

## ÜBER DAS ATOMGEWICHT DES RADIUMS\*

Die Herstellung der reinen Radiumsalze und die Bestimmung des Atomgewichts des Radiums sind eine Arbeit, die viel Zeit und Mühe gefordert hat. Diese Arbeit ist sowohl auf dem Gebiete der Chemie als auch auf dem der Radioaktivität von grundlegender Bedeutung gewesen und wird es auch bleiben.

Durch diese Arbeit ist nämlich der vollständige Beweis für die Richtigkeit der Theorie erbracht worden, die P. Curie und Frau Curie seit Beginn ihrer Forschungen angenommen hatten, und nach welcher die Radioaktivität als eine Atomeigenschaft der Materie betrachtet wird, die infolgedessen einer Methode der chemischen Analyse als Grundlage dienen kann. Diese Methode ist imstande, die Isolierung von Materien zu ermöglichen, deren Verdünnungszustand derartig ist, dass ihnen gegenüber die Wirkung der sonstigen bekannten analytischen Methoden versagt. Um diese Theorie über allen Zweifel zu erheben, musste man notwendig dahin gelangen, nach der erwähnten Methode mindestens ein neues Element zu isolieren, sein Atomgewicht zu bestimmen, und ihm somit eine endgültige Stellung in der Reihe der einfachen Körper anzuweisen. Diese Arbeit ist für das Radium, und zwar bisher noch für kein anderes Element, ausgeführt worden, obschon die neue Untersuchungsmethode von P. Curie und Frau Curie nach ihnen von zahlreichen Gelehrten angewandt und zur Kennzeichnung einer gewissen Anzahl neuer Elemente benutzt worden ist.

So ist dank den Arbeiten über das Radium die Auffassung, dass die Radioaktivität im wesentlichen eine Atomeigenschaft sei, auf eine durchaus feste Grundlage gestellt worden. Diese Grundlage ist unmittelbar für die Entwicklung der Theorien der Radioaktivität nutzbar gemacht worden. Die Theorie vom Zerfall der radioaktiven Elemente (Desintegrationstheorie), in der Gestalt, die ihr Rutherford und Soddy gegeben haben, hat die ursprüngliche Theorie zum Ausgangspunkt, die zur Entdeckung der neuen radioaktiven Substanzen geführt hat. Die Zerfallstheorie nimmt nämlich an, dass die

---

\* [Frau Curie, *Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik*, 6, 38 (1909) — Red.].

Radioaktivität an das Atom gebunden ist, und dass demgemäss die Erscheinungen, die das Auftreten oder die Vernichtung einer bestimmten Art der Radioaktivität erkennen lassen, einer Bildung oder einer Vernichtung der Atome entsprechen, denen diese Radioaktivität eigen ist.

Es ist wenig wahrscheinlich, dass der Wert, den man heute dem Atomgewicht des Radiums zuschreibt, noch eine merkliche Änderung erfahren könnte. Es erscheint daher zweckmässig, die über diesen Gegenstand angestellten Versuche im einzelnen mitzuteilen. Aus ihnen kann man sich auch ein Urteil darüber bilden, welches Mass von Zuverlässigkeit der schliesslich erhaltene Zahlenwert für sich in Anspruch nehmen darf.

Im Verlaufe meiner Arbeiten zur Konzentration des Radiums habe ich zu wiederholten Malen das Atomgewicht des in Proben radiumhaltigen Baryumchlorids enthaltenen Metalls bestimmt<sup>1</sup>. So oft ich im Verfolg einer neuen Behandlung einen neuen Vorrat radiumhaltigen Baryumchlorids zu verarbeiten hatte, habe ich die Fraktionierung soweit wie möglich getrieben, bis ich 0,1 g bis 0,5 g Materie erhielt, die fast die gesamte Radioaktivität des Gemisches enthielt. Von dieser kleinen Menge Materie nahm ich einige Milligramm des Chlorids ab, die für die spektralanalytische Untersuchung bestimmt waren. Mit der übrigbleibenden Menge des Produkts führte ich eine Atomgewichtsbestimmung aus.

Ich habe mich des klassischen Verfahrens bedient. Dieses besteht darin, die in einer bekannten Gewichtsmenge des wasserfreien Chlorids enthaltene Chlormenge in Form von Silberchlorid zu bestimmen. Zur Kontrolle bestimmte ich nach demselben Verfahren, unter denselben Bedingungen und an derselben Menge Materie von anfänglich 0,5 g, später nur 0,1 g, das Atomgewicht des Baryums. Die gefundenen Zahlenwerte lagen stets zwischen 137 und 138. Ich ersah daraus, dass dieses Verfahren, selbst bei so geringen Mengen des Materials, befriedigende Ergebnisse liefert.

Die beiden ersten Bestimmungen wurden an Chloriden ausgeführt von denen das eine 230 mal, das andere 600 mal so aktiv war wie Uranium. Diese beiden Versuche ergaben innerhalb der Versuchsfehlergrenzen denselben Wert wie die an reinem Baryumchlorid ausgeführten. Der nächstfolgende Versuch wurde an einem Chlorid vorgenommen, das eine etwa 3500 mal so grosse Aktivität besass wie Uranium; dieser Versuch liess zum ersten Male einen geringen, aber sicheren Unterschied erkennen; ich fand nämlich für das mittlere Atomgewicht des in diesem Chlorid enthaltenen Metalls die Zahl 140, ein Zeichen dafür, dass das Atomgewicht des Radiums höher sein muss als das des Baryums. Ich verwandte dann immer stärker aktive Produkte, die das Radiumspektrum mit zunehmender Intensität zeigten, und stellte fest, dass die gefundenen Zahlenwerte gleichfalls grösser wurden. Beispielsweise ent-

<sup>1</sup> Mme Curie, C. R. 1899, 1900, 1902, 1907 [siehe S. 80, 93, 137, 336 — Red.].



spricht das Atomgewicht 146 einem Chlorid, in dessen Spektrum das Baryum bei weitem vorherrscht, während das Atomgewicht 174 einem Chlorid entspricht, in dessen Spektrum Baryum und Radium eine vergleichbare Rolle zu spielen scheinen. Man erhält schliesslich ein Atomgewicht von mehr als 220, wenn das Baryumspektrum gegenüber dem Radiumspektrum wenig stark ist.

Unter den von mir angestellten Versuchen sind besonders drei Reihen für die Kenntnis des Atomgewichts des Radiums beachtenswert.

Im Jahre 1902 erhielt ich im Verfolge eines Reinigungsverfahrens, das, wie üblich, in einer fraktionierten Kristallisation des radiumhaltigen Baryumchlorids in mit Salzsäure versetztem Wasser bestand, 0<sup>g</sup>,12 eines nahezu reinen Radiumchlorids. Das Spektrum dieses Salzes zeigte noch die drei Hauptlinien des Baryums in merklicher Intensität, doch war in Anbetracht der Empfindlichkeit, mit der Baryum spektralanalytisch reagiert, anzunehmen, dass dieser Körper nur in sehr geringer Menge zugegen war. Ich führte an diesem Chlorid vier Bestimmungen aus; diese ergaben für das Atomgewicht die Zahlenwerte:

220,9

223,2

223,0

223,3.

Ich nahm eine nochmalige Reinigung eben dieses Chlorids vor, und es gelang mir mit vieler Mühe, ein noch weit reineres Material zu erhalten, in dessen Spektrum die beiden stärksten Baryumlinien ganz schwach auftraten. Dieses Chlorid konnte nur Spuren von Baryum enthalten, die nicht imstande waren, das Atomgewicht merklich zu beeinflussen. Mit diesem sehr reinen Radiumchlorid, von dem ich nur 0,09 g besass, habe ich drei Bestimmungen ausgeführt. Ich erhielt folgende Ergebnisse:

Gewichtsmenge des wasserfreien Radiumchlorids in Gramm	Atomgewicht
0,0919	225,5
0,08935	226,0
0,0884	224,2

Das Mittel aus diesen Werten beträgt 225,2, und angesichts der Genauigkeit der Messungen glaubte ich diese Zahl als bis auf eine Einheit sicher ansehen zu können.

Die bei diesen Versuchen verwendete Menge Radiumchlorid war sehr gering, und es erschien wünschenswert, eine neue Reihe von Bestimmungen an einer grösseren Menge reinen Salzes auszuführen. Diese Arbeit konnte ich im Jahre 1907 unternehmen, als ich 0,4 g sorgfältig gereinigtes Radiumchlorid zur Verfügung hatte. Die Reinigung hatte ich folgendermassen bewerkstelligt.

Das Chlorid, dessen Anfangsgewicht 0,55 g betrug, wurde in mit Salzsäure versetztem Wasser gelöst. Die Lösung wurde im Wasserbade eingedampft; dabei bildeten sich schöne nadelförmige Kristalle. Die Kristallisation wurde so weit getrieben, bis fast alles Salz abgeschieden war; dann liess ich das Präparat abkühlen und goss die nur noch sehr wenig Salz (ein bis zwei Milligramm in mehreren Kubikzentimetern der Mutterlösung) enthaltende Flüssigkeit ab. Ich habe eine grosse Anzahl solcher Operationen ausgeführt und immer die ausgeschiedenen Mengen zusammengetan. Das Salz wurde auf diese Weise in zwei Teile geteilt, einen Anfangsteil und einen Endteil.

Der Fortschritt der Fraktionierung wurde durch photographische Aufnahmen des Funkenspektrums kontrolliert. Besonders bequem ist es, den Wert der Baryumlinie 455,42  $\mu\mu$  und der Radiumlinie 453,33 zu vergleichen. Diese beiden Linien liegen ganz nahe beieinander und sind sehr scharf. Die Linie 455,42  $\mu\mu$  ist die stärkste im Baryumspektrum; die Linie 453,33  $\mu\mu$  stellt eine Linie mittlerer Intensität im Radiumspektrum dar.

Nach einer gewissen Anzahl von Operationen schien die Grenze der Leistungsfähigkeit des Verfahrens erreicht zu sein, und die bereits schwach gewordene Baryumlinie 455,42  $\mu\mu$  nahm nicht mehr an Stärke ab. Ich habe dann nochmals das Verfahren der Ausfällung mit Alkohol angewandt, dessen ich mich schon früher bedient hatte. Der Alkohol wird der sehr konzentrierten wässrigen Lösung unter beständigem Rühren tropfenweise zugesetzt, und zwar so lange, bis das Salz vollständig ausgeschieden ist. Dann wird die Flüssigkeit abgegossen und dem Endteil zugesetzt. Es ist mir gelungen, durch eine gewisse Zahl von Wiederholungen dieser Operation eine merkliche Verbesserung zu erhalten. Die Linie 455,42  $\mu\mu$  ist ganz schwach geworden, aber doch nicht ganz verschwunden. Dagegen war diese Linie im Endteil deutlich stärker als die Radiumlinie 453,33  $\mu\mu$ . Die Reinigung wurde dann abgebrochen, und wir werden weiterhin sehen, dass die Reinheit des Salzes sehr gross war.

Bei drei aufeinanderfolgenden Versuchen an diesem Chlorid erhielt ich die nachstehenden Zahlenwerte.

Menge des wasserfreien Radiumchlorids in Gramm	Menge des Silberchlorids in Gramm	Atomgewicht des Radiums
0,4052	0,3906—0,00006	226,62
0,4020	0,3879—0,00006	226,31
0,39335	0,3795—0,00006	226,42

Das Gewicht der Asche des Filters, das zur Aufnahme des Silberchlorids gedient hatte, betrug 0,00006 g.

Diese drei Versuche stimmen untereinander sehr gut überein und ergeben für das Atomgewicht des Radiums den Mittelwert:

$$Ra = 226,45.$$



Bei der Berechnung ist angenommen worden, dass Radium ein zweiwertiges Element ist, dessen Chlorid der Formel  $RaCl_2$  entspricht, und dass die Atomgewichte des Silbers und des Chlors

$$Ag = 107,93 \text{ bzw. } Cl = 35,45$$

sind.

Ich lasse nunmehr einige Bemerkungen über die Herstellung des reinen Radiumchlorids folgen.

Das Salz, das ich dem letzten Reinigungsverfahren unterworfen habe, wog 0g,55. Aus dem Aussehen des Spektrums konnte man schliessen, dass dieses Salz einem Atomgewicht von ungefähr 223 entsprechen würde; es enthielt also nur sehr wenig Baryum. Die Herstellung dieses Salzes hat viel Arbeit erfordert. Man erhält es bekanntlich durch eine Reihe fraktionierter Kristallisationen aus dem radiumhaltigen Baryumchlorid, wie es aus dem Mineral kommt. Diese Kristallisationen erfolgen zunächst in Wasser, später, bei konzentrierteren Produkten, in Wasser mit Salzsäurezusatz. Die Anzahl der Kristallisationen, die man vornehmen muss, um ein reines Salz zu erhalten, ist sehr gross. Man muss deshalb einen geregelten Gang einschlagen, wie ich in meiner Dissertation klargelegt habe.

Beispielsweise lässt sich angeben, dass *Thorp*, um aus 413 g radiumhaltigen Baryumchlorids von der 560fachen Aktivität des Uraniums das Radiumchlorid zu gewinnen, auf ungefähr 9400 Kristallisationen gekommen ist. Und dabei war das Salz, das zum Ausgangspunkt gedient hatte, bereits viel reicher an Radium als das, welches man unmittelbar aus dem Mineral erhält. Dieses Salz war in einer Fabrik aus dem rohen Salze mittels fortgesetzter fraktionierter Kristallisation gewonnen worden.

Offenbar kann man, wenn man es nicht darauf anlegt, ein sehr reines Salz zu erhalten, viel weniger Kristallisationen ausführen, denn die letzten Spuren von Baryum lassen sich am schwersten entfernen. Man kann auch schneller zu einem sehr radiumreichen Salze gelangen, wenn man nach dem Vorgange *Giesels* die fraktionierte Kristallisation der Chloride durch die der Bromide ersetzt. Der Vorteil macht sich indessen nur bei den wenig aktiven Produkten bemerkbar. Bei sehr stark radiumhaltigen Salzen ist die Behandlung des Bromids schwieriger und weniger wirksam als die des Chlorids, weil das Bromid viel löslicher ist, und weil es überdies viel weniger beständig ist und sich sehr schnell verändert. Jedenfalls lässt sich das reine Salz nur auf Kosten beträchtlicher Arbeit erreichen, wenn die Extrahierung einigermaßen vollständig erfolgen soll.

Es ist zu bemerken, dass die in dem radiumhaltigen Salze etwa vorhandenen Spuren von Blei sich bei der Fraktionierung mit dem Radium zusammen ansammeln. Wenn das Radiumsalz nahezu rein ist, muss man das Blei durch Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoff ausscheiden. Alle



sonstigen möglicherweise vorhandenen Verunreinigungen werden durch das Fraktionierungsverfahren selbst ausgeschieden.

Während des Reinigungsverfahrens des Radiumsalzes zeigten sich gewisse Schwierigkeiten. Wenn man in einem Porzellantiegel oder in einem Glase eine klare Lösung des Radiumsalzes eindampft, so ist das trockene Salz im allgemeinen nicht vollkommen in destilliertem Wasser löslich, sondern hinterlässt einen geringen Rückstand, der hauptsächlich aus Sulfat besteht. Das Radiumsulfat ist äusserst schwer löslich; destilliertes Wasser und käufliche reine Säuren enthalten genügende Spuren Schwefelsäure, um das Radium zu fällen. Deshalb habe ich sämtliche Reagenzien besonders bereitet. Das Wasser wurde in einem Platinapparat destilliert und in einer Platinflasche aufbewahrt. Dieses Wasser diente zur Bereitung der Salzsäure, die ebenfalls in einer Platinflasche aufbewahrt wurde. Der Alkohol wurde gleichfalls frisch destilliert. Die Verwendung dieser reinen Reagenzien hat den Erfolg gehabt, die Bildung der unlöslichen Rückstände sehr einzuschränken: immerhin erhielt ich noch geringe Rückstände, die ich nur darauf zurückführen konnte, dass die Gefässe angegriffen wurden. Man kann keine Platingefässe verwenden, da solche sehr schnell angegriffen werden. Man kann indessen bei schnellem Arbeiten vermeiden, dass Glas- oder Porzellangefässe angegriffen werden. Wenn man nach dem Filtrieren eine klare Lösung von Radiumchlorid, die Salzsäure enthält, im Wasserbade zur Trockne eindampft, die abgeschiedenen Kristalle sammelt und in einem Trockenofen bei  $150^{\circ}\text{C}$  trocknet, so lösen diese Kristalle sich in reinem Wasser ohne Rückstand auf und können demnach zur Bestimmung des Atomgewichts benutzt werden.

\* \* \*

Eine Bestimmung des Atomgewichts verläuft folgendermassen.

Das frisch aus einer klaren Lösung auskristallisierte Radiumchlorid wird im Wasserbade getrocknet und in einen zuvor gewogenen Platintiegel getan. Der Tiegel wird in den Ofen gebracht und eine halbe Stunde lang auf  $150^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Das Salz verliert dabei sein Kristallwasser vollständig und erreicht ein konstantes Gewicht. Dieses wird dadurch bestimmt, dass man den Tiegel in einem Trockenapparat mit Phosphorsäureanhydrid abkühlen lässt und ihn möglichst schnell wägt, um die Absorption von Wasserdampf während der Wägung zu vermeiden. Ich habe festgestellt, dass das Gewicht des Salzes sich bei erneuter Erwärmung auf  $150^{\circ}\text{C}$  und selbst auf  $200^{\circ}\text{C}$  nicht ändert. Das Kristallwasser wird übrigens bei der zur Verwendung kommenden Gewichtsmenge bereits durch halbstündige Erwärmung auf  $120^{\circ}\text{C}$  bis  $130^{\circ}\text{C}$  ausgetrieben. Das Salz befindet sich also in einem vollkommen bestimmten Zustande, und es wird angenommen, dass es der Formel  $\text{RaCl}_2$  entspricht.

Nach der Wägung wird das Salz in einem Reagenzglase in Wasser gelöst und der Lösung in heissem Zustand eine gleichfalls heisse Lösung von



Silbernitrat zugesetzt, das durch Kristallisation gereinigt ist; die Lösung enthält sehr wenig reine Salpetersäure. Die Menge Silbernitrat wird zuvor berechnet; sie wird in geringem Überschuss angewendet. Das Silberchlorid sammelt sich durch Rühren und mässige Erwärmung. Wenn die Lösung klar geworden ist, wird das Silberchlorid durch Filtrieren gesammelt und mit warmem Wasser mit ganz geringem Salpetersäurezusatz gewaschen. Dann wird der Niederschlag getrocknet und vom Filter abgenommen. Das Filter wird im Tiegel verbrannt; die Asche wird zunächst mit einem Tropfen Salpetersäure, dann mit einem Tropfen Salzsäure eingedampft. Der Rückstand im Tiegel muss gegenüber dem gesamten Niederschlag sehr wenig ausmachen. Dieser wird dann gleichfalls in den Tiegel getan und zum Schmelzen erhitzt, jedoch nicht stärker, als nötig ist, um das Schmelzen zu erreichen. Dann lässt man den Tiegel im Trockenapparat kühl werden und wägt ihn.

Das Silberchlorid ist leichter zu wägen als das Radiumchlorid. Ersteres absorbiert nicht merklich Wasser, während letzteres es selbst dann absorbiert, wenn der Wagekasten getrocknet wird. Deshalb ist rasches Wägen eine wesentliche Bedingung für die Gewährleistung der Genauigkeit beim Wägen des Radiumchlorids. Die von mir benutzte Wage war eine aperiodische Wage nach Curie, bei der die Gewichte unter einem Dezigramm direkt mit dem Mikroskop abgelesen werden. Diese Wage ist auf ein Zwanzigstel Milligramm genau und stellt sich ungefähr 10 Sekunden nach Lösung der Arretierung auf ihre Gleichgewichtslage ein. Man kann also bequem jede Gewichtsänderung verfolgen. Wenn die Wägung des Radiumsalzes nicht gleich gelingt, so kann man sie erst nach erneutem Aufenthalte des Salzes im Trockenofen wiederholen.

Nach jeder Bestimmung wurde der Lösung der Nitrats der beiden Metalle (Radium und Silber) Salzsäure zugesetzt. Das Silberchlorid wurde durch Filtrieren und die Salpetersäure durch wiederholte Kristallisation in Gegenwart überschüssiger Salzsäure beseitigt. Solange noch Salpetersäure zugegen ist, beobachtet man eine Rotfärbung der gebildeten Kristalle.

Das zur Bestimmung dienende Silberchlorid ist stets radioaktiv und leuchtend, es führt indessen keine durch die Wage nachweisbare Menge Radium mit sich.

Vergleicht man die Zahlenwerte miteinander, die ich im Jahre 1902 und im Jahre 1907 für das Atomgewicht des Radiums erhalten habe, so stellt man fest, dass die Abweichung zwischen den beiden Mittelwerten kaum mehr als eine Einheit beträgt. Dieser Unterschied ist gering und lässt sich, wie ich festgestellt habe, nicht aus der grösseren Reinheit des von mir bei den Versuchen vom Jahre 1907 benutzten Salzes erklären. Man kann zunächst die in beiden Fällen erhaltenen Spektren vergleichen: die Baryumlinie  $455,42 \mu\mu$  ist immer sehr schwach gegenüber der Radiumlinie  $453,33$ ; immerhin lässt sich ein geringer Unterschied in der Reinheit zugunsten des später hergestellten Salzes



feststellen. Ich habe mich durch einen direkten Versuch davon überzeugt, dass dieser Unterschied nicht ausreicht, um eine Abweichung des Atomgewichts von einer Einheit zu verursachen. Ich habe zu diesem Zwecke aus einigen Milligrammen des Radiumchlorids von 1907 eine Lösung hergestellt und diese mit einer geringen Menge einer titrierten Baryumchloridlösung versetzt. Das Mengenverhältnis des Baryumchlorids in dem Gemisch der beiden Salze betrug 0,61 : 100. Im Spektrum dieses Salzes bemerkt man eine starke Intensitätszunahme der Baryumlinien. Die Linie 455,42  $\mu\mu$  ist hier fast ebenso stark wie die Radiumlinie 453,33  $\mu\mu$ , und andere Baryumlinien, besonders die Linien 389,28  $\mu\mu$  und 413,08  $\mu\mu$  sind deutlich sichtbar. Dabei ist die nach dem Zusatz der bekannten Menge Baryumchlorid berechnete Änderung des Atomgewichts kleiner als eine Einheit (0,7 Einheiten). Es liegt also auf der Hand, dass der Unterschied zwischen dem im Jahre 1902 und dem im Jahre 1907 gefundenen Zahlenwerte nur auf erhöhte Genauigkeit der Versuche zurückzuführen ist. Die drei Versuche vom Jahre 1907 stimmen nämlich viel besser untereinander überein als die drei Versuche vom Jahre 1902. Das kommt in erster Linie daher, dass ich 4 Dezigramm Radiumsalz habe verwenden können, während ich früher nur mit 9 Zentigramm gearbeitet hatte, in zweiter Linie daher, dass alle Reagenzien besonders kontrolliert und gereinigt worden waren. Bei den früheren Versuchen war die Radiumchloridlösung im allgemeinen nicht vollkommen klar.

Der Versuch mit dem Baryumzusatz beweist gleichzeitig, dass die spektralanalytische Reaktion auf Baryum in Gegenwart von Radium sehr empfindlich ist, und dass das für die Bestimmung benutzte Radiumchlorid, in dessen Spektrum die stärkste Baryumlinie 455,42  $\mu\mu$  sehr schwach ist, als äusserst rein angesehen werden muss. Ich glaube, dass dieses Chlorid sicherlich weniger als 0,06 v. H. Baryumchlorid enthält, und dass infolgedessen das Atomgewicht des Radiums von dieser Fehlerquelle nur um weniger als eine Zehntel Einheit beeinflusst sein kann.

\* \* \*

Meine ganze Arbeit führt also zu dem Schlusse, dass dem Radium ein Atomgewicht von 226,45 zuzuschreiben ist, wenn man von der oben erwähnten Grundlage ausgeht. Angesichts der Übereinstimmung der Messungsergebnisse sowie der angestellten Kontrollversuche glaube ich, dass man diesen Wert als bis auf 0,5 Einheiten genau ansehen kann. Es ist sehr bemerkenswert, dass wir über eine recht vollkommene Methode verfügen, die uns gestattet, mit einer so geringen Menge des Materials ein so hohes Atomgewicht mit solchem Masse von Genauigkeit zu bestimmen. Das Material ist übrigens zu kostbar, als dass man die Gefahr laufen dürfte, durch häufige Wiederholung der zur Bestimmung des Atomgewichts erforderlichen Operationen etwas davon zu verlieren.

\* \* \*



Herr Thorpe<sup>1</sup> hat mit 0,06 bis 0,08 g Radiumchlorid eine Reihe von Messungen zum Zwecke der Bestimmung des Atomgewichts des Radiums angestellt. Das Salz hatte Herr Thorpe nach meinem Verfahren hergestellt, und auch das Verfahren bei der Messung war dasselbe. Da jedoch die Menge des Materials sehr gering war, so hat Herr Thorpe es vorgezogen, das Umfüllen zu vermeiden, und hat den Versuch so angeordnet, dass er alle Operationen in einem einzigen und immer demselben Glasgefäße mit eingeschliffenem Hahn vornahm. In diesem Gefäße wurde das Radiumsalz getrocknet und gewogen; es wurde dann wieder darin gelöst, die Lösung wurde durch Silbernitrat ausgefällt, das gewonnene Silberchlorid durch Dekantieren gewaschen, getrocknet und gewogen, ohne dabei umgefüllt zu werden.

Die Reinheit des Salzes wurde durch Prüfung des Funkenspektrums kontrolliert, und zum Vergleich dienten drei Linien, die merklich dieselbe Intensität haben, nämlich die Baryumlinie 553,62  $\mu\mu$  und die Radiumlinien 581,38  $\mu\mu$  und 556,08  $\mu\mu$ . Die Baryumlinie 553,62  $\mu\mu$  war immer schwach sichtbar, jedoch war sie schwächer als bei Verwendung einer äusserst verdünnten Lösung von Baryumchlorid.

Die Reagenzien waren in Platinapparaten sorgfältig gereinigt. Die Kristallisationen wurden anfänglich in Porzellangefässen, später in Gefässen aus Jenenser Glas, dann in Gefässen aus Bergkristall vorgenommen: die letztgenannten Gefässe färbten sich dunkel purpurrot.

Die bei drei aufeinanderfolgenden Versuchen erhaltenen Zahlenwerte sind:

226,8

225,7

227,7:

dabei sind die Werte

 $Ag = 107,93$ 
 $Cl = 35,45$ 

zugrunde gelegt. Der Mittelwert aus diesen drei Versuchen ist 226,7. Dieser Mittelwert unterscheidet sich nur um 0,25 Einheiten von dem Werte 226,45, der sich aus meinen Messungen ergibt. Diese Übereinstimmung zwischen den Werten, die verschiedene Forscher an einem Salze erhalten haben, das sie, unabhängig voneinander, die eine in Frankreich, der andere in England, hergestellt hatten, ist sehr bemerkenswert und bietet eine ernste Gewähr für die Richtigkeit des für das Atomgewicht des Radiums gefundenen Zahlenwertes. Es erscheint übrigens als natürlich, für dieses Atomgewicht den von mir gegebenen Wert 226,45 anzunehmen, weil sich meine Versuche auf eine fünffach grössere Menge reinen Salzes beziehen, als sie Herrn Thorpe zu Gebote stand, und weil sie untereinander eine sehr enge Übereinstimmung aufweisen.

\* \* \*

<sup>1</sup> Thorpe, *Proc. Roy. Soc.*, 1908.

Der Wert für das Atomgewicht des Radiums, den ich im Jahre 1902 veröffentlicht habe, wurde damals von den Herren Runge und Precht<sup>1</sup> angegriffen. Die genannten Gelehrten betrachteten gewisse Regelmässigkeiten in den Spektren der Elemente einer und derselben Familie. Die Linien, aus denen sich ein Spektrum zusammensetzt, sind nicht willkürlich verteilt. Gewisse dieser Linien bilden sogenannte Serien; diese Serien haben die Eigenschaft, dass die Schwingungszahl  $N$  der einzelnen Linie als Funktion ihrer Ordnungszahl  $n$  durch eine Formel ausgedrückt wird die im allgemeinen 3 Parameter enthält, durch deren Zahlenwerte die Serie charakterisiert wird. Die Deutung der Versuchsergebnisse lässt einen gewissen Spielraum, so dass die Formeln, welche die Serien darstellen, nicht bei allen Beobachtern dieselbe Gestalt haben. Ein Spektrum enthält im allgemeinen mehrere Serien und ausserdem nicht zusammengehörige Linien. Gewisse Serien bilden Gruppen; wenn sich eine Gruppe aus zwei Serien zusammensetzt, so bilden die einander entsprechenden Linien der beiden Serien ein Duplett; wenn sich die Gruppe aus drei Serien zusammensetzt, so bilden diese Linien ein Triplet. Der Unterschied zwischen den Schwingungszahlen der Linien eines Dupletts oder eines Triplets ist für alle Dupletts oder Triplets gewisser sogenannter sekundärer Gruppen eine Konstante. Diese Differenz  $v$  ist nach Runge und Precht für die Elemente einer und derselben Familie eine Funktion des Atomgewichts  $p$ . Man beobachtet in manchen Fällen, wenn man die Werte von  $\log v$  als Abszissen und die Werte von  $\log p$  als Ordinaten aufträgt, dass die Punkte für die Elemente einer und derselben Familie auf einer Geraden liegen. Runge und Precht schliessen daraus, dass umgekehrt die Kenntnis von  $v$  gestattet,  $p$  zu finden, wenn man die für die Familie charakteristische Gerade kennt. Wendet man dieses Verfahren auf die Familie der Erdalkalimetalle *Mg. Ca. Sr. Ba. Ra* an, in der das Radium den letzten Platz einnimmt, so findet man für das Radium durch Extrapolation ein Atomgewicht von 258. Dieser Wert ist bedeutend höher als der Wert 225, den ich im Jahre 1902 durch direkte Versuche erhalten hatte. Die Unstimmigkeit führten Runge und Precht auf die Gegenwart einer grossen Menge Baryum in dem Salze zurück, das ich als merklich reines Radium betrachtete, wobei ich mich auf das Zeugnis der Spektralanalyse stützte. Wenn das Radium ein Atomgewicht von 258 hätte, so würde sich die in dem untersuchten Salze enthaltene Baryummenge auf etwa 19 v. H. belaufen. Es war durchaus unwahrscheinlich, dass das Salz so reich an Baryum sein könnte, ohne dass sich das Spektrum dieses Elements mit entsprechender Stärke zur Geltung bringen sollte. Das war um so weniger wahrscheinlich, als ein merklicher Unterschied in der Intensität der Baryumlinien bei den Spektren vorhanden war, die den Atomgewichten 223 und 225 entsprechen, während in diesen beiden Fällen die entsprechenden Mengen

<sup>1</sup> Runge u. Precht, *Phys. Zeitschr.*, 4, 285 (1903).



Baryumchlorid 20 v. H. und 19 v. H. gewesen wären. Ich war daher der Meinung, dass die Ansicht der Herren Runge und Precht nicht richtig sein konnte<sup>1</sup>.

Durch meine im Jahre 1907 ausgeführten Versuche, sowie durch die jüngst von Herrn Thorpe angestellten ist es zweifellos geworden, dass das Atomgewicht des Radiums in der Nähe von 226 liegt. Mein Kontrollversuch, bei dem ich dem reinen Radiumchlorid Baryum zugesetzt habe, beweist ausserdem, dass die spektralanalytische Reaktion auf Baryum in Gegenwart von Radium sehr empfindlich ist, wie zu erwarten war, und dass folglich die Untersuchung des Spektrums eine ausreichende Bürgschaft für die Reinheit des Radiumsalzes abgibt.

Man darf also annehmen, dass der erste Versuch zur Bestimmung eines Atomgewichts nach dem Verfahren von Runge und Precht nicht zu einem richtigen Ergebnisse geführt hat. Ich meine, das darf nicht wundernehmen, und man darf bei dem heutigen Stande unserer Kenntnis von der Konstitution der Spektren das in Rede stehende Verfahren keineswegs als eine Methode zur Atomgewichtsbestimmung ansehen. Einstweilen liefern nur einige Familien ein Beispiel für die verwertete Beziehung, und diese Beziehung weist nicht die Charakteristika eines allgemeinen Gesetzes auf. Beispielsweise liegt in der Familie der Alkalimetalle — Na, K, Rb, Cs — das Kalium deutlich ausserhalb der Geraden, welche die Familie darstellt. Der Auswahl der Linien, die man als korrespondierende anzusehen hat, haften einige Schwierigkeiten an; diese Auswahl ist wohl noch einigermassen willkürlich, obwohl wir über einen wertvollen Führer gebieten, nämlich die Art der Zerlegung einer Linie in einem Magnetfelde infolge des Zeemaneffekts. Bei gewissen Elementen kommen sehr wenige Linien in Frage; es kommt beispielsweise vor, dass eine Gruppe durch ein einziges Duplett dargestellt wird. Es kommt auch vor, dass eine Linie, die einem der Dupletts angehört, an sich doppelt ist. Es ist übrigens kein theoretischer Grund dafür einzusehen, dass eine allgemeine Beziehung zwischen einer Grösse wie  $\nu$  und dem Atomgewicht bestehen soll. Es scheint gegenwärtig nicht möglich, aus einer Vergleichung, deren Grundlagen noch so wenig gesichert sind, Schlüsse zu ziehen.

\* \* \*

Seinen chemischen Eigenschaften und dem Aussehen seines Spektrums nach gehört das Radium zur Familie der Erdalkalimetalle und stellt in dieser Familie das höhere homologe Glied des Baryums dar. Seinem Atomgewicht nach ordnet sich das Radium in der Mendelejew'schen Tabelle hinter dem Baryum in die Spalte der Erdalkalimetalle ein, und zwar in die Reihe, welche bereits das Uranium und das Thorium enthält.

<sup>1</sup> Frau Curie, *Phys. Zeitschr.*, 4, 456, (1903) [siehe S. 312 — Red.]

Es ist oft bemerkt worden, dass diese beiden zuvor bekannten radioaktiven Elemente die höchsten Atomgewichte, 239 und 232, besitzen. Ich erwartete danach, für das Radium ein hohes Atomgewicht zu erhalten; diese Erwartung ist durch das Experiment bestätigt worden, indessen hat sich das Atomgewicht als kleiner ergeben als das des Uraniums und des Thoriums. Die Atomgewichte der übrigen radioaktiven Elemente sind unbekannt, und es scheint, dass es ernste Schwierigkeiten bereiten wird, die hauptsächlich radioaktiven Körper mit all ihren Zerfallsprodukten in das periodische System der Elemente einzureihen.

(Aus dem Französischen übersetzt von Max Iklé).

(Eingegangen 3. Dezember 1908).