Baibridge*, *J. Mattauch* und *A. O. C. Nier*, zu einem so hohen Grade der Vollkommenheit und Zuverlässigkeit entwickelt, daß sie mit den chemischen Bestimmungsmethoden in Wettbewerb treten kann, ja manchmal dort erfolgreich ist, wo der Chemiker versagt. Während wir Chemiker auf dem Gebiet der Atomgewichtsforschung zurzeit an der Grenze unserer Leistungsfähigkeit angelangt zu sein scheinen, ist die massenspektroskopische Methodik noch in voller Entwicklung begriffen. Vorläufig haften ihr noch einige Mängel an, welche dem Chemiker in einzelnen Fällen ein Übergewicht sichern. Besitzt ein Element zahlreiche Isotope, dann bereitet die photometrische Intensitätsmessung der einzelnen Linien und damit die Häufigkeitsbestimmung der einzelnen Isotope recht große Schwierigkeiten, so daß das Ergebnis nur eine mehr oder minder zuverlässige Schätzung darstellt. Dann weisen die für die Packungsanteile der Atomarten von verschiedenen Forschern bestimmten Werte noch recht erhebliche Differenzen auf, was für die Berechnung der chemischen Atomgewichte von großer Bedeutung ist. Ebenso ändert sich noch ständig der Wert für das Verhältnis der Sauerstoff-Isotopen und damit der Umrechnungsfaktor der massenspektroskopischen, auf  $^{16}\text{O} = 16$  bezogenen Atomgewichte auf die chemische Basis  $\text{O} = 16,0000$ .

Bei den meisten Elementen stimmen in erfreulichster Weise die chemischen und physikalischen Atomgewichte innerhalb der Versuchsfehler beider Methoden überein. Dort, wo größere Differenzen festgestellt wurden, ergab sich für den Atomgewichtschemiker die Aufgabe, den bisherigen internationalen chemischen Atomgewichtswert zu überprüfen, wofür in den meisten Fällen neue Bestimmungsmethoden ausgearbeitet werden mußten, da die Unsicherheit der chemisch bestimmten Werte zumeist durch die Unzulänglichkeit der angewandten Methode verursacht war. So veranlaßten uns *Astons* Untersuchungen der Massenspektren von **Selen**<sup>18)</sup> und **Tellur**<sup>19)</sup> zu einer Überprüfung dieser beiden Atomgewichte, da die neuen physikalischen Werte erheblich von den chemischen abwichen. Nachdem keine der, bisher für die Selenbestimmung angewandten Methoden der Kritik standhielt, versuchten wir zum erstenmal die quantitative Synthese des Selensilbers, die sich tatsächlich sehr zuverlässig durchführen ließ. Das Ergebnis bestätigte vollkommen *Astons* neuen Wert. Hingegen ergaben die Tellurbestimmungen, ausgeführt durch die Analyse der beiden Tellurtetrahalogenide und durch die Synthese des Tellursilbers übereinstimmend einen wesentlich niedrigeren Wert (127,61 statt 128,03), als ihn *Aston* forderte, so daß an der Unrichtigkeit des neuen physikalischen Atomgewichtes nicht zu zweifeln war. Eine kurz darauf erschienene Mitteilung von *Baibridge* brachte die Aufklärung der vorhandenen Diskrepanz, da es diesem Forscher gelungen war, im Tellur noch einige leichtere Isotope nachzuweisen, die *Aston* entgangen waren.

Am zuverlässigsten erscheinen immer die massenspektroskopischen Atomgewichte jener Elemente, die nur eine Atomart enthalten, die also Reinelemente sind. Zu dieser Gruppe von Elementen gehört z. B. der **Phosphor**<sup>20)</sup>, dessen Atomgewicht durch die ausgezeichneten Untersuchungen von *Baxter* sehr gut gesichert schien. Niemals hätte man an der Richtigkeit des internationalen Wertes 31,02 gezweifelt, wenn nicht die Massenspektroskopie eindeutig die Einheitlichkeit des Elements und seinen negativen Packungsanteil festgestellt hätte. Da die Masse des Phosphoratoms 31 ist, muß das chemische Atomgewicht unterhalb dieser Zahl liegen und berechnet

sich aus den massenspektroskopischen Daten zu 30,976. Da es uns aussichtslos erschien, die von *Baxter* ausgearbeitete Methodik der Analyse der Phosphortrihalogenide wesentlich verbessern und zuverlässiger gestalten zu wollen, versuchten wir durch Wahl eines geeigneteren Analysenmaterials weiter zu kommen. Als besonders geeignet erschien uns die Oxyhalogenide des fünfwertigen Phosphors, deren Darstellung in analysenreiner Form durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum gelingen und deren Analyse sich genauer durchführen lassen mußte als jene der Trihalogenide. Als Mittel der Analysen des Phosphoroxychlorids und des Oxybromids finden wir das Atomgewicht  $P = 30,976$ , das mit dem massenspektroskopischen Wert vollkommen übereinstimmt.

Auch **Niob**<sup>21)</sup> und **Tantal**<sup>22)</sup> sind als Reinelement erkannt worden, und ihre massenspektroskopischen Atomgewichte wichen erheblich von den chemischen ab. Wir führten eine Analyse ihrer Pentahalogenverbindungen durch und gelangten für beide Elemente zu Atomgewichten, welche fast identisch waren mit den von *Aston* berechneten. Diese gute Übereinstimmung währte aber allerdings nicht lange, denn die physikalischen Werte hängen ja ab von Packungsanteil und Umrechnungsfaktor. Beide Werte haben sich in jüngster Zeit geändert, und das hatte zur Folge, daß auch die Atomgewichte beider Elemente eine Korrektur erfuhren. Während beim Niob diese Änderung nur geringfügig ist, wird sie beim Tantal recht fühlbar, dessen Atomgewicht sich um eine Einheit der ersten Dezimale erhöht. Diese Abweichung geht weit über unsere Meßfehler hinaus, und wir haben bei unseren zahlreichen Analysen des Tantalpentachlorides und des Penta-bromids niemals einen Wert erhalten, der auf ein so hohes Atomgewicht hinweisen würde. Ich glaube, daß die Massenspektroskopiker uns hier eine Erklärung schuldig sind.

Ähnlichen Schwierigkeiten begegneten wir bei einer Neubestimmung der Atomgewichte von **Molybdän**<sup>23)</sup> und **Wolfram**<sup>24)</sup>. Da auch hier die bisher angewandten Bestimmungsmethoden keine sicheren Ergebnisse verbürgten, arbeiteten wir Verfahren aus, die es ermöglichen, die Chloride beider Metalle in analysenreiner Form darzustellen und mit Silber zu messen. Die gefundenen Atomgewichte bestätigten die von *Aston* aus massenspektroskopischen Daten berechneten, die ihrerseits erheblich verschieden waren von den internationalen Werten. Doch auch hier brachte eine neue massenspektroskopische Untersuchung insofern eine Enttäuschung, als *Mattauch* und *Lichtblau* beim isotopenreichen Molybdän eine von *Astons* Angaben abweichende Häufigkeitsverteilung der Isotopen und damit ein um fünf Einheiten der zweiten Dezimale niedrigeres Atomgewicht feststellten, so daß jetzt zwischen dem physikalischen und dem chemischen Wert ein Unterschied besteht, der weit über unsere Versuchsfehler hinausgeht. Bei isotopenreichen Elementen bedingt fast jede neue massenspektroskopische Untersuchung, ausgeführt mit verfeinerter Apparatur und Meßtechnik, Korrekturen der Häufigkeitsverhältnisse der Isotopen und damit auch eine Änderung des Atomgewichtes. Vielleicht ist auch im Falle des Molybdäns von den Physikern noch nicht das letzte Wort gesprochen.

In einem anderen Falle, der uns einige Zeit viel Sorge bereitete, führten gerade die Versuche zur Aufklärung einer erheblichen Differenz zwischen dem physikalisch und dem chemisch bestimmten Atomgewicht zu einer interessanten Entdeckung. Mir stand eine ausreichende Menge eines sehr reinen und röntgenspektroskopisch vollkommen definierten **Cassiopeiumpräparates**<sup>25)</sup> zur Verfügung, das ich dem Entdecker dieses Elementes, *Carl Auer von Welsbach*, verdanke. Die Analyse des Trichlorids ergab das Atomgewicht 164,986 während *Aston* aus dem Massenspektrum den Wert 164,91 berechnete, wobei er von der Einheitlichkeit des Elements überzeugt war. Die relativ große Differenz von 7 Einheiten der zweiten Dezimale erschien uns vollkommen reell und nicht durch Meßfehler oder Verunreinigung des Analysenmaterials erkläbar. Einen Hinweis für eine plausible Erklärung bot eine Entdeckung von *Gollnow*, der aus der Hyperfeinstruktur der Cp-Linien die Existenz eines bis dahin nicht vermuteten zweiten Cp-Isotops postulierte, dessen Masse aber nicht feststellbar war. Ich veranlaßte Prof. *Mattauch* zu einer massen-

<sup>18)</sup> O. Hönigschmid u. W. Kapfenberger, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 198 [1933].

<sup>19)</sup> O. Hönigschmid, R. Sachtleben u. K. Wintersberger, ebenda **212**, 242 [1933]; O. Hönigschmid, ebenda **214**, 28 [1933]; O. Hönigschmid u. H. Baudrexler, ebenda **223**, 91 [1935].

<sup>20)</sup> O. Hönigschmid u. W. Menn, ebenda **235**, 129 [1937].

<sup>21)</sup> O. Hönigschmid u. R. Wintersberger, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 161 [1934].

<sup>22)</sup> O. Hönigschmid u. R. Schlee, ebenda **221**, 129 [1934], **225**, 64 [1935].

<sup>23)</sup> O. Hönigschmid u. G. Wittmann, ebenda **229**, 65 [1936].

<sup>24)</sup> O. Hönigschmid u. W. Menn, ebenda **229**, 49 [1936].

<sup>25)</sup> O. Hönigschmid u. F. Wittner, ebenda **240**, 284 [1938].

spektroskopischen Untersuchung unseres Analysenmaterials, und diese führte zu dem interessanten Ergebnis, daß das neue Isotop die Masse 176 und nicht, wie noch Gollnow vermutete, 173 oder 177 besitzt, und daß es zu 2,5% vorhanden sei. Daraus berechnet sich dann das chemische Atomgewicht zu 164,98, das fast identisch ist mit unserem neuen chemischen Wert.

Auch unsere chemischen Werte für Uran, Uranblei, Thoriumblei und für den Schwefel erfuhren in jüngster Zeit eine kräftige Stütze durch massenspektroskopische Untersuchungen, die Nier in Amerika ausgeführt hat. Aus den von ihm genau ermittelten Häufigkeiten der drei Uranisotope 238, 235 und 234 berechnet sich das Atomgewicht des Urans zu 238,05 gegenüber unserem vor einigen Jahren endgültig festgelegten Wert 238,07. Es wäre schön, wenn die noch verbleibende Differenz von 0,02 eine Erklärung finden würde. Auch für das anscheinend reinste Uranblei aus dem Curit von Katanga und das reinste Thorblei aus dem Thorit von Brevig findet Nier Werte, die mit den unserigen für das gleiche Material innerhalb der Meßfehlergrenze beider Methoden sehr gut übereinstimmen. Hier bedingt noch eine kleine Unsicherheit die mangelnde Kenntnis der genauen Größe des Packungsanteils des Bleis.

Für den Schwefel berechnet Nier das Atomgewicht 32,064, während wir vor 10 Jahren 32,066 fanden, gegenüber dem internationalen Wert 32,06, der demnach etwas zu niedrig wäre. Dieses wichtige Atomgewicht sollte aber nach meiner Meinung ebenso mit drei Dezimalen angegeben werden, wie es bei den übrigen fundamentalen Atomgewichten gleicher Größenordnung bereits seit längerem üblich ist.

Für Thorium fand ich vor mehr als zwanzig Jahren das Atomgewicht 232,12, das den Radiophysikern als zu hoch erschien. Ich bin überzeugt, daß ich heute die Bestimmung nicht besser ausführen könnte als seinerzeit, da ich noch in der Lage war, jede Operation selbst durchzuführen zu können, und ich bedaure nur, daß sich bisher kein anderer Chemiker zu einer Überprüfung dieser gewiß wichtigen Konstante bereit gefunden hat. Vor kurzem berechnete nun Dempster aus dem Massenspektrum den Wert 232,07, der dem meinigen schon recht nahe kommt.

Fraglos hat die massenspektroskopische Methode der chemischen Atomgewichtsforschung große Dienste geleistet, nicht nur dadurch, daß sie ihr Anregung bot, indem sie auf wahrscheinliche Fehler der Tabellenwerte hinwies, sie hat auch durch Bestätigung chemischer Werte, deren innerer Wahrscheinlichkeit eine kräftige Stütze verschafft. In einzelnen Fällen sah sich bereits die internationale Atomgewichtskommission sogar veranlaßt, den physikalischen Wert in die Tabelle aufzunehmen und den abweichenden chemischen zu verwerfen, wie im Falle der Elemente Wasserstoff, Helium und Osmium. Das Atomgewicht des letztgenannten Elementes war erst vor kurzem in Amerika auf chemischem Wege neu bestimmt worden, und der gefundene Wert 191,5 hatte Aufnahme in die Tabelle gefunden. Trotzdem entschloß sich die Kommission vor zwei Jahren auf meinen Antrag, den massenspektroskopischen Wert 190,2, der durch zwei unabhängige Untersuchungen von Nier und Aston gestützt war, als den wahrscheinlicheren in die Tabelle an Stelle des chemischen aufzunehmen. In ähnlicher Weise sollte man noch in anderen Fällen verfahren, und ich bemühe mich eben, einem diesbezüglichen, von mir gestellten Antrag die Zustimmung der Kommission zu erwirken. Es handelt sich um einige Atomgewichte der internationalen Tabelle, die nicht nur sehr zweifelhaft, sondern zum Teil sicher falsch sind, die aber bisher aus verschiedenen Gründen noch nicht zum Gegenstand einer genauen chemischen Überprüfung gemacht werden konnten. Es kommen da zunächst einige seltene Erden in Betracht, die auf Grund ihrer Massenspektren sicher als Reinelemente erkannt wurden, wie Terbium, Holmium und Thulium, deren chemische Atomgewichte aber mit dem physikalischen Befund absolut nicht vereinbar sind. Die Ursache für die bestehenden Unterschiede ist, abgesehen von etwaigen Mängeln der bisher angewandten Bestimmungsmethoden, offenbar in der Tatsache zu suchen, daß es bisher noch nicht gelungen war, die so seltenen Elemente in analysenreinem Zustande zu isolieren.

Eine Stütze für diese Annahme bietet eine eben von uns ausgeführte Neubestimmung des Atomgewichtes des **Holmiums**<sup>20)</sup>, für welche uns das benötigte Material von Dr. W. Feit

zur Verfügung gestellt worden war. Es war diesem Altmeister auf dem Gebiet der Isolierung seltener Erden gelungen, als erster ein fast vollkommen reines Holmium zu gewinnen, das nach quantitativen röntgenspektroskopischen Befunden gerade noch meßbare Spuren von Yttrium, Erbium und Dysprosium enthielt, durch welche das wahre Atomgewicht des reinen Holmiums nur um etwa zwei Einheiten der zweiten Dezimale gefälscht werden konnte. Unsere Analysen ergaben bei Berücksichtigung der fremden Beimengungen das Atomgewicht 164,94. In der Tabelle findet sich der um anderthalb Einheiten niedrigere Wert 163,5, während sich aus dem Massenspektrum für das Reinelement mit der Masse 165 der chemische Wert 164,94 berechnet, der identisch ist mit dem unsrigen. Diese weitgehende Übereinstimmung der chemischen und physikalischen Werte für Cassiopeium und Holmium könnte man als einen Beweis für die Richtigkeit des derzeit gültigen Umrechnungsfaktors und der für diese beiden Elemente angenommenen Packungsanteile ansehen. Ähnliche Ergebnisse sind auch für Terbiuin und Thulium zu erwarten, sobald nur hinreichend reines und analytisch definiertes Material zur Verfügung stehen wird.

Aber auch die Atomgewichte von **Iridium** und **Gold** stellen arge Schönheitsfehler der Tabelle dar, ohne daß ich eine Möglichkeit sehe würde, hier auf chemischem Wege Ordnung zu schaffen. Leider verfügen wir über keine analytischen Methoden, die es gestatten würden, die Atomgewichte dieser Edelmetalle in hinreichend zuverlässiger Weise zu bestimmen, und ich fürchte, daß der Chemiker hier an eine Grenze gelangt ist, die er, wenigstens vorläufig, nicht zu überschreiten vermag. Für den Massenspektroskopiker gilt diese Grenze nicht, seine Atomgewichte verdienen in diesen Fällen den Vorrang vor den chemisch bestimmten.

Fragen wir uns zum Schluß, ob damit das Werk des Atomgewichtschemikers getan sei und er somit abzutreten habe, so glaube ich, allerdings pro domo sprechend, diese Frage vorläufig mit Nein beantworten zu dürfen. Abgesehen davon, daß manche wichtigen Atomgewichte noch genauer als bisher gefaßt werden und gewisse kleinere, aber möglicherweise sehr bedeutsame Unstimmigkeiten zwischen chemischen und physikalischen Werten aufgeklärt werden sollten, sorgen auch die Physiker und Physikochemiker dafür, daß dem Atomgewichtschemiker neue Aufgaben erwachsen.

So hat uns wiederholt neben den klassischen Aufgaben der Atomgewichtsforschung ein besonders reizvolles Problem beschäftigt, nämlich die Atomgewichtsbestimmung **künstlicher Isotopen**, die das Ergebnis von Versuchen zur wenigstens teilweisen Trennung der Isotope eines Elements darstellten. Wenn wir auch in einzelnen Fällen das negative Ergebnis eines solchen Trennungsversuches feststellen mußten, so hatten wir doch andererseits auch wiederholt die Genugtuung, eine mehr oder weniger weitgehende Verschiebung des Isotopenverhältnisses beweisen zu können, so z. B. schon vor Jahren bei den Elementen Quecksilber und Kalium, die von v. Hevesy mit Erfolg einer idealen Destillation unterworfen wurden. Die festgestellte Atomgewichtsdifferenz betrug im besten Fall nur wenige Einheiten der zweiten Dezimale, war aber bei beiden Elementen mit Sicherheit erwiesen.

Den schönsten Erfolg in dieser Hinsicht bescherte uns die jüngste Zeit, als es meinen Kollegen Clusius gelang, mit Hilfe eines neuen, von ihm erdachten und ausgearbeiteten Verfahrens, das die Thermodiffusion und die Thermosiphonwirkung eines Gasgemisches ausnutzt, eine fast vollständige Trennung der **Chlorisotopen**<sup>21)</sup> zu erzielen. Der Fortgang der Trennung wurde durch Dichtemessungen festgestellt und sollte von uns durch chemische Atomgewichtsbestimmungen kontrolliert werden. Die extremen Fraktionen ergaben die Atomgewichte 34,979 und 36,956, während sich aus dem Massenspektrum für die reinen Isotopen  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  die Werte 34,971 und 36,968 berechnen. Ein Vergleich der gefundenen und berechneten Werte zeigt, daß tatsächlich eine fast 100%ige Trennung gelungen war. Es war mir eine besondere Genugtuung, durch unsere Bestimmungen diesen großen Erfolg einer neuen Methodik bestätigen zu können, und ich wage die Hoffnung auszusprechen, daß auch die Zukunft den Atomgewichtschemiker mit ähnlichen und anderen vielleicht noch nicht erahnten Problemen beschermen wird.

Eintrag. 28. Januar 1940. [A. 22.]

<sup>20)</sup> O. Hönnigschmid u. F. Hirschbold-Wittner, Naturwiss. 27, 855 [1939].

<sup>21)</sup> O. Hönnigschmid u. F. Hirschbold-Wittner, Z. anorg. allg. Chem. 242, 222 [1939].