

## Mehrschalige Komplexe des Berylliums

Von ROBERT FRICKE

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 1, 650 [1946]; eingegangen am 27. Februar 1946)

Neben einer Reihe von weiteren Komplexen des Typus  $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{R}$ , wobei R das Molekül eines organischen Stoffes ist<sup>1</sup>, wurde die Verbindung gewonnen  $\text{BeCl}_2 \cdot 2$  (1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon) · 2 Diäthyläther\*. Es erscheint hier kaum möglich, die Addenden in einer Schale um

\* Ann. b. d. Korrektur: Etwas später wurde auch gewonnen:  $\text{BeCl}_2 \cdot 2$  (2-Amino-pyridin) · 2 Diäthyläther.

<sup>1</sup> Letzte Mitteilung: R. Fricke u. F. Röbke, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 25 [1928]; s. a. R. Fricke, Z. angew. Chem. **39**, 317 [1926].

<sup>2</sup> R. Fricke u. F. Ruschhaupt, Z. anorg. allg. Chem. **146**, 114 [1925].

<sup>3</sup> R. Fricke u. L. Havestadt, Z. anorg. allg. Chem. **146**, 127 [1925].

das Zentralatom anzutordnen. Der Komplex ist also wahrscheinlich zweischalig wie die früher schon hergestellten Verbindungen  $\text{BeCl}_2 \cdot 2$  Aceton · 4 Benzol<sup>2</sup>,  $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 \cdot 4$  Aceton<sup>3</sup> oder die Komplexe von  $\text{HAuCl}_4$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit Säureamiden und Kristallwasser<sup>4,5</sup>.

Eingehendere Beschreibung erfolgt demnächst<sup>6</sup>.

<sup>4</sup> R. Fricke u. F. Ruschhaupt, Z. anorg. allg. Chem. **146**, 141 [1925].

<sup>5</sup> Vergl. hierzu auch H. Brintzinger u. F. Jahn, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 242 [1938].

<sup>6</sup> Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten des Berylliums VII. Im Druck bei der Z. f. anorg. allg. Chemie.

## Das Atomgewicht des Berylliums<sup>1</sup>

Von OTTO HÖNIGSCHMID † und THEODOR JOHANNSEN

Aus dem Atomlaboratorium der Universität München

(Z. Naturforschg. 1, 650—655 [1946]; eingegangen am 14. Juni 1946)

Zur Aufklärung der relativ großen Differenz zwischen dem internationalen chemischen und dem aus massenspektroskopischen und kernphysikalischen Messungen berechneten Atomgewicht des Berylliums wurden zwei neue chemische Bestimmungen dieser Konstante durchgeführt, eine davon mit einer neuen Methode. Wasserfreies Berylliumchlorid wurde durch Synthese aus reinstem Berylliumoxyd, Kohle und Chlor auf trockenem Wege hergestellt, einmal im Chlorstrom, einmal im Stickstoffstrom und dreimal im Hochvakuum sublimiert. Völlig analog wurde reinstes, streng stöchiometrisch zusammengesetztes Berylliumbromid synthetisiert und in gleicher Weise durch Hochvakuumsublimation gereinigt. Die Analyse der Halogenide erfolgte durch die Ermittlung der Verhältnisse  $\text{BeCl}_2 : 2 \text{Ag} : 2 \text{AgCl}$  und  $\text{BeBr}_2 : 2 \text{Ag} : 2 \text{AgBr}$ . Als Gesamtgewicht aller Analysen ergibt sich mit  $\text{Ag} = 107,880$ ,  $\text{Cl} = 35,457$  und  $\text{Br} = 79,916$  der Atomgewichtswert

$$\text{Be} = 9,013 \pm 0,0004,$$

der mit dem massenspektrographischen Wert  $\text{Be} = 9,0126$  hervorragend gut übereinstimmt. Er liegt um 0,007 Einheiten tiefer als der bisherige internationale Wert  $\text{Be} = 9,02$ , der sicher zu hoch ist.

Das Atomgewicht des Berylliums beansprucht besonderes Interesse, da dieses Element in zweifacher Hinsicht eine Sonderstellung einnimmt. Zunächst ist es unter den ersten 27 Elementen des periodischen Systems das einzige mit gerader Ordnungszahl, dessen Atomgewicht nicht der für diese Elemente gültigen Rydbergschen

Formel:  $\text{At.-Gew.} = 4n$  entspricht, derzu folge es ein Multiplum des Helium-Atomgewichts sein sollte, während es tatsächlich den Wert 9 hat.

<sup>1</sup> Otto Höngschmid wurde durch Luftangriffe seiner Habe, seiner Bibliothek und seines hochinteressanten wissenschaftlichen Briefwechsels mit den ersten Gelehrten aller Nationen beraubt. So beschränkt sich



Ferner ist das Beryllium das einzige unter allen Elementen mit gerader Ordnungszahl, das ein Reinelement ist. Eine Zeitlang glaubte man auf Grund bandenspektroskopischer Untersuchungen die Existenz eines Berylliumisotops  $^{8}\text{Be}$  im Verhältnis  $^{8}\text{Be} : {}^9\text{Be} = 1 : 2000$  annehmen zu müssen<sup>2</sup>. Neueste genaue massenspektrographische Messungen von A. O. Nier<sup>3</sup> ergaben aber, daß  $^{8}\text{Be}$ , falls überhaupt vorhanden, zu weniger als  $\frac{1}{100\,000}$  im gewöhnlichen Beryllium enthalten ist, und nach den direkten Beobachtungen von O. Laaf<sup>4</sup> sowie den Berechnungen von O. Hahn, S. Flügge und J. Mattauch<sup>5</sup> ist das Isotop  $^{8}\text{Be}$   $\alpha$ -labil und kommt daher in gewöhnlichem Beryllium überhaupt nicht vor. Für die Existenz eines schwereren Isotops als  ${}^9\text{Be}$  ergab sich aus dem Massenspektrum keinerlei Andeutung.

Es wäre nun wichtig, durch eine neue chemische Atomgewichtsbestimmung des Berylliums festzustellen, wie weit die Ergebnisse der massenspektroskopischen Forschung mit dem chemischen Befund in Einklang zu bringen sind.

Der derzeitige internationale Wert  $\text{Be} = 9,02$  beruht lediglich auf der von dem älteren von uns in Gemeinschaft mit Birckenbach<sup>6</sup> durchgeföhrten Analyse des sublimierten Berylliumchlorids, die als Mittel einer größeren Zahl von Bestimmungen den Wert 9,018 ergab.

Die neuesten und zuverlässigsten massenspektroskopischen Messungen, die von Nier<sup>3</sup>, führen nach der Neuberechnung des Packungsanteils durch S. Flügge und J. Mattauch<sup>7</sup> zu dem chemischen Atomgewicht 9,0126. Die Differenz gegenüber dem chemischen Wert beträgt 0,0054 At.-Gew.-Einheiten und geht damit weit über den Versuchsfehler der chemischen Bestimmungsmethode hinaus.

Wir legten uns deshalb die Frage vor, wo in der chemischen Bestimmung ein Fehler unterlaufen sein könnte. Die Analyse selbst bietet keine Schwierigkeiten und war sicher fehlerfrei. Hingegen wäre es möglich, daß die Darstellung des Analysenmaterials, d. h. des Berylliumchlorids,

sein Nachlaß auf wenige Papiere; unter ihnen fanden sich eine Reihe fertiggestellter Arbeiten, die teils auf seine Anregung, teils unter seiner Leitung noch vor der Zerstörung seines Laboratoriums entstanden waren. Von der vorliegenden Arbeit stammt aus der Feder Otto Hönigschmids lediglich die Einleitung; der experimentelle Teil der Untersuchung wurde von Theodor Johannsen selbstständig durchgeführt und abgefaßt. Clusius.

nicht zu einem Produkt streng stöchiometrischer Zusammensetzung geführt hat. Wie schon andere Forscher, z. B. L. F. Nilson und Pettersson<sup>8</sup> gezeigt haben, wird Glas bei der Sublimation des Berylliumchlorids sehr stark angegriffen, wovon wir uns selbst durch eigene Versuche überzeugen konnten. Aber auch Quarzglas ist bei hoher Temperatur gegen die Einwirkung des Chlorids nicht vollkommen widerstandsfähig. Da nun bei der Darstellung des Chlorids durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von Berylliumoxyd und Kohle eine hohe Temperatur eingehalten werden mußte, wäre es möglich, daß bei der seinerzeit angewandten Versuchsanordnung das gewogene Quarzröhrchen, das zur Aufnahme des sublimierten Chlorids diente, angegriffen und so dem Analysenmaterial etwas Berylliumoxyd beigemischt wurde, das durch Wechselwirkung zwischen dem Chlorid und dem Quarz entstanden war. Dieser mögliche Fehler mußte ausgeschlossen werden, wenn eine Neubestimmung einen zuverlässigeren Wert ergeben sollte, als die vor mehr als 20 Jahren im gleichen Laboratorium ausgeführte Analyse des Berylliumchlorids.

Wir waren nun auf Grund der in der Zwischenzeit gesammelten Erfahrungen überzeugt, daß wir die Gewinnung eines atomgewichtsreinen Berylliumchlorids wesentlich sicherer gestalten könnten, wenn es gelänge, das Chlorid einer mehrmaligen Sublimation im Hochvakuum bei möglichst niedriger Temperatur zu unterwerfen. Hier ergab sich die eine große Schwierigkeit in bezug auf das zu verwendende Gefäßmaterial. Quarzglas kam hier nicht in Frage, da es viel zu schwer zu bearbeiten ist, ganz abgesehen von seinem hohen Preis. Wir waren ja auch wie immer bestrebt, uns vom Glasbläser tunlichst unabhängig zu machen und unsere Apparate aus vorbereiteten Teilen selbst an Ort und Stelle zusammenzusetzen. Deshalb kam nur Glas in Betracht. Weichglas war, wie wir uns überzeugten, auszuschließen, da es auch bei Einhaltung möglichst niedriger Sublimationstemperatur zu leicht angegriffen wurde. Hingegen zeigte es sich, daß

<sup>2</sup> W. W. Watson, Physic. Rev. **36**, 1019 [1930].

<sup>3</sup> Physic. Rev. **52**, 936 [1937].

<sup>4</sup> Ann. Physik **32**, 743 [1938].

<sup>5</sup> Physik. Z. **41**, 2 [1940].

<sup>6</sup> O. Hönigschmid u. L. Birckenbach, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 4 [1922].

<sup>7</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1 [1943].

<sup>8</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 1451 [1880].

Jenaer Hartglas bei vorsichtigem Arbeiten vollkommen unangegriffen bleibt. Nachdem diese Frage entschieden war, erschien die neue Untersuchung gesichert, die auch auf die Analyse des Berylliumbromids ausgedehnt wurde und deren Ergebnis den massenspektroskopischen Wert vollkommen bestätigt.

### Beschreibung der Versuche

#### Reinigung der Reagenzien und des Ausgangsmaterials

Wasser sowie alle für die Untersuchung verwendeten Reagenzien, wie Salpetersäure, Ammoniak, Schwefelsäure, Chlor, Brom und Silber wurden in der in unserem Laboratorium üblichen und bereits wiederholt beschriebenen Weise gereinigt<sup>9</sup>.

**Zuckerkohle:** Reinste Saccharose wurde in einer Platschale so lange erhitzt, als noch die Entwicklung brennbarer Gase erfolgte. Die erhaltene Kohle wurde im Achatmörser fein gepulvert und im Chlor- bzw. Bromstrom auf 1200° erhitzt, bis alle Kohlenwasserstoffverbindungen zersetzt erschienen. Die Erhitzung wurde dann noch 2 Stdn. im Halogenstrom und anschließend im Stickstoffstrom fortgesetzt, bis kein Halogenwasserstoff mehr im Stickstoff nachgewiesen werden konnte. Die so bereitete Kohle verbrannte rückstandslos.

**Berylliumoxyd:** Käufliches Berylliumcarbonat, das ca. 1,5% Verunreinigungen enthielt, wurde in ein Platingefäß in heiße, doppelt destillierte Essigsäure eingetragen, die heiße Lösung durch einen Platin-Goochtriegel filtriert und das basische Berylliumacetat durch rasches Abkühlen feinkristallin zur Abscheidung gebracht. Das Salz wurde noch dreimal aus Eisessig umkristallisiert und jedesmal auf einer Platintrichterzentrifuge abgeschleudert. Es folgte eine Sublimation des gereinigten Acetats in einem weiten Glasrohr unter Durchleiten von reiner trockener Luft bei einer Temperatur von 250°, wobei absolut kein Rückstand blieb, ein Zeichen, daß Aluminium und Eisen, deren Acetate ja nichtflüchtig sind, schon hier völlig entfernt waren. Das sublimierte Acetat wurde in Nitrat verwandelt, indem es in einem ausgedämpften Rundkolben aus Jenaer Glas mit eingeschnürtem Hals mit einem Überschuß reiner konz. Salpetersäure erhitzt und die freigemachte Essigsäure abdestilliert wurde. In einer Platschale wurde die saure Lösung des Nitrats zur Entfernung überschüssiger Säure eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und so viel einer mittels Platinküller destillierten Ammoncarbonatlösung zugegeben, bis sich das zuerst ausgefallene Berylliumcarbonat wieder klar gelöst hatte. Obwohl die Lösung auch nach längerdem Aufbewahren klar erschien, wurde sie durch einen Platin-Goochtriegel filtriert und so lange in einem Platinbecher erhitzt, bis alles Berylliumcarbonat grobkristallin ausgefallen war. Es wurde auf Platintrichtern abgesaugt, kräftig mit rei-

<sup>9</sup> Siehe besonders: O. Höngschmid u. L. Johannsen-Gröhling, Das Atomgewicht des Stickstoffs, Z. Naturforschg. 1, 656 [1946].

nem Wasser gewaschen, mit reinem, frisch destilliertem Alkohol nachgewaschen, getrocknet und schließlich in einem Platingefäß im elektrischen Muffelofen bei 900° zu Oxyd verglüht.

Das so erhaltene lockere, schneeweisse Berylliumoxyd wurde von Hrn. Dr. Schöntag im Physikalisch-Chemischen Institut der T.H. München auf seine Reinheit geprüft, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken. Sein Befund lautete: „Es handelt sich um ein äußerst reines Material. Man kann mit Hilfe der empfindlichsten spektralanalytischen Methode lediglich noch äußerst geringe Spuren von Si und Mg feststellen.“ Bei seiner Versuchsanordnung konnte Hr. Schöntag Beimengungen von 10<sup>-7</sup> noch sehr gut sichtbar auf der Platte erhalten, so daß die Menge der oben genannten Verunreinigungen, die nur beim Verkochen des Acetats zu Nitrat im Jenaer Glaskolben in die Substanz gelangt sein konnten, von der Größenordnung 10<sup>-8</sup> bis 10<sup>-9</sup> war. Abgesehen davon, daß das Oxyd noch in das Halogenid überführt und als solches fünfmal sublimiert wurde, wobei diese Spuren von SiO<sub>2</sub> und MgO schon beim ersten Mal zurückbleiben mußten, ist die Menge an sich schon 1000- bis 10000-mal kleiner als die Fehlerbreite der chemischen Bestimmungsmethode. Als wesentlich sei herausgestellt, daß das Berylliumoxyd absolut frei war von Verunreinigungen, die flüchtige Halogenide ergeben könnten.

#### Darstellung der Berylliumhalogenide

Wie schon Nilson und Pettersson<sup>8</sup> bei ihrem Versuch, das Atomgewicht des Berylliums durch die Analyse des wasserfreien Berylliumchlorids zu ermitteln, festgestellt haben, wird gewöhnliches Thüringer Glas bei der Sublimation stark angegriffen und die Analysensubstanz durch Calcium verunreinigt. Wir mußten also zunächst nach einem Gefäßmaterial suchen, das der Einwirkung dieses Salzes widersteht. Beim Versuch, Berylliumchlorid in Röhren aus Duranglas zu sublimieren, wurden auch diese stark verätz. Als geeignet erwies sich schließlich Jenaer Geräteglas (mit rotem Streifen), das bei vorsichtiger Temperaturlöpführung durch das Halogenid absolut nicht angegriffen wurde. Die einzelnen Sublimationskammern erschienen, nachdem die Substanz hindurchsublimiert worden war, völlig blank und nicht im geringsten angeätz; auch die Scherben der Kugeln, auf die das Berylliumhalogenid verteilt wurde, ließen nach der Filtration keinen Angriff erkennen.

Wir stellten die Halogenide nach der Vorschrift von Höngschmid und Birkenbach<sup>6</sup> aus reinstem Berylliumoxyd und Kohle im Halogenstrom dar. Der benutzte Apparat ist in Abb. 1 wiedergegeben. A bis B ist der einfache „bottling apparatus“ von Richards, dessen durchsichtiges Quarzrohr B durch einen Flansch-Schliff mit dem Glasteil A verbunden ist. Beide Teile werden durch Stahlfedern zusammengehalten.

Das andere Ende von A läuft in einen Normalschliff aus, an den ein ausgedehntes Trockensystem für Gase angesetzt werden kann, so daß je nach der Stellung verschiedener Hähne trockener Stickstoff,

trockenes Chlor oder mit Brom beladener Stickstoff zur Verfügung steht. Alle Gase wurden vor ihrem Eintritt in den Reaktionsraum mit im Sauerstoff umsublimiertem Phosphorpentoxid getrocknet. Die Verbindungen in dieser Apparatur wurden nur durch Normalschliffe hergestellt, wenn ein direktes Verschmelzen nicht möglich war; Kork- oder Gummiverbindungen waren gänzlich vermieden. Die mit Halogenen in Berührung kommenden Hähne und Schiffe wurden mit sirupösem Phosphorpentoxid geschmiert. An das Quarzrohr *B* ist über den Schliff *a* die Jenaeer Glasapparatur *C* bis *F* angeschlossen. *C*, *D* und *E* sind zylindrische Kammern, die zur Aufnahme und Sublimation des Halogenids bestimmt sind; *F* ist eine Schutzkammer und *b*, *c*, *d* und *e* sind Abschmelzkapillaren. Die Kammer *E* trägt noch das Zerschlagventil *f*, an das die in Abb. 2 wiedergegebene Apparatur an-

digkeit beim Chlorid bei 380°, beim Bromid bei 360°. Nach dem Abschmelzen der Kapillare *b* setzte man die Glasapparatur mittels des Schliffes *g* an die Hochvakuumpumpe an und sublimierte bei laufender Pumpe durch übergeschobene Röhrenöfen einen „Vorlauf“ in die Kammer *F*. Sodann wurden die Öfen so verschoben, daß *D* frei lag, und die Substanz von *C* nach *D* sublimiert. Die Kammer *C*, in der ein Nachlauf belassen wurde, entfernte man durch Abschmelzen. Diese Operation wurde wiederholt und nun bei *d* und *e* abgeschmolzen. Es blieb jetzt von der ganzen Glasapparatur nur die Kammer *E*, auf beiden Seiten zugeschmolzen und vollkommen evakuiert, übrig. Zur Sublimation im Hochvakuum war beim Berylliumchlorid eine Temperatur von 330°, beim Berylliumbromid von 310° nötig. Der gesamte eben beschriebene Arbeitsgang mußte jeweils an zwei Tagen und einer



Abb. 1. Anordnung zur Darstellung von atomgewichtsreinem Berylliumchlorid bzw. Berylliumbromid.

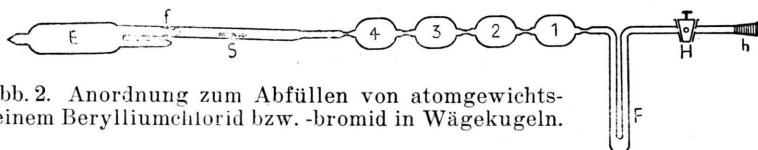


Abb. 2. Anordnung zum Abfüllen von atomgewichtsreinem Berylliumchlorid bzw. -bromid in Wägekugeln.

geschmolzen werden kann. Der Schliff *a*, der das Quarzrohr mit der Glasapparatur verbindet, wird nicht geschmiert, da er kein Vakuum auszuhalten braucht. Durch eine am Ende der Apparatur befindliche Waschflasche mit konz. Schwefelsäure wird stets ein Überdruck in der Apparatur erzeugt, der ein Eindringen von Luft verhindert.

Zur Darstellung der Halogenide wurde in das Quarzschißchen, das sich im Quarzrohr *B* befand, ein im Achatmörser hergestelltes inniges Gemisch von 3,5 g Berylliumoxyd und 2,5 g Zuckerkohle eingefüllt und der Teil *B* unter Durchleiten von reinem Stickstoff bei kräftiger Gelbglut ausgetrocknet, da die Kohle hartnäckig erhebliche Wassermengen adsorbiert. Dann wurde ein kürzerer Röhrenofen über *B* geschoben und der Stickstoff durch Chlor verdrängt bzw. durch entsprechende Stellung der Hähne mit Brom gesättigt. Bei der Darstellung von Berylliumchlorid ist eine Temperatur von ca. 700° erforderlich, damit die Reaktion zwischen Chlor und dem Oxyd-Kohle-Gemisch mit genügender Geschwindigkeit verläuft, bei Berylliumbromid sind etwa 1200° nötig. Das entstehende Sublimat sammelte sich im hinteren Teil von *B*, und durch allmähliches Verschieben des elektrischen Ofens füllte sich das Quarzrohr im Laufe mehrerer Stunden mit prachtvollen weißen, ineinander verfilzten Kristallen. Nach beendigter Reaktion wurde wieder reiner Stickstoff eingeleitet, bei *a* die Glasapparatur angesetzt und durch Verschieben des Röhrenofens das Halogenid in die Kammer *C* sublimiert unter Zurücklassung eines „Nachlaufs“ in *B*. Die Sublimation erfolgte mit genügender Geschwin-

dazwischenliegenden Nacht ohne Unterbrechung durchgeführt werden.

Wie in Abb. 2 dargestellt, wurde nun bei *f* ein etwa 10 cm langes Glasrohr angesetzt, der Glashammer *S* eingeschoben und schließlich das 4-Kugelrohr angeschmolzen. Es bestand aus einem Strang von miteinander durch Abschmelzkapillaren verbundenen, zeppelinförmigen, dünnwandig aufgeblasenen Gefäßen von 20 mm Durchmesser und 30 mm Länge. Über die Falle *F*, den Hahn *H* und Schliff *h* stand die Apparatur mit der Hochvakuumpumpe in Verbindung. Nach dem Auspumpen unter Ausheizen mit Röhrenöfen schloß man den Hahn *H*, löste die Apparatur bei *h* von der Pumpe, zertrümmerte durch plötzliches Neigen mittels *S* das Zerschlagventil *f* und setzte bei *h* von neuem an die Pumpe an. Jetzt wurde die Falle *F* mit flüssiger Luft gekühlt, um zu verhindern, daß Hahnfettämpfe zu der Substanz in die Kugeln gelangten, nach Erreichung des Hochvakuum der Hahn *H* wieder geöffnet und die ganze Apparatur in einen langen Röhrenofen geschoben, so daß nur die vorderste Kugel 1 herausragte. Der Ofen wurde einerseits mit einem Asbestpfropf verschlossen, auf der anderen Seite mit einer Asbestblende gedichtet, die mit einer Öffnung für die Kugel versehen war. Im Lauf von 4 Std. war eine genügende Menge von Halogenid in die Kugel sublimiert und der Ofen wurde so weit verschoben, daß die Kugel 2 frei lag. Diese Sublimationen mußten stets bei laufender Pumpe durchgeführt werden, da es sich als unmöglich erwiesen hatte, das Berylliumchlorid in der evakuierten und dann zugeschmolzenen Apparatur zu sublimieren, wie wir es früher bei

anderen Substanzen gemacht hatten. Beim Erhitzen der verschlossenen Apparatur lösen sich kleine Gasmengen von der Glaswandung ab und verschlechtern das Vakuum etwas. Dadurch ist eine etwas höhere Sublimationstemperatur nötig. Das Berylliumchlorid reagiert dann spurenweise mit dem Glas unter Bildung von  $\text{BeO}$  und  $\text{SiCl}_4$ . Dieses erhöht den Gasdruck im Innern der Apparatur wieder, man muß noch höher erhitzen usw. Schließlich kommt die Sublimation ganz zum Stillstand und in der vordersten Kugel sammelt sich flüssiges Siliciumtetrachlorid.

Nachdem die Kugeln gleichmäßig gefüllt waren, wurde zunächst durch Abschmelzen der Kapillare hinter Kugel 4 die Kammer E entfernt, die Kapillaren durch vorsichtiges Fächeln mit einer Mikroflamme von Substanzspuren befreit und die Kugeln dann nacheinander abgenommen. In der Kammer E hinterblieb nach Beendigung der Sublimation ein kaum sichtbarer, unwägbarer Rückstand, trotzdem stets etwa 10 g Berylliumchlorid bzw. etwa 25 g Berylliumbromid dieser langsam verlaufenden Operation unterworfen wurden. Das im Hochvakuum sublimierte Berylliumchlorid stellt eine rein weiße, pulvrige, mikrokristalline Substanz dar, während das Berylliumbromid im Hochvakuum sich in schönen, mehrere Zentimeter langen, weißen, seidigen Nadeln absetzt.

#### Wägung, Auflösung und Analyse der Berylliumhalogenide

Die Kugeln mit den Proben von Berylliumchlorid bzw. -bromid wurden in der üblichen Weise gereinigt, zunächst zur Bestimmung des Auftriebs unter Wasser gewogen, dann getrocknet und ihr Gewicht in Luft bestimmt. Die Temperatur des Wassers und der Luft, der Barometerstand und die Luftfeuchtigkeit wurden notiert und bei der Berechnung des Auftriebs der Kugel in Luft berücksichtigt. In einen starkwandigen, mit präzis eingeschliffenem Stopfen versehenen Erlenmeyer von 1 l Inhalt wurden etwa 200 ccm heißes Wasser eingefüllt, die Kugel hineingegeben und der verschlossene Kolben mit Kältemischung so lange gekühlt, bis ein Teil des Wassers als Eis austrocknete. Dadurch wurde erreicht, daß im Innern des Kolbens ein beträchtlicher Unterdruck herrschte, der verhinderte, daß beim jetzt folgenden Zerschlagen der Kugel durch ruckartiges Schütteln der Stopfen durch die heftige Reaktion gelüftet wurde. Unter Aufzischen löste sich die Substanz sofort unter Bildung von Halogenwasserstoffnebeln, die von dem kalten Wasser in wenigen Minuten absorbiert wurden. Nach 2 Stdn. wurde der Kolben geöffnet, der Stopfen sorgfältig abgespült und die Lösung durch einen Platin-Neubauertiegel filtriert, in welchem die Glasscherben quantitativ gesammelt und gut ausgewaschen wurden. Der Tiegel mit den Scherben wurde bei 300° getrocknet und dann gewogen.

Die Wägungen erfolgten mittels einer auf  $1/100$  mg empfindlichen Waage von Kaiser und Sievers in Hamburg mit Projektionsablesung. Die Gewichte waren nach Richards geeicht und die Wägungen wurden auf den luftleeren Raum bezogen. Zur Be-

rechnung der Vakuumkorrektur wurden folgende spezifische Gewichte in Rechnung gesetzt<sup>4</sup>:

Messinggewichte . . . . .	8,4
Silber . . . . .	10,49
Silberchlorid . . . . .	5,56
Silberbromid . . . . .	6,473

und folgende Vakuumkorrekturen berechnet:

Silber . . . . .	- 0,027 mg/g
Silberchlorid . . . . .	+ 0,067 mg/g
Silberbromid . . . . .	+ 0,041 mg/g

Die Analyse des Berylliumchlorids und -bromids erfolgte in der üblichen Weise durch Bestimmung der Verhältnisse  $\text{BeCl}_2 : 2\text{Ag} : 2\text{AgCl}$  und  $\text{BeBr}_2 : 2\text{Ag} : 2\text{AgBr}$  mit Hilfe des Nephelometers. Nach Beendigung der nephelometrischen Titration wurde ein Überschuß von Silberion zugefügt, um die Fällung des Chlor- bzw. Bromsilbers möglichst vollständig zu gestalten und dieses nach Filtration, Auswaschen und Trocknen in einem Platin-Neubauertiegel gewogen. Bei den Analysen des Chlorids wurde der Gehalt des Waschwassers an gelöstem Silberchlorid durch nephelometrischen Vergleich mit Standardlösungen bestimmt, bei den Bromidanalysen wurde ein konstanter Gehalt von 0,13 mg AgBr/Liter Waschlösigkeit angenommen.

Nachfolgend sind die Ergebnisse aller ausgeführten Analysen zusammengestellt. Bei den Chloridanalysen enthielt die Kugel Id zu wenig Substanz, so daß sie nicht analysiert werden konnte. Analyse Ic konnte nur titrimetrisch durchgeführt werden, da sie beim Filtern verunglückte. Beim Zerschlagen der Kugeln B1 und C2, die mit Berylliumbromid gefüllt waren, wurde der Stopfen des Erlenmeyers gelüftet. Kugel C4 enthielt zu wenig Substanz. Bei Probe B2 wurde durch Rechenfehler zuviel Silber eingewogen, sie wurde nur gravimetrisch zu Ende geführt. Die Kugeln D3 und D4 wurden aufbewahrt.

#### Atomgewicht des Berylliums

11 Bestimmungen des Verhältnisses  $\text{BeCl}_2 : 2\text{Ag}$  gaben als Mittelwert das Atomgewicht  $\text{Be} = 9,013$  mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von  $\pm 0,0007$ . Insgesamt verbrauchten 28,79704 g  $\text{BeCl}_2$  zur Fällung des Chlorions 77,73669 g Ag, woraus sich das Verhältnis  $\text{BeCl}_2 : 2\text{Ag} = 0,370443$  und damit das Atomgewicht  $\text{Be} = 9,013$  berechnet.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen . . . . . 1 : 3,2  
Maximale Abweichung der Einzelresultate 3,3 : 10 000  
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen 1,1 : 10 000  
Mittlerer Fehler des Mittelwerts . . . . . 0,4 : 10 000

Als Mittel von 10 Bestimmungen des Verhältnisses  $\text{BeCl}_2 : 2\text{AgCl}$  ergab sich das Atomgewicht  $\text{Be} = 9,013$  mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von  $\pm 0,0012$ . Es gaben insgesamt 26,25942 g  $\text{BeCl}_2$  bei der Fällung mit Silberion 94,18486 g  $\text{AgCl}$ . Daraus berechnet sich das Verhältnis  $\text{BeCl}_2 : 2\text{AgCl} = 0,278807$  und das Atomgewicht zu  $\text{Be} = 9,013$ .

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen . . . . . 1 : 3,2  
Maximale Abweichung der Einzelwerte . . 4,4 : 10 000  
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen . . 1,6 : 10 000  
Mittlerer Fehler des Mittelwerts . . . . . 0,6 : 10 000

Nr.	$\text{BeCl}_2$ i.V.	Ag i.V.	$\text{BeCl}_2 : 2\text{Ag}$	At.-Gew. von Be	AgCl i.V.	$\text{BeCl}_2 : 2\text{AgCl}$	At.-Gew. von Be
I a	2,88408	7,78546	0,370444	9,013	10,34428	0,278809	9,013
	2,54076	6,85874	0,370441	9,012	9,11319	0,278800	9,011
	2,53762	6,85032	0,370438	9,012	—	—	—
II a	3,80056	10,25930	0,370450	9,014	13,63112	0,278815	9,015
	2,90081	7,83068	0,370442	9,013	10,40441	0,278806	9,012
	2,99139	8,07517	0,370443	9,013	10,72931	0,278806	9,012
	1,17750	3,17854	0,370453	9,015	4,22339	0,278804	9,012
III a	1,72431	4,65472	0,370443	9,013	6,18478	0,278799	9,011
	2,67073	7,20949	0,370446	9,014	9,57924	0,278804	9,012
	3,14044	8,47762	0,370439	9,012	11,26372	0,278810	9,014
	2,42884	6,55665	0,370439	9,012	8,71142	0,278811	9,014
Mittel:				9,013	Mittel:		9,013

Tab. 1. Verhältnis  $\text{BeCl}_2 : 2\text{Ag} : 2\text{AgCl}$ .

Nr.	$\text{BeBr}_2$ i.V.	Ag i.V.	$\text{BeBr}_2 : 2\text{Ag}$	At.-Gew. von Be	AgBr i.V.	$\text{BeBr}_2 : 2\text{AgBr}$	At.-Gew. von Be
A 1	6,04443	7,72396	0,782556	9,012	13,44565	0,449545	9,014
A 2	5,06497	6,47233	0,782557	9,013	11,26685	0,449546	9,014
A 3	5,20475	6,65090	0,782563	9,014	11,57790	0,449542	9,012
A 4	6,76694	8,64730	0,782549	9,011	15,05288	0,449545	9,013
B 2	3,90179	—	—	—	8,67953	0,449539	9,011
B 3	5,85796	7,48563	0,782561	9,013	13,03109	0,449537	9,011
B 4	6,92159	8,84482	0,782559	9,013	15,39705	0,449540	9,012
C 1	6,88729	8,80098	0,782559	9,013	15,32047	0,449548	9,015
C 3	9,99740	12,77524	0,782561	9,013	22,23902	0,449543	9,013
D 1	6,27960	8,02453	0,782551	9,011	13,96881	0,449544	9,013
D 2	5,36425	6,85471	0,782564	9,014	11,93259	0,449546	9,014
Mittel:				9,013	Mittel:		9,013

Tab. 2.  $\text{BeBr}_2 : 2\text{Ag} : 2\text{AgBr}$ .

10 Messungen des Verhältnisses  $\text{BeBr}_2 : 2\text{Ag}$  ergaben als Mittel den Atomgewichtswert  $\text{Be} = 9,013$  mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von  $\pm 0,0007$ . Es verbrauchten insgesamt 64,38918 g  $\text{BeBr}_2$  zur Fällung des Bromions 82,28040 g Ag, woraus sich das Verhältnis 0,782558 und damit das Atomgewicht  $\text{Be} = 9,013$  berechnet.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen . . . . . 1 : 1,9  
Maximale Abweichung der Einzelwerte . . 3,3 : 10 000  
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen . 1,2 : 10 000  
Mittlerer Fehler des Mittelwerts . . . . . 0,4 : 10 000

Das Mittel von 11 Bestimmungen des Verhältnisses  $\text{BeBr}_2 : 2\text{AgBr}$  ergab den Atomgewichtswert  $\text{Be} = 9,013$  mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von  $\pm 0,0010$ . Insgesamt ergaben 68,29097 g  $\text{BeBr}_2$  bei der Fällung mit überschüssigem Silberion 151,91184 g AgBr, woraus sich das Verhältnis  $\text{BeBr}_2 : 2\text{AgBr} = 0,449543$  und damit das Atomgewicht  $\text{Be} = 9,013$  berechnet.

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen . . . . . 1 : 2,6  
Maximale Abweichung der Einzelwerte . . 4,4 : 10 000

Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen . 1,4 : 10 000  
Mittlerer Fehler des Mittelwerts . . . . . 0,4 : 10 000

Aus beiden Analysenserien ergibt sich derselbe Mittelwert für das Atomgewicht des Berylliums. Dabei wurden als Bezugsatomgewichte die Werte  $\text{Ag} = 107,880$ ,  $\text{Cl} = 35,457$  und  $\text{Br} = 79,916$  benutzt. Der neue Wert für Beryllium stimmt mit dem aus dem Massenspektrum abgeleiteten Wert  $\text{Be} = 9,0126$  hervorragend gut überein. Da wir zudem nach zwei verschiedenen Methoden ein übereinstimmendes Resultat bekommen haben, halten wir das Gesamtmittel aller von uns ausgeführten Analysen  $\text{Be} = 9,013$

für das wahrscheinlichste Atomgewicht des Berylliums, wobei der mittlere Fehler nur  $\pm 0,4$  Einheiten der dritten Dezimalen beträgt.

Die Durchführung dieser Untersuchung wurde uns durch die finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Bayer. Akademie der Wissenschaften ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen sei.