

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 86

Revision des Atomgewichtes des Thoriums. Analyse des Thoriumbromids

Von

Otto Hönigschmid und Stefanie Horovitz

Ausgeführt mit Unterstützung der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1916)

Die Veranlassung zu einer Revision des Atomgewichtes des Thoriums bot uns die in der folgenden Mitteilung beschriebene Untersuchung über das Atomgewicht des Isotopengemisches von Thorium-Ionium. Da es uns dabei darauf ankam, diesen Wert möglichst genau zu ermitteln und selbst kleine Unterschiede zwischen den Atomgewichten von reinem Thorium und dem Thor-Ioniumgemisch mit Sicherheit feststellen zu können, so hatten wir uns zunächst darüber schlüssig zu werden, welche Analysenmethode die größte Genauigkeit bei der Bestimmung des fraglichen Atomgewichtes gewährleiste.

Als brauchbarste Methode zur Ermittlung des Atomgewichtes des Thoriums erwies sich bisher die sogenannte Sulfatmethode, nach welcher wasserfreies Thorsulfat durch Glühen auf Weißglut in Oxyd verwandelt wird, worauf sich aus der Relation von Thorsulfat zu Thoroxyd das Atomgewicht berechnen läßt. Auch der derzeit gültige internationale Wert $\text{Th} = 232.4$, der aus den Bestimmungen von Nilson und Krüss und Nilson abgeleitet wurde, ist nach dieser Methode ermittelt worden.

B. Brauner,¹ der auf dem Gebiete der Atomgewichtsforschung überhaupt und speziell in Fragen des Atomgewichtes des Thoriums in Anbetracht großer persönlicher Erfahrung als Autorität spricht, unterzieht die Sulfatmethode in ihrer Anwendung zur Bestimmung des Atomgewichtes des Thoriums einer eingehenden Kritik, wobei er zu dem Schlusse kommt, daß diese Methode einige unkontrollierbare Fehlerquellen aufweist.

Zur Ausführung einer derartigen Bestimmung nach der Sulfatmethode muß nämlich krystallwasserhaltiges Thorsulfat, sei es nun das Okto- oder Enneahydrat, durch Erhitzen entwässert werden zum Zwecke der Umwandlung in das zu wägende Sulfatanhydrid. Brauner sagt nun über diese Operation: »Nach den Erfahrungen des Referenten (Brauner) verträgt das Thorsulfat eine Temperatur von 450°, bei der es seinen Wassergehalt bis auf Spuren verliert, ohne zersetzt zu werden. Es ist aber ungemein schwer — ja theoretisch sogar unmöglich — das Sulfat einer verhältnismäßig schwachen Basis, wie es die Thorerde ist, völlig zu entwässern, ohne daß es beim Erhitzen auf 450 bis 500° mit den letzten Spuren Wasser Schwefelsäure zu verlieren beginnt. Dieselben Erfahrungen habe ich schon beim Entwässern des einer stärkeren Basis entsprechenden Cerosulfatoktohydrats gemacht.«

Man wird demnach niemals sicher sein können, daß das durch Erhitzung aus dem Hydrat dargestellte Sulfatanhydrid ein wohl definiertes Salz sei, das absolut frei ist von Wasser und andererseits auch nicht spurenweise Dissoziation unter Verlust von SO_3 erlitten hat. Eine direkte Prüfung des Salzes zum Nachweis vorhandener Spuren von Wasser oder von bereits gebildetem Thoroxyd erscheint gänzlich ausgeschlossen, so daß bei noch so sorgfältiger Arbeit und bei noch so guter Übereinstimmung der Analysenresultate der Zweifel bestehen bleiben wird. Beide Fehlerquellen werden aber das Atomgewicht im entgegengesetzten Sinne beeinflussen. Zurückgebliebenes Krystallwasser täuscht ein zu niedriges, partielle Dissoziation des Sulfats hingegen ein zu hohes Atomgewicht vor.

¹ B. Brauner, Abegg, Handbuch, III/2, p. 800.

Als weitere Fehlerquelle dieser Methode kommt hinzu, daß es nach den Erfahrungen Brauner's beim Abwägen des Thoroxyds »unmöglich ist, den Wägungsfehler zu eliminieren, der dadurch veranlaßt wird, daß die erkaltende Thorerde nach dem Glühen durch Adsorption oder Kondensation der Luft an ihrer Oberfläche stets an Gewicht zunimmt«. Wollte man diesen Fehler beheben, so müßte man die Thorerde nach dem Glühen sofort ins Vakuum bringen und auch im luftleeren Raum wägen, was jedenfalls nur mit Hilfe einer komplizierten Apparatur möglich wäre. Jedenfalls hat man bei den bisherigen Atomgewichtsbestimmungen des Thoriums nach der Sulfatmethode den Schwierigkeiten einer genauen Wägung der geglühten Thorerde keineswegs in genügender Weise Rechnung getragen, obwohl durch die erwähnte Gewichtszunahme wieder ein zu hohes Atomgewicht vorgetäuscht wird.

Diese vollständig berechtigten Bedenken, die man gegen die Sulfatmethode erheben muß, erwecken natürlich Zweifel an der Zuverlässigkeit der mit ihrer Hilfe ermittelten Atomgewichtswerte und lassen sie namentlich ungeeignet erscheinen zu Zwecken einer vergleichenden Atomgewichtsbestimmung, bei welcher es auf die Feststellung eventuell sehr kleiner Zahlenunterschiede ankommt.

Als beste und zuverlässigste Methode zur Bestimmung von Atomgewichten hat sich bisher noch immer die Analyse von Halogenverbindungen erwiesen, in der Form, wie sie von T. W. Richards und seiner Schule ausgearbeitet worden ist. Man hat aber bisher die Analyse von Thoriumhalogeniden zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung noch niemals versucht. Der Grund hierfür ist wohl in den großen Schwierigkeiten zu suchen, welche die Handhabung dieser so schwer darstellbaren, hygroskopischen und leicht zersetzlichen Verbindungen bietet.

Das Thoriumchlorid oder -bromid kann nur auf pyrogenem Wege gewonnen werden, da eine Entwässerung des aus wässriger Lösung stets wasserhaltig sich abscheidenden Salzes ohne gleichzeitige Zersetzung nicht möglich ist. Dadurch gestaltet sich die Darstellung des Analysenmaterials schon sehr schwierig, zumal bei den hohen Temperaturen, die für die

Sublimation der Halogenide benötigt werden, jegliches bisher gebräuchliche Gefäßmaterial, sei es durch das Halogen oder durch die Thorverbindungen selbst, angegriffen wird.

Es sind dies dieselben Schwierigkeiten, denen der eine von uns bei seiner Revision des Atomgewichtes des Urans¹ durch Analyse des Uranobromids begegnete. Nachdem es ihm aber gelungen war, einen Apparat aus Quarzglas zu konstruieren, der es ermöglicht, Uranobromid durch Erhitzen eines Gemisches von Uranoxyd und Kohle im Bromstrom darzustellen, zu sublimieren, zu schmelzen und in absolut trockenem Luftstrom in ein Wägegias einzuschließen, ohne daß es mit der feuchten Außenluft in Berührung kommt, lag der Gedanke nahe, im gleichen Apparat auch die Darstellung des Thoriumbromids zu versuchen.

Einige Vorversuche ließen auch einen vollen Erfolg erwarten. Es zeigte sich allerdings, daß beim Thorium die Schwierigkeiten noch größer sind als beim Uran. Die benötigte Sublimationstemperatur ist wesentlich höher und infolgedessen auch die Gefahr größer, daß die Quarzgeräte angegriffen werden, was wiederum Verunreinigung des Analysenmaterials zur Folge hätte und damit die Anwendbarkeit der Methode in Frage stellen würde. Doch wie die weitere Untersuchung zeigte, gelingt es bei genügender Arbeitserfahrung, dieser Gefahr vollständig zu begegnen, so daß wir heute glauben, in der Analyse des Thoriumbromids die zuverlässigste Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes des Thoriums gefunden zu haben.

Von anderen Atomgewichtsbestimmungen nach der Halogenidmethode unterscheidet sich die im folgenden beschriebene sowie die des Urans namentlich dadurch, daß für jede einzelne Analyse das Bromid individuell hergestellt werden muß, während man sonst einen entsprechenden Vorrat von Chlorid oder Bromid desjenigen Elementes, dessen Atomgewicht ermittelt werden soll, darstellt und für die Einzelbestimmungen davon aliquote Teile verwendet.

Während also in diesem letzteren Falle die Differenzen in den Resultaten nur durch die unvermeidlichen Analysenfehler

¹ O. Hönigschmid, M. f. Ch., 36, 51 (1915).

veranlaßt sind, kommt bei der Bestimmung der Atomgewichte von Uran und Thor durch die Analyse der Bromide noch ein neues Moment hinzu, nämlich die Möglichkeit kleiner Differenzen in der Zusammensetzung des für jede Bestimmung eigens hergestellten Analysenmaterials. Es ist ja zu bedenken, daß zur Darstellung dieser Bromide sehr hohe Temperaturen, zirka 1000°, benötigt werden, es also außerordentlich schwer ist, immer absolut gleiche Versuchsbedingungen einzuhalten, zumal sowohl Thor- als auch Uranobromid zur Dissoziation bei hoher Temperatur neigen. Es ist deshalb auch nicht zu erwarten, daß man bei den Analysen von Thoriumbromid eine so ausgezeichnete Übereinstimmung der Resultate wird erzielen können, wie sie etwa bei langen Analysenserien anderer nicht sublimierter Bromide erreicht worden ist. Man muß sich hier also mit einer etwas größeren mittleren Abweichung vom Mittel begnügen, die aber bei unseren Versuchen auch nicht den Wert von ± 0.015 übersteigt.

Ausgangsmaterial.

Es gehört auch heute noch nicht zu den leichtesten Aufgaben des Chemikers, im Laboratorium vollkommen reine Thorpräparate darzustellen, zumal wenn man nicht über große persönliche Erfahrungen in der Chemie der seltenen Erden verfügt.

Wir sind deshalb der Österreichischen Gasglühlicht- und Elektrizitätsgesellschaft (Auergesellschaft) in Atzgersdorf zu ganz besonderem Danke für die Überlassung eines sehr reinen Thoriumpräparates verpflichtet.

Über Veranlassung des Herrn Direktors Karl Peters hat Herr Dr. Ph. Hoernes in der chemischen Fabrik in Atzgersdorf für uns ein Thorpräparat hergestellt, über dessen Reinigung und technische Reinheitsprobe er uns folgendes mitteilt:

»100 kg reines Thornitrat für Glühkörperzwecke wurden als Thorammonnitrat noch fünfmal aus Wasser umkristallisiert, wobei die Lauge jedesmal entfernt wurde. Das so hergestellte Thorammonnitrat betrug 13.9 kg.

Zur Bestimmung der mit Oxalsäure nicht fällbaren Bestandteile wurde eine 19.696 g ThO_2 entsprechende Menge

mit reinster rückstandsfreier Oxalsäure ausgefällt und die Lösung auf 400 cm^3 verdünnt. 200 cm^3 des klaren Filtrats gaben eingedampft und geglüht 0·0009 g Rückstand, somit auf Oxyd gerechnet 0·007 % Rückstand.

Nach Ausfällung von zirka 95 % des Thoriums mit Schwefelsäure gaben die restlichen 5 % reinstes weißes Oxyd (Mantelprobe).«

In derselben Fabrik war schon vor Jahren in gleicher Weise ein Thorpräparat hergestellt worden, welches Exner und Haschek für die genaue Untersuchung des Thoriumspektrums verwendeten und das sich dabei als vollkommen rein und frei von seltenen Erden erwies.

Fachleute der Thoriumindustrie, wie L. Haitinger, K. Peters, M. Meyer und Ph. Hoernes, denen wir in Anbetracht ihrer großen Erfahrung auf diesem Gebiete ein maßgebendes Urteil zugestehen müssen, erklärten uns übereinstimmend, daß sie die Krystallisation des Thoriumammoniumnitrats für die beste und zuverlässigste Methode zur endgültigen Reinigung des Thoriums halten, wofern man über genügende Materialmengen verfügt.

Wir möchten es nicht unterlassen, den Herren Direktor K. Peters und Dr. Ph. Hoernes nochmals unseren verbindlichsten Dank für ihr freundliches Entgegenkommen auszusprechen.

Es handelte sich uns zunächst darum, aus dem Thorammonnitrat ein reines, lockeres Thoroxyd zu gewinnen. Dr. Hoernes hatte schon konstatiert, daß das Präparat Spuren von durch Oxalsäure nicht fällbaren Verunreinigungen enthalte. Dieselben dürften nach seiner Meinung aus dem zu den Krystallisationen verwendeten destillierten Wasser des Fabriklaboratoriums stammen und mußten sich durch wiederholte Krystallisation aus reinstem rückstandsfreiem destillierten Wasser entfernen lassen. Zu diesem Zwecke lösten wir das Doppelnitrat in dreimal destilliertem Wasser, dessen Darstellung weiter unten näher beschrieben wird, konzentrierten die mit destillierter Salpetersäure angesäuerte Lösung in Platinfgefäßen auf dem elektrischen Wasserbad bis zu beginnender Krystallisation, ließen unter Eiskühlung und stetem Umrühren

auskrystallisieren und trennten die Krystalle von der Mutterlauge in der Platinzentrifuge. Dieses Umkrystallisieren wiederholten wir fünfmal, wobei etwa die Hälfte des Salzes in der Mutterlauge blieb. Sodann lösten wir das Doppelnitrat in viel reinsten Wassers, filtrierten die Lösung zur Entfernung eventuell vorhandener suspendierter Verunreinigungen durch einen Platin-Gooch-Monroetiegel und fällten aus stark salpetersaurer kochender Lösung mit besonders gereinigter Oxalsäure das Thoroxalat. Das sich rasch absetzende krystallinische Salz wurde auf einer Nutsche abgesaugt, gewaschen, mit frisch destilliertem Alkohol nachgespült und in Quarzschalen im Porzellantrocknenofen getrocknet.

Das lockere Oxalat wurde darauf in mit Deckeln versehenen Quarztiegeln im elektrisch geheizten Muffelofen bei Rotglut in das Thoroxyd verwandelt. Das erhaltene Oxyd war blendend weiß. Es wurde von Prof. E. Haschek mit Hilfe des großen Gitters des Physikalischen Instituts in Wien spektroskopisch untersucht und als absolut rein und frei von allen seltenen Erden erkannt¹ (Thorpräparat Nr. I).

Ein zweites Thorpräparat stellte uns Prof. Dr. R. I. Meyer in Berlin zur Verfügung, wofür wir ihm herzlichst danken. Über die Reinigung desselben, die nach einer ganz anderen als der oben beschriebenen Methode erfolgte, teilt er uns folgendes mit:

»Gewöhnliches Gasglühlicht-Thornitrat wurde wiederholt mit Schwefelsäure als Sulfatoktohydrat gefällt, dieses entwässert, das Anhydrid in Eiswasser gelöst und aus der Lösung das Hydroxyd gefällt. Dieses wurde in Nitrat übergeführt und aus der salpetersauren Lösung desselben mit Kaliumjodat das Thoriumjodat gefällt. Nach dem Absaugen und Waschen wurde das Jodat in konzentrierter Salpetersäure gelöst und nochmals mit Kaliumjodat ausgefällt. Letzteres wurde teils in reiner Natronlauge, teils in Salzsäure unter Einleiten von Schwefeldioxyd gelöst, wobei sich in letzterem Falle Sulfattetrahydrat abscheidet. Schließlich wurde wieder

¹ Siehe auch: O. Hönigschmid und St. Horovitz, Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Ioniums.

auf dem Wege über das Hydroxyd Thorinitrat hergestellt und aus der Lösung desselben mit reiner Oxalsäure das Thoroxalat ausgefällt.« (Thorpräparat Nr. II.)

Wir erhielten das Präparat als trockenes Oxalat. Da es nach einer von Prof. Meyer ausgesprochenen Vermutung eventuell Spuren von Alkali, herstammend von der Auflösung des Jodats in Natronlauge, enthalten konnte, verglühten wir es zu Oxyd, stellten aus diesem durch Erhitzen mit Kohle im Bromstrom das Thorbromid dar und fällten aus der Lösung des letzteren mit reiner Oxalsäure wieder das Thoroxalat.

Die Reinigungsmethode mittels der Jodatfällung¹ hat sich bei quantitativen Thoriumbestimmungen ausgezeichnet bewährt und es war zu erwarten, daß sie ein vollkommen reines Thoriumpräparat liefern würde, zumal dieses schon durch die Sulfatfällung vorgereinigt war. Leider reichte die Menge des erhaltenen Thoroxyds nur für zwei Bestimmungen aus. Die Resultate der mit diesem Präparat ausgeführten Analysen Nr. 17, 17*a* und 20, 20*a* stimmen vollkommen mit denen des Thorpräparats Nr. I überein, so daß wohl für beide Proben derselbe Reinheitsgrad angenommen werden kann.

Reagenzien.

Wasser. Alles für die Analysen und die Reindarstellung der Präparate benutzte Wasser wurde in der in Harvard üblichen Weise gereinigt. Destilliertes Wasser aus dem Vorrat des Laboratoriums wurde zunächst mit alkalischer Permanganatlösung zur Zerstörung organischer Substanz und dann noch ein zweites Mal nach Zusatz von ein wenig Schwefelsäure destilliert. Zur Kondensation dienten Kühler aus reinem Zinn und zum Sammeln des Destillats gedämpfte Kolben aus Jena-glas, die schon seit Jahren zu dem gleichen Zwecke verwendet werden, so daß kaum anzunehmen ist, daß sie noch lösliche Substanz an das Wasser abgeben könnten. Die Kühler-röhren aus reinem Zinn waren direkt in die Einschnürung des Halses der Destillierkolben eingesetzt, wodurch jegliche Kork- und Kautschukverbindung vermieden werden konnte.

¹ R. J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Ch., 71, 65 (1911).

Salpetersäure. Reinste konzentrierte Salpetersäure des Handels wurde aus Glaskolben mit eingeschnürtem Hals mittels Quarkühlers destilliert und in Flaschen aus Jenaglas gesammelt. Als hauptsächlichste Verunreinigung ist Salzsäure zu fürchten. Da sich diese in den ersten Anteilen des Destillats finden muß, so wurde etwas mehr als die erste Hälfte desselben als Vorlauf verworfen und nur zirka ein Drittel der Gesamtmenge als rein angesehen.

Oxalsäure. Reinste käufliche Oxalsäure wurde aus verdünnt salzsaurer Lösung viermal umkrystallisiert und mittels der Porzellanzentrifuge abgeschleudert. Durch die Krystallisation aus salzsaurer Lösung werden am sichersten etwa vorhandene Alkalisalze entfernt. Zwei folgende Krystallisationen aus reinstem Wasser gaben die Sicherheit, daß wieder jede Spur anhaftender Salzsäure beseitigt worden sei.

Brom. Das benötigte Brom wurde nach zwei Methoden dargestellt.

1. Aus einem Gemisch von reinstem Kaliumbromid und Kaliumbromat (Kahlbaum) wurde das Brom durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, in einer konzentrierten Lösung von Calciumbromid gelöst und daraus abdestilliert. Das benötigte Calciumbromid wurde aus reinstem chlorfreien Marmorkalk und dem aus dem Bromid-Bromatgemisch erhaltenen Brom unter Zusatz von Ammoniak dargestellt.

2. Für die definitive Analysenserie II wurde Brom verwendet, das in der folgenden Weise gewonnen worden war.

Reines käufliches Brom wurde zunächst aus einer gesättigten Lösung von Kaliumbromid abdestilliert, wodurch vorhandenes Chlor wohl nahezu vollständig entfernt wird. Hierauf wurde aus Kaliumoxalat, das eigens aus Oxalsäure und Kaliumcarbonat hergestellt und durch dreimalige Krystallisation gereinigt worden war, durch Einwirkung des destillierten Broms Kaliumbromid bereitet. Unter Entwicklung von Kohlensäure vollzieht sich diese Reaktion vollkommen glatt und rasch. Die Lösung des Kaliumbromids wurde eingedampft, und zwar unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen von Permanganat und Schwefelsäure, wodurch etwas Brom in Freiheit gesetzt wird. Durch die lang andauernde Einwirkung kleiner Mengen Brom

auf die heiße Bromidlösung wird, worauf schon Baxter hingewiesen, am sichersten jede Spur von Jod entfernt. Das zur Trockene eingedampfte Kaliumbromid wurde nun zur Zerstörung organischer Substanzen im Platintiegel geschmolzen.

Aus der Lösung dieses Bromids wurde das Brom neuerdings durch Permanganat und Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Die angewandte Menge des Permanganats wurde so bemessen, daß sie nur zur Zersetzung von etwa drei Viertel der Gesamtmenge des Kaliumbromids ausreichte, so daß das Brom zunächst in der überschüssigen Bromidlösung gelöst blieb und daraus abdestilliert werden konnte. Durch diese zweite Destillation aus Kaliumbromidlösung muß jegliche letzte Spur von Chlor entfernt worden sein. Diese Reinigungsmethode hat sich im Harvardlaboratorium bei vielen Atomgewichtsbestimmungen aufs beste bewährt und ist wohl derzeit als die zuverlässigste anzusehen. Für die Reinheit des so dargestellten Broms sprechen wohl am besten die aus den Analysen für das Verhältnis $\text{Ag} : \text{AgBr}$ berechneten Zahlen, die noch später näher diskutiert werden sollen.

Silber. Das zur Ausführung der Analysen nötige Silber wurde nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt.

1. Silbernitrat wurde durch fünfmalige Krystallisation aus salpetersaurer Lösung unter Verwendung der Platinzentrifuge gereinigt. Es wurden konzentrierte wässrige Lösungen von Silbernitrat mit destillierter Salpetersäure gefällt, wobei sich das Nitrat kleinkrystallinisch abscheidet, so daß Einschluß von Mutterlauge kaum zu fürchten, jedenfalls auf ein Minimum herabgedrückt ist. Das gereinigte Silbernitrat wurde in verdünnter Lösung mit Ammoniumformiat, dargestellt aus frisch destilliertem Ammoniak und ebenso gereinigter Ameisensäure, reduziert, das helle Metallpulver sorgfältigst durch sehr oft wiederholte Dekantation mit reinstem Wasser bis zum Verschwinden der Ammoniakreaktion gewaschen, in der Platinzentrifuge abgeschleudert und getrocknet. Sodann wurde es in eigens hergestellten Schiffchen aus reinstem, halogenfreiem Kalk in reiner Wasserstoffatmosphäre mittels eines elektrischen Röhrenofens zu Reguli verschiedener Größe geschmolzen. Der benötigte Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von Natronlauge

mit Nickelelektroden in dem Apparat von Ruhstratt entwickelt und in vier mit geschmolzenem KOH beschickten Türmen getrocknet.

Zur Entfernung von etwa anhaftendem Kalk wurden die Reguli mit verdünnter Salpetersäure geätzt, sorgfältigst gewaschen, bei 300° im Vakuum getrocknet und über geschmolzenem KOH im Exsikkator aufbewahrt (Silber I).

2. Aus Silbernitratlösung wurde mit reiner Salzsäure das Chlorid gefällt, in Ammoniak gelöst und durch Salpetersäure neuerdings ausgefällt. Nach dem Absaugen und Waschen wurde das Silberchlorid mit einer alkalischen Lösung von reinem Rohrzucker in der Hitze reduziert, das erhaltene Metallpulver gewaschen, getrocknet und mittels des Gebläses auf einer Unterlage von reinstem Kalk zu großen Reguli geschmolzen. Diese wurden mit Salpetersäure geätzt und dienten dann als Anoden in einem Elektrolyten, bestehend aus einer neutralen Lösung von Silbernitrat, die durch Auflösen eines oder mehrerer derartiger Reguli in reiner Salpetersäure erhalten worden war. Mit einem Strom von nur wenigen Zehnteln Ampere wurde nun das Silber krystallinisch auf einer Kathode, bestehend aus reinstem Silberdraht, niedergeschlagen, die Krystalle gesammelt, gewaschen, getrocknet und wiederum im Wasserstoffstrom auf Kalkschiffchen geschmolzen (Silber II).

Beide Methoden liefern, wie schon viele Atomgewichtsbestimmungen hier und im Harvardlaboratorium zeigen, ein absolut reines Silber. Zu den meisten Analysen wurde das Silber I verwendet, da uns von demselben noch von früheren Atomgewichtsbestimmungen her größere Mengen zur Verfügung standen.

Zuckerkohle. Reinste Saccharose »Kahlbaum« wurde in einer Platinschale verkohlt, solange noch flüchtige Produkte abgegeben wurden, die erhaltene Kohle feinst pulverisiert und in Quarzschiffchen im Bromstrom auf Gelbglut erhitzt. Zunächst werden große Mengen Brom lebhaftest absorbiert unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Nach dem Aufhören der Absorption wurde der Bromstrom abgestellt und bei Einhaltung der hohen Temperatur reiner Stickstoff

durchgeleitet, bis auch die Abgabe von Bromwasserstoff ein Ende fand. Dadurch werden einmal noch vorhandene Kohlenwasserstoffverbindungen und weiters auch eventuelle anorganische Verunreinigungen in Form flüchtiger Bromide entfernt. Eine so behandelte Zuckerkohle hinterläßt beim Verbrennen keinen Rückstand.

Wage und Gewichte.

Zur Verwendung kam eine analytische Wage von Rueprecht, die, wie wir schon in früheren Mitteilungen hervorhoben, den bei Atomgewichtsbestimmungen zu stellenden höchsten Anforderungen genügte. Die Empfindlichkeit ging bis auf 0.005 mg , dabei war die Wage sehr konstant, so daß zwei Wägungen ein und desselben Objektes höchstens um 0.01 bis 0.02 mg differierten.

Es wurden im Laufe der Untersuchung zwei Gewichtssätze verwendet, und zwar zunächst ein Präzisionsgewichtssatz aus vergoldetem Messing, der ausgezeichnet justiert war, und später ein solcher aus Bergkrystall. Bruchgramme waren bei beiden Sätzen aus Platin.

Die Eichung wurde nach der Methode von T. W. Richards ausgeführt und bei jeder Wägung die Gewichtskorrektur einer Eich Tabelle entnommen. In Anbetracht der guten Justierung waren die Gewichtskorrekturen sehr klein und betrug selbst bei den Quarzgewichten, deren Justierung große Schwierigkeiten bereitet, niemals mehr als 0.1 mg für das einzelne Gewichtsstück, zumeist nur wenige Hundertel eines Milligramms.

Alle Wägungen wurden mittels Gegengewichten ausgeführt, die in Material, Form, Größe und Gewicht dem zu wägenden Originalobjekt genau entsprachen.

Für die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum war die Kenntnis des spezifischen Gewichtes des geschmolzenen Thoriumbromides notwendig. Diese Konstante wurde zwar schon von H. Martinsen¹ zu 5.67 ermittelt, doch wurde zum Zwecke der Kontrolle eine Neubestimmung

¹ H. Martinsen, C. r., 140, 1510 (1905).

derselben durch Verdrängung von Xylol im Pyknometer ausgeführt. Es wurde ein Pyknometer verwendet, wie es Baxter und Hines¹ zur Bestimmung der Dichte hygroskopischer Substanzen angegeben haben. Es diente dazu das stets zum Abwägen des Quarz-Sublimationsröhrchens verwendete Wägegglas, nur daß in dasselbe zwei Stopfen gut eingeschliffen waren, der eine von gewöhnlicher Form, der andere hingegen ein Hohlstopfen mit zwei angeschmolzenen Kapillarröhrchen, vermittels deren das Wägegglas mit Xylol gefüllt werden konnte. Die Stopfen waren, wie bei Pyknometern üblich, entsprechend stark konisch, um die Sicherheit zu bieten, daß sie immer an dem gleichen Punkte stehen bleiben.

Das Bromid wurde wie für die Analysen dargestellt und geschmolzen. Nach der Wägung desselben wurde der Stopfen entfernt, das Wägegglas bis zum Schliff mit Xylol, welches über Natrium destilliert war, gefüllt und der Röhrenstopfen, nachdem er mit ein wenig syrupöser Phosphorsäure, die zum Dichten diente, gewogen war, eingesetzt. Sodann wurde das gefüllte Pyknometer in einen Vakuumexsikkator gebracht und dieser evakuiert, um die in den Sprüngen des geschmolzenen Bromids festgehaltene Luft zu entfernen. Die Justierung erfolgte dann bei konstanter Temperatur im Thermostaten.

Das spezifische Gewicht des Xylols wurde zweimal bestimmt, und zwar einmal in demselben Apparate und das zweitemal in einem Sprengel'schen Pyknometer. Beide Werte, 0·855, respektive 0·857, stimmen hinreichend gut überein. Der Mittelwert 0·856 wurde in Rechnung gesetzt.

Temperatur	Gewicht des ThBr ₄ im Vakuum	Gewicht des verdrängten Xylols im Vakuum	Spez. Gewicht des Xylols, bezogen auf H ₂ O bei 4°	Spez. Gewicht des ThBr ₄ , bezogen auf H ₂ O bei 4°
20·55	4·66758	0·69505	0·856	5·748
20·55	4·91720	0·72745	0·856	5·786
				Mittel 5·767

Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Thoriumbromids ist demnach bezogen auf Wasser von 4° gleich 5·77.

¹ Baxter und Hines, Am. chem. J., 31, 220 (1904).

Folgende Vakuumkorrekturen wurden in Rechnung gesetzt.

	Für die Messinggewichte		Für die Quarzgewichte	
	Spezifisches Gewicht	Vakuumkorrektur für 1 g	Spezifisches Gewicht	Vakuumkorrektur für 1 g
Gewichte ...	8·33	—	2·65	—
ThBr ₄	5·77	+ 0·000064	5·77	— 0·000244
Ag	10·49	— 0·000031	10·49	— 0·000338
AgBr	6·473	+ 0·000041	6·473	— 0·000268

Darstellung des Thoriumbromids.

Das Thorbromid wurde durch Erhitzen eines Gemisches von Thoroxyd und Zuckerkohle im Bromstrom dargestellt. Es werden in der Literatur noch verschiedene andere Methoden zur Gewinnung dieser Verbindung beschrieben, doch ist die hier angewandte die zuverlässigste, da sie keine anderen als gasförmige Nebenprodukte, nämlich Kohlenoxyd, liefert, so daß eine Verunreinigung des Reaktionsproduktes nicht zu befürchten ist, ein Vorteil, den andere Methoden nicht aufweisen.

Zur Ausführung der Reaktion diente derselbe Apparat, den der eine von uns schon früher konstruiert und in seiner Mitteilung über die Bestimmung des Atomgewichtes des Urans¹ abgebildet und näher beschrieben hat. Der dort gegebenen Beschreibung wäre nichts Wesentliches zuzufügen, so daß der Verweis auf die betreffende Literaturstelle genügen möge.

Zur Ausführung des Versuches wurden Luft, Stickstoff und Bromdampf in absolut trockenem Zustande benötigt. Die von einer Wasserstrahldruckpumpe gelieferte Luft wurde zunächst mit alkalischer Permanganatlösung in einem mit Glasperlen gefüllten Turm gewaschen, passierte dann einen gleichen, aber mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Trockenturm, weiter ein 1 m langes, mit frisch geschmolzenem KOH gefülltes Rohr von 3 cm Lumen und schließlich ein U-Rohr mit resublimiertem Phosphorpentoxyd. Der Stickstoff wurde einem Stahlzylinder, in welchem er komprimiert war, ent-

¹ O. Hönigschmid, M. f. Ch., 36, 51 (1915).

nommen. Seine Analyse ergab, daß er nicht mehr als 0·4% Sauerstoff enthalte. Zur Entfernung desselben wurde das Gas über eine 50 *cm* lange, im Hartglasrohr elektrisch auf 400° erhitzte Kupfernetzspirale geleitet. Zur Trocknung passierte der Stickstoff sodann ein System von drei mit Gaskugeln und konzentrierter Schwefelsäure, der etwas Bichromat zugesetzt war, beschickten Trockentürmen und endlich wieder das U-Rohr mit P_2O_5 .

Das mit geschmolzenem Calciumbromid vorgetrocknete Brom wurde in einen Glaskolben gefüllt, in dessen Hals ein Stopfen mit einem Gaszu- und einem -ableitungsrohr eingeschliffen war. Zur Erzeugung von Bromdampf wurde trockener Stickstoff in den Bromkolben eingeleitet und das Gemisch der beiden Gase durch ein langes U-Rohr geführt, welches mit Glaskügelchen und P_2O_5 beschickt war. Das hier verwendete P_2O_5 war vorher mehrere Stunden lang im Bromstrom auf 200° erhitzt worden, so daß es sicher keine mit Brom flüchtigen Verunreinigungen enthielt.

Alle Teile dieses weitläufigen Trockensystems waren entweder direkt aneinandergeschmolzen oder durch lange Präzisionsschliffe verbunden. Kautschukverbindungen waren bis auf die Verbindung des Reduzierventils des Stickstoffzylinders mit der ersten Waschflasche vollständig vermieden.

Die zum Öffnen der Schliffe notwendige Beweglichkeit der einzelnen Apparatenteile wurde durch die Einschaltung sehr elastischer Glasfedern erzielt. Durch Umschaltung verschiedener Hähne war es möglich, den eigentlichen Reaktionsapparat mit jedem beliebigen der drei Gase zu füllen. Jene Schliffe und Hähne, welche mit Brom in Berührung kamen, wurden mit einem dicken Sirup von zerflossenem Pentoxyd geschmiert. Sonst diente für diesen Zweck reines Vaseline.

Die Arbeitsweise war wesentlich die gleiche, wie sie zur Darstellung des Uranobromids befolgt worden war. Ein Gemisch von vier Gewichtsteilen Thoroxyd und einem Gewichtsteil Zuckerkohle wurde in der Achatschale innigst gemischt und in ein Quarzschiffchen gebracht. Je feiner die Kohle und je inniger das Gemisch, um so leichter erfolgt der Angriff durch Brom. Nachdem der Apparat zusammengesetzt war,

wurde er mit Stickstoff gefüllt und das Quarzrohr in seiner ganzen Länge, d. h. bis zu der sackartigen Ausbauchung, mit Hilfe elektrischer Heizöfen erhitzt, um das Reaktionsgemisch zu trocknen. Trotzdem sowohl das Oxyd wie auch die Kohle in Exsikkatoren über Schwefelsäure, respektive geschmolzenem KOH aufbewahrt wurden, ziehen sie während des Abwägens und Mischens doch so viel Wasser an, daß beim Erhitzen ganz beträchtliche Mengen davon abgegeben werden. Nach etwa einstündigem Durchleiten von Stickstoff konnte angenommen werden, daß alle Teile des Apparates mit Stickstoff durchgespült waren und jede Spur von Sauerstoff entfernt war. Dann erst wurde Bromdampf eingeleitet und gleichzeitig die elektrischen Heizöfen so verschoben, daß jene Stelle des Quarzrohres frei blieb, an welcher im inneren Rohr das sublimierte Thorbromid gesammelt werden sollte. Die Temperatur wurde durch Ausschalten von Widerständen rasch auf Gelbglut gesteigert, worauf die regelmäßige Sublimation des Bromids beginnt.

Diese Operation ist einigermaßen delikater und erfordert stete Überwachung sowie eine gewisse Vertrautheit mit den Eigenschaften des schwer flüchtigen Thorbromids, die aber durch einige Übung unschwer zu erlangen ist. Da wir im Laufe der Untersuchung genötigt waren, dieselbe zwei- oder dreimal für mehrere Wochen zu unterbrechen, waren wir trotz erlangter Übung jedesmal bei Wiederaufnahme der Arbeit gezwungen, uns wieder durch zwei bis drei Sublimationsversuche, die verloren waren, einzuarbeiten. Dann allerdings konnten wir beliebig lange Analysenserien ausführen, ohne daß auch nur ein Versuch mißglückte. Man muß stets nach dem Ergebnis der Beobachtung des Versuchsverlaufes die Temperatur steigern oder erniedrigen, da selbst bei genauer Einhaltung des einmal ermittelten Temperaturoptimums doch nicht ein Experiment wie das andere verläuft. Hauptsache ist, daß das Sublimat nicht unnötig überhitzt werde, sodann daß es das Quarzrohr an keiner Stelle verstopfe, was durch stete Aufmerksamkeit und entsprechende Verschiebung des Ofens, der zum Erhitzen des Reaktionsgemisches dient, zu erzielen ist.

In einer Stunde sind zirka 5 g Thorbromid gesammelt. Nunmehr werden die Öfen so verschoben, daß das gewogene Quarzröhrchen, welches zur Aufnahme des geschmolzenen Bromids bestimmt ist, kalt bleibt, während das Sublimat erhitzt wird. Die Temperatur wird jetzt zu heller Rotglut erniedrigt, d. h. so weit, daß das jetzt geschmolzene Bromid in zirka 6 bis 8 Minuten abdestilliert werden kann. Es kondensiert sich jetzt zumeist in flüssiger Form nächst dem Ofenrande, so daß eine Verstopfung des engen Röhrchens nicht zu befürchten ist, zumal wenn man durch allmähliche Verschiebung des Ofens dafür Sorge trägt, daß sich das Sublimat auf die ganze Länge des Röhrchens verteilt. Wird jede Überhitzung des Destillats vermieden, so wird das Quarzröhrchen auch nicht spurenweise angegriffen und bleibt selbst nach vielen Analysen vollkommen intakt.

Ist alles abdestilliert, so wird das ganze Röhrensystem in der früher beschriebenen Weise im Innern des Apparates mit Hilfe eines Quarzstabes so verschoben, daß das Quarzrohr mit dem Sublimat an die heißeste Stelle des Ofens zu liegen kommt, wodurch das Bromid rasch zum Schmelzen gebracht wird, ohne daß mehr als ganz unerhebliche Mengen abdestillieren. Sobald es geschmolzen ist, werden sofort die Öfen abgestellt und weggezogen, so daß das geschmolzene Bromid abkühlen kann. Damit ist auch der eigentliche Versuch beendet und es wird nur noch nach vollständiger Abkühlung in reinem Stickstoff der ganze Apparat mit trockener Luft gefüllt, das innere Röhrensystem mit Hilfe eines langen Glasstabes, der an seinem Ende hakenförmig gebogen ist, auseinandergenommen, das Quarzröhrchen mit dem Bromid in sein Wägegglas geschoben und dieses verschlossen. Natürlich wird während dieser letzten Operationen ständig ein rascher, absolut trockener Luftstrom durch den Apparat geleitet, so daß feuchte Laboratoriumsluft auch nicht durch Diffusion zu dem Bromid gelangen kann.

Die zweite Sublimation und die Schmelzung des Bromids kann nun in reinem Stickstoff oder in mit Bromdampf beladenem Stickstoff ausgeführt werden. Zahlreiche Vorversuche zeigten, daß der zweite Weg die größere Sicherheit biete, ein

definiertes Thortetrbromid zu erhalten. Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, daß das Thorbromid bei Temperaturen von zirka 1000° und darüber in einer indifferenten Gasatmosphäre oder im Vakuum Dissoziation erleide. Für das analoge Chlorid wurde diese Dissoziation von Krüss und Nilson¹ für verschiedene Temperaturen durch Dampfdichtebestimmungen experimentell nachgewiesen und wäre demnach um so mehr für das Bromid zu erwarten, da ja Bromverbindungen der Metalle im allgemeinen weniger stabil sind als die Chloride. Nach den vorliegenden Untersuchungen über die Dissoziation des Chlorids wäre zu erwarten, daß bei der Sublimationstemperatur oder wenig darüber auch das Bromid noch unzersetzt im Dampfzustande beständig ist. Das ließ sich auch tatsächlich durch zahlreiche Atomgewichtsbestimmungen bestätigen. Es wurden dieselben Atomgewichtswerte erhalten, ob nun in reinem Stickstoff, verdünntem oder konzentriertem Bromdampf gearbeitet wurde. Allerdings ist dabei vorausgesetzt, daß namentlich während des Schmelzens die Temperatur nicht über den Schmelzpunkt hinaus gesteigert wird. Erhitzt man das geschmolzene Bromid bis auf 1000 oder 1100°, so schnellen die Atomgewichtswerte um 0·1 bis 0·15 Einheiten in die Höhe, gleichgültig, ob im Bromdampf oder im Stickstoff gearbeitet wird. In jedem Falle wird bei dieser Temperatur bereits das Quarzrohr angegriffen und damit Thoroxyd erzeugt, welches die Erhöhung des Atomgewichtes veranlaßt.

Aber selbst bei strenger Einhaltung des Temperaturminimums wird man sich niemals der Zweifel erwehren können, ob in reinem Stickstoff nicht schon spurenweise Dissoziation eingetreten sei. Andererseits läßt sich derselben dadurch entgegenwirken, daß man die Sublimation und Schmelzung in einer Bromatmosphäre vornimmt, deren Konzentration gar nicht groß zu sein braucht, da bei den in Betracht kommenden Temperaturen die Dissoziationsspannung des Thorbromids sicherlich noch minimal ist, so daß schon bei geringem Bromdruck in der Außenatmosphäre das Gleichgewicht des Dissozia-

¹ Krüss und Nilson, Zeitschr. f. anorg. Ch., 1, 301 (1887).

tionsvorganges in der gewünschten Richtung verschoben wird, d. h. der Zerfall des Bromids praktisch auf Null herabsinkt. Es erhebt sich aber nun wieder die Frage, ob dabei das Bromid nicht in schmelzflüssigem Zustande überschüssiges Brom auflöst und dieses beim Erstarren zurückhält. Bei den analogen Versuchen mit Uranobromid konnten wir immer beobachten, daß das im Bromdampf geschmolzene Bromid beim Erstarren deutlich die Erscheinung des Spratzens zeigt. Dies läßt nur die eine Erklärung zu, daß während des Schmelzens überschüssiges Brom gelöst, beim Erstarren aber wieder, wenigstens zum großen Teil, abgegeben wird.

Man könnte nun erwarten, daß das Thoriumbromid ein ähnliches Verhalten zeigen würde. Dennoch ist dem nicht so. Niemals erfolgte das Erstarren des in konzentriertem Bromdampf geschmolzenen Bromids unter Spratzen und das erstarrte Bromid war stets blendend weiß ohne den geringsten Stich ins Gelbliche, was wohl nicht der Fall wäre, wenn es Brom in fester Lösung enthielte.

Für dieses abweichende Verhalten des Thoriumbromids läßt sich leicht eine Erklärung finden. Uran, ein Element von wechselnder Wertigkeit, vermag höhere Halogenide zu bilden. Es wird z. B. in der Literatur ein Uranpentachlorid als definierte Verbindung beschrieben, das aber wahrscheinlich ein äquimolekulares Gemisch von Tetra- und Hexachlorid¹ ist und das schon bei gewöhnlicher Temperatur dissoziiert. Es ist nun anzunehmen, daß es auch ein Uranhexabromid geben wird, dessen Darstellung bisher noch nicht gelungen ist, das aber noch leichter zersetzlich sein müßte als das entsprechende Chlorid und nur bei hohem Partialdruck des Broms in der Außenatmosphäre beständig sein könnte, in einer bromfreien Umgebung aber dissoziieren müßte.

Das Thorium zeigt nun keine Neigung, höhere Halogenverbindungen zu bilden, als seiner Vielwertigkeit entspricht. Da andererseits, wie durch zahlreiche Atomgewichtsbestimmungen erhärtet ist, geschmolzene Halogenide überschüssigen Halogenwasserstoff nicht lösen, so könnte man analog schließen,

¹ O. Ruff und A. Heinzelmann, Zeitschr. f. anorg. Ch., 22, 64 (1911).

daß auch das nicht höher bromierbare Thorbromid im Schmelzfluß nicht überschüssiges Brom auflösen wird. Wie schon oben erwähnt, sprechen die unter verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen für diese Annahme. Im übrigen würde gelöstes Brom das Gewicht des Bromids erhöhen, da es aber durch Silber nicht gefällt wird, würde ein zu hohes Atomgewicht gefunden werden. Umgekehrt ist der Einfluß gelösten Broms im Falle des Uranobromids, da dieses durch molekulares Brom in wässriger Lösung zur Uranylverbindung oxydiert, das Brom selbst aber zu Halogenwasserstoff reduziert wird, so daß zu viel Silber verbraucht, respektive zu viel Silberbromid gefunden wird.

Für die Analysen Nr. 19 bis 27 der Serie II wurde das Bromid in sehr verdünntem Bromdampf oder reinem Stickstoff, für die Analysen Nr. 13 bis 16 in konzentriertem Bromdampf destilliert und geschmolzen. Die gefundenen Atomgewichtswerte zeigen, daß dabei die Zusammensetzung des Bromids trotz der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen konstant blieb.

Wir arbeiteten deshalb gewöhnlich so, daß wir die Bromzufuhr erst gegen Ende der zweiten Sublimation abstellten. Bevor das Bromid zur Schmelztemperatur erhitzt war, war auch die Konzentration des Broms so weit herabgesunken, daß das Gas nur schwach gelb gefärbt erschien und sie sank auf Null, ehe noch das geschmolzene Bromid erstarrte.

Nach unseren Erfahrungen glauben wir sagen zu können, daß unser Bromid sicherlich nicht überschüssiges Brom enthielt. Es könnte höchstens eine spurenweise Dissoziation erfahren haben und dann wäre das von uns ermittelte Atomgewicht etwas zu hoch. Gegen die Annahme einer Dissoziation unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen spricht aber der Umstand, daß eine Vermehrung oder Verminderung der Bromkonzentration in der Stickstoffatmosphäre die Zusammensetzung des Bromids nicht beeinflusste.

Wägung und Auflösung des Thoriumbromids.

Das wohl verschlossene Wägegglas, enthaltend das Quarzröhrchen mit dem geschmolzenen Bromid, blieb 2 Stunden im Exsikkator neben der Wage stehen, um die Temperatur

des Wagraumes anzunehmen. Während der Wägung blieb sein Gewicht absolut konstant, auch wenn es lange auf der Wage liegen blieb oder zu wiederholten Malen gegen sein Gegengewicht austariert wurde. Dies beweist, daß eine Diffusion der feuchten Außenluft zu dem hygroskopischen Bromid nicht stattfindet, trotzdem die Schlifffläche des Stopfens in üblicher Weise mit einem eingeritzten feinen Kanal versehen war, vermittels dessen ein Druckausgleich im Innern des Wägeglasses bewirkt werden sollte.

Nach der Wägung wurde das Quarzröhrchen mit dem Bromid in einen mit präzis eingeschliffenen Stopfen versehenen Erlenmeyerkolben aus Jenaglas von 3 l Inhalt, der zirka 1 l Wasser enthielt, gleiten gelassen. Alles war so vorbereitet, daß diese Operation sehr rasch vor sich ging, so daß das Bromid nach dem Öffnen des Wägeglasses kaum mit der Außenluft in Berührung kam, bevor es auch schon im Wasser untertauchte. Ein Auftreten von Bromwasserstoffdämpfen wurde niemals beobachtet, denn das geschmolzene Bromid wird verhältnismäßig langsam von Wasser angegriffen und dann war die Öffnung des Quarzrohres auch so eng, daß dieses sich schon ganz unter Wasser befand, bevor letzteres das Innere des Rohres erfüllte. Die entweichende Luft mußte also durch Wasser streichen, wodurch der etwa bei der ersten Berührung von Bromid und Wasser sich entwickelnde Halogenwasserstoff absorbiert wurde. Zu diesem Zwecke wurde zur Lösung des Bromids auch so viel Wasser verwendet.

Analyse des Thoriumbromids.

Es wurden die beiden Verhältnisse Thorbromid zu Silber und Thorbromid zu Silberbromid ermittelt und somit das Atomgewicht des Thoriums mit den fundamentalen Atomgewichten von Silber und Brom verglichen.

Aus dem auf den luftleeren Raum reduzierten Gewichte des Bromids wurde zunächst die zur Ausfällung des Halogens benötigte Menge Silber berechnet und genauestens ausgewogen. Dabei trachteten wir mit so wenig als möglich einzelnen Silberreguli auszukommen, was uns in Anbetracht

unseres großen Vorrates von Reguli verschiedenster Größe ermöglicht wurde. Auch die letzten Zehntelmilligramme, die zur Erreichung des genauen Gewichtes notwendig waren, wurden in Form kleinster Silberkügelchen aufgelegt.

Das gewogene Silber wurde in einem Erlenmeyerkolben aus Jenaglas von 1 l Inhalt, in dessen Hals ein Kühlrohr mit vier Kugeln eingeschliffen war, in 50 cm³ zirka 34prozentiger reiner Salpetersäure gelöst. Während der Auflösung wurde mittels einer elektrischen Heizplatte mäßig erhitzt, so daß niemals heftige Stickoxydentwicklung eintreten konnte. Sobald die Lösung nach Austreibung der Stickoxyde farblos geworden war, wurde sie durch das Kühlrohr hindurch mit Wasser auf zirka 1 l verdünnt, so daß sie niemals konzentrierter als 0·04 normal war.

Inzwischen wurde aus der Thorbromidlösung das Quarzröhrchen, das ja mit einer Öse versehen war, mittels eines stärkeren, hakenförmig gebogenen Platindrahtes herausgeholt und mit reichlichen Mengen Wasser gewaschen. Dabei erreichte das Volumen der Lösung zirka 1·3 l. Die Fällung wurde in der Dunkelkammer bei gelbem Licht vorgenommen. Sobald die Silberlösung quantitativ zugesetzt und der Silberkolben sorgfältigst ausgewaschen war, wurde der Fällungskolben mit seinem Stopfen verschlossen und nun zirka 15 Minuten lang intensivst geschüttelt. Über Nacht setzte sich der Niederschlag klar ab. Der Kolben blieb unter wiederholtem intensiven Schütteln mindestens zwei Tage stehen, bevor die ersten Proben für den nephelometrischen Vergleich entnommen wurden. Wir schüttelten stets so energisch, daß der Niederschlag feinst verteilt wird, wodurch sich am besten einer Okklusion entgegenwirken läßt. Die Nephelometerprobe wurde in der üblichen Weise ausgeführt, indem man zu je 25 cm³ der klaren Lösung in zwei gleichen Eprouvetten je 1 cm³ einer Silberlösung (1:1000), respektive einer äquivalenten Bromkaliumlösung zufügte und nach gutem Durchmischen die erzeugten Trübungen im Nephelometer verglich. Es kann immer wieder beobachtet werden, daß die Ausfällung von gelöstem Bromsilber durch überschüssiges Silberion rascher erfolgt als durch Bromion, weshalb in den beiden Vergleichs-

röhren erst nach zirka $1\frac{1}{2}$ Stunden Gleichgewicht eingetreten ist. Je nach dem Ausfall der Nephelometerprobe wurde aus Standardlösungen, welche die beiden Ionen Silber und Brom in einer Verdünnung von 0·1 : 1000 enthielten, mittels 1 cm^3 -Pipetten, die in 0·01 cm^3 geteilt waren, entsprechende Mengen des erforderlichen Fällungsmittels zugesetzt, bis der Endpunkt, d. h. gleiche Opaleszenz, erreicht, respektive überschritten war, so daß der Neutralitätspunkt von beiden Seiten erreicht werden konnte. Die Ausführung der Titration benötigte immer mehrere Tage.

Nach Beendigung derselben wurde ein Überschuß von Silber zugesetzt, und zwar 0·05 g pro Liter der Lösung, gut durchgeschüttelt und mindestens zwei Tage ruhig stehen gelassen. Sodann wurde die klare Lösung unter Verwendung der Wasserstrahlpumpe durch einen Platin-Gooch-Neubauer-tiegel dekantiert, der Niederschlag im Kolben zehnmal mit je zirka 50 cm^3 Wasser, welches pro Liter 2 cm^3 konstant siedender Salpetersäure enthielt, gewaschen und schließlich im Tiegel gesammelt. Der Tiegel samt Silberbromid wurde im Porzellantrockenofen 16 Stunden lang bei 250° getrocknet, blieb dann mehrere Stunden im Exsikkator neben der Wage stehen und wurde schließlich gegen sein Gegengewicht gewogen. Silberbromid, das bei 250° getrocknet worden ist, erleidet beim nachfolgenden Schmelzen, wie wir uns bei zahlreichen Versuchen überzeugen konnten, keinen Gewichtsverlust mehr, ist also vollkommen wasserfrei. Infolgedessen wurde das Silberbromid nur in einzelnen Fällen zum Zwecke der Kontrolle im Porzellantiegel geschmolzen und sein Gewicht vor und nach dem Schmelzen bestimmt. Die Gewichts-differenz betrug, wenn sie überhaupt konstatierbar war, niemals mehr als einige wenige Hundertstelmilligramm.

Für die im Fällungskolben unvermeidlich zurückbleibenden Spuren von Silberbromid und die im Waschwasser gelöste Menge desselben wurde eine einheitliche Korrektur von 0·13 mg in Anrechnung gebracht, nachdem durch wiederholte direkte Bestimmungen unter Zuhilfenahme des Nephelometers und entsprechender Standardlösungen dieser Mittelwert gefunden worden war.

Die so ausgeführten Analysen gaben die folgenden Resultate.

Analysenserie I.

Verhältnis von ThBr_4 : 4 Ag.

Ag = 107·88 Br = 79·916.

Nummer der Analyse	Gewicht des geschmolzenen ThBr_4 im Vakuum	Gewicht des Ag im Vakuum	ThBr_4 : 4 Ag	Atomgewicht des Th
1	5·11577	4·00046	1·27880	232·16
2	3·85077	3·01126	1·27879	232·16
3	4·89327	3·82643	1·27881	232·17
4	4·70546	3·67975	1·27874	232·14
5	5·12854	4·01057	1·27876	232·14
6	4·18710	3·27425	1·27880	232·16
7	3·66181	2·86343	1·27882	232·17
8	3·74590	2·92948	1·27869	232·12
9	4·47249	3·49762	1·27872	232·13
10	5·02409	3·92861	1·27885	232·18
11	5·34994	4·18375	1·27874	232·14
12	4·32353	3·38105	1·27875	232·14
	54·45867	42·58666	1·27877	Mittel 232·15

Verhältnis von ThBr_4 : 4 AgBr.

Ag = 107·88 Br = 79·916.

Nummer der Analyse	Gewicht des geschmolzenen ThBr_4 im Vakuum	Gewicht des AgBr im Vakuum	ThBr_4 : 4 AgBr	Atomgewicht des Th
1 a	5·11577	6·96402	0·73460	232·16
2 a	3·85077	5·24210	0·73459	232·14
3 a	4·89327	6·66091	0·73462	232·17
4 a	4·70564	6·40573	0·73457	232·13
5 a	5·12854	6·98157	0·73458	232·14
6 a	4·18710	5·69982	0·73460	232·16
7 a	3·66181	4·98479	0·73460	232·15
8 a	3·74590	5·09931	0·73459	232·15
9 a	4·47249	6·08888	0·73453	232·11
10 a	5·02409	6·83873	0·73465	232·20
11 a	5·34994	7·28310	0·73457	232·13
12 a	4·32353	5·88552	0·73460	232·16
	54·45867	74·13448	0·73459	Mittel 232·15

Analysenserie II.

Verhältnis von $\text{ThBr}_4 : 4 \text{ Ag}$. $\text{Ag} = 107.88$ $\text{Br} = 79.916$.

Nummer der Analyse	Gewicht des geschmolzenen		Gewicht des Ag im Vakuum	$\text{ThBr}_4 : 4 \text{ Ag}$	Atomgewicht des Th
	im Vakuum	ThBr_4			
13	5.01759	3.92398	1.27869	232.12	
14	4.52368	3.53739	1.27882	232.17	
15	5.00974	3.91772	1.27874	232.14	
16	3.80536	2.97594	1.27871	232.12	
17	3.51066	2.74564	1.27863	232.09	
18	5.01345	3.92083	1.27867	232.11	
19	4.38516	3.42954	1.27864	232.10	
20	4.06449	3.17875	1.27864	232.10	
21	5.74832	4.49557	1.27866	232.11	
22	5.80279	4.53811	1.27868	232.11	
23	5.57052	4.35630	1.27873	232.13	
24	5.71290	4.46767	1.27872	232.13	
25	4.53256	3.54466	1.27870	232.12	
26	5.59644	4.37679	1.27866	232.11	
27	6.01264	4.70207	1.27872	232.13	
	74.30630	58.11096	1.27870	Mittel 232.12	

Verhältnis von $\text{ThBr}_4 : 4 \text{ AgBr}$. $\text{Ag} = 107.88$ $\text{Br} = 79.916$.

Nummer der Analyse	Gewicht des geschmolzenen		Gewicht des AgBr im Vakuum	$\text{ThBr}_4 : 4 \text{ AgBr}$	Atomgewicht des Th
	im Vakuum	ThBr_4			
13 a	5.01759	6.83089	0.73454	232.11	
14 a	4.52368	6.15788	0.73462	232.17	
15 a	5.00974	6.82005	0.73456	232.13	
16 a	3.80536	5.18024	0.73459	232.15	
17 a	3.51066	4.77963	0.73450	232.08	
18 a	5.01345	6.82518	0.73455	232.12	
19 a	4.38516	5.96992	0.73454	232.11	
20 a	4.06449	5.53339	0.73454	232.11	
21 a	5.74832	7.82582	0.73453	232.11	
22 a	5.80279	7.89990	0.73454	232.11	
23 a	5.57052	7.58343	0.73456	232.13	
24 a	5.71290	7.77735	0.73456	232.12	
25 a	4.53256	6.17054	0.73455	232.12	
26 a	5.59644	7.61892	0.73455	232.11	
27 a	6.01264	8.18534	0.73456	232.13	
	74.30630	101.15848	0.73455	Mittel 232.12	

Diskussion der Resultate.

In den vorstehenden Tabellen berichten wir über die Ergebnisse von zwei Analysenserien. Jede Einzelanalyse wurde nach zwei Methoden ausgeführt und gab somit zwei Resultate.

Die Serie I ergibt als Mittel von 24 Einzelbestimmungen für das Atomgewicht des Thoriums den Wert $\text{Th} = 232 \cdot 15$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0 \cdot 016$.

Aus der Serie II berechnet sich als Mittel von 30 Einzelbestimmungen der Wert $\text{Th} = 232 \cdot 12 \pm 0 \cdot 014$.

Als Gesamtmittel sämtlicher 54 Bestimmungen ergibt sich die Zahl $\text{Th} = 232 \cdot 135$.

Die beiden Serien sind, was die Durchführung der Analysen selbst anlangt, einander gleichwertig. Dies ergibt sich aus folgenden Betrachtungen.

Serie I. Verhältnis $\text{ThBr}_4 : 4 \text{ Ag}$. Die maximale Differenz der ermittelten 12 Atomgewichtswerte beträgt $0 \cdot 06$, entsprechend zirka $0 \cdot 5 \text{ mg Ag}$ für 5 g Thorbromid; dabei kommen die extremen Werte $232 \cdot 12$ und $232 \cdot 18$ nur je einmal in der Serie vor.

Serie I. Verhältnis $\text{ThBr}_4 : 4 \text{ AgBr}$. Hier ist die maximale Differenz etwas größer, nämlich gleich $0 \cdot 09$, wobei wieder die Extreme nur einmal auftreten. Läßt man diese beiseite, so erniedrigt sich die Differenz für die übrigbleibenden zehn Analysen auf $0 \cdot 04$.

Aus den zusammengehörigen Analysenpaaren dieser Serie berechnen sich die folgenden Verhältnisse von angewandtem Silber zu gefundenem Silberbromid.

Nummer der Analysen	Verhältnis von Ag : AgBr
1 und 1 a	0·574446
2 und 2 a	0·574437
3 und 3 a	0·574460
4 und 4 a	0·574446
5 und 5 a	0·574451
6 und 6 a	0·574447
7 und 7 a	0·574433
8 und 8 a	0·574485
9 und 9 a	0·574427
10 und 10 a	0·574460
11 und 11 a	0·574446
12 und 12 a	0·574469

Mittel $0 \cdot 574450$

Als Mittel dieser 12 Bestimmungen ergibt sich das Verhältnis von Ag:AgBr gleich 0·574450.

Serie II. Verhältnis ThBr_4 : 4 Ag. Die maximale Differenz der 15 gefundenen Atomgewichte beträgt 0·08, entsprechend zirka 0·6 mg Ag für 5 g Bromid. In dieser Reihe springt der Wert 232·17 (Nr. 14) als höchster heraus, während er sich in der Serie I öfter findet.

Serie II. Verhältnis ThBr_4 : 4 AgBr. Auch in dieser Reihe erreicht die Differenz der extremsten Werte 0·09 und wird wiederum veranlaßt durch den herausspringenden Wert 232·17 (Nr. 14 a). Es ist anzunehmen, daß das für die Analyse 14 und 14 a verwendete Thorbromid spurenweise zersetzt war.

Aus den Ergebnissen dieser Serie berechnet sich das Verhältnis von Ag:AgBr für die zusammengehörigen Analysen in der folgenden Weise.

Nummer der Analysen	Verhältnis von Ag:AgBr
13 und 13 a	0·574446
14 und 14 a	0·574449
15 und 15 a	0·574441
16 und 16 a	0·574479
17 und 17 q	0·574446
18 und 18 a	0·574465
19 und 19 a	0·574470
20 und 20 a	0·574467
21 und 21 a	0·574453
22 und 22 a	0·574451
23 und 23 a	0·574449
24 und 24 a	0·574446
25 und 25 a	0·574448
26 und 26 a	0·574463
27 und 27 a	0·574450
	Mittel 0·574455

Als Mittel dieser 15 Werte ergibt sich also das Verhältnis Ag:AgBr gleich 0·574455. Die gute Übereinstimmung dieser Zahl mit der für die Serie I gefundenen 0·574450 spricht für die Gleichwertigkeit der Analysen. Der Mittelwert aus beiden Zahlen $\text{Ag:AgBr} = 0·574453$ ist absolut identisch mit dem Werte, den Baxter bei seiner Atomgewichtsbestimmung des

Broms für dieses Verhältnis auf Grund einer sehr genauen Untersuchung ermittelt hat.

Aus unseren Analysen berechnet sich auf Grund des Verhältnisses von Silber zu Silberbromid das Atomgewicht des Broms zu $\text{Br} = 79.916$ in vollkommenster Übereinstimmung mit dem Baxter'schen Werte.

Trotzdem also, soweit die Ausführung der Analysen selbst in Betracht kommt, wir genötigt sind, die beiden Serien als gleichwertig anzusehen, sind wir doch geneigt, der Serie II den Vorzug zu geben und den Wert $\text{Th} = 232.12$ als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Thoriums anzusehen.

Wir haben schon weiter oben darauf hingewiesen, daß bei Atomgewichtsbestimmungen in der Art der hier vorliegenden, bei welchen für jede Einzelbestimmung die Analysensubstanz individuell hergestellt werden muß, zu den obligaten unvermeidlichen Analysefehlern noch jene hinzukommen, die durch kleine Differenzen in der Zusammensetzung der untersuchten Substanz veranlaßt werden.

Das Thorbromid ist erwiesenermaßen nur innerhalb eines relativ kleinen Temperaturintervalls unzersetzt flüchtig. Kleine Abweichungen in der Arbeitsweise bewirken schon partielle Dissoziation und damit erhebliche Differenzen in den ermittelten Atomgewichten, können aber bei einem Vorgang, der sich angesichts der benötigten hohen Reaktionstemperatur nicht ganz leicht beherrschen läßt, nur bei großer Übung vermieden werden.

Die Erfahrungen, die wir bei der Ausführung der Bestimmungen der Serie I gesammelt, kamen uns für die Serie II zugute und deshalb betrachten wir sie als die zuverlässigere.

Der erhaltene niedrigere Wert erscheint auch in Anbetracht unserer Arbeitsweise der Wahrheit näherzukommen, als der höhere der Serie I. Eine Erniedrigung des wahren Atomgewichtes könnte nur dadurch bewirkt werden, daß zu viel gebundenes Halogen gefunden wird. Das wäre aber nur dann möglich, wenn das Thorium eine bromreichere Verbindung als das Tetrabromid bilden könnte, was nicht der Fall ist. Hingegen könnte eine Erhöhung durch teilweise Dissoziation des Thorbromids verursacht werden und ob diese

vollständig vermieden werden kann, läßt sich nur indirekt dadurch beweisen, daß weitgehende Änderungen des Partialdruckes des Halogens in der Außenatmosphäre auf die Zusammensetzung des schmelzflüssigen Bromids keinen Einfluß ausüben.

Daher wäre die Zahl $\text{Th} = 232 \cdot 12$ noch immer als ein Maximum für das Atomgewicht des Thoriums anzusehen. Sie ist um $0 \cdot 38$ Einheiten niedriger als der derzeit gültige internationale Wert $\text{Th} = 232 \cdot 4$, der mit Hilfe der Sulfatmethode ermittelt wurde. Wir müssen deshalb annehmen, daß das Thorsulfatanhydrid, welches Nilson¹ und Krüss und Nilson,² aus deren Bestimmungen der internationale Wert abgeleitet wurde, gewogen haben, bereits partiell dissoziiert war und somit Spuren von ThO_2 enthielt oder daß ein zu hohes Gewicht des durch Glühen aus dem Sulfat erhaltenen Oxyds vorgetäuscht wurde durch Verdichtung von Luft an der Oberfläche desselben.

Zusammenfassung.

Es wurde mit Hilfe des schon früher beschriebenen Quarzapparates Thoriumbromid aus reinem Thoroxyd dargestellt, das nach zwei verschiedenen Methoden gereinigt war und auf Grund spektroskopischer Untersuchung als absolut rein und frei von seltenen Erden angesehen werden mußte.

Das geschmolzene Thorbromid wurde nach zwei Methoden analysiert und dabei die beiden Verhältnisse $\text{ThBr}_4 : 4 \text{Ag}$ und $\text{ThBr}_4 : 4 \text{AgBr}$ bestimmt.

Zwei unabhängige Serien von 12, respektive 15 Analysen gaben die folgenden Resultate:

Serie I. $54 \cdot 45867 \text{ g}$ Thorbromid verbrauchten $42 \cdot 58666 \text{ g}$ Silber und gaben $74 \cdot 13448 \text{ g}$ Silberbromid, entsprechend einem Atomgewicht des Thoriums $\text{Th} = 232 \cdot 15 \pm 0 \cdot 016$.

Serie II. $74 \cdot 30630 \text{ g}$ Thorbromid verbrauchten $58 \cdot 11096 \text{ g}$ Silber und gaben $101 \cdot 15848 \text{ g}$ Silberbromid, woraus sich das Atomgewicht $\text{Th} = 232 \cdot 12 \pm 0 \cdot 014$ berechnet.

¹ Nilson, Ber., 15, 2519 (1882).

² Krüss und Nilson, Ber., 20, 1665 (1887).

Als Mittel dieser beiden Werte ergibt sich $\text{Th} = 232 \cdot 135$.

Da aber die Analysenserie aus den oben besprochenen, uns triftig erscheinenden Gründen als die zuverlässigere angesehen werden muß, glauben wir, daß der aus ihr resultierende Wert

$$\text{Th} = 232 \cdot 12$$

als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Thoriums anzusehen ist, wenn $\text{Ag} = 107 \cdot 880$ angenommen wird. Aus dem in 27 Bestimmungen gefundenen Verhältnis von angewandtem Silber zu gefundenem Silberbromid, $\text{Ag} : \text{AgBr} = 0 \cdot 574453$, ergibt sich dann das Atomgewicht des Broms zu $\text{Br} = 79 \cdot 916$ in vollster Übereinstimmung mit der von Baxter seinerzeit gefundenen Zahl.
