

Mitteilungen aus dem Institut für Radium- forschung.

LXXIII.

Über das Atomgewicht des „Uranbleis“

II. Mitteilung

von

O. Hönigschmid und St. Horovitz.

Ausgeführt mit Unterstützung der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1914.)

Die Frage nach der Natur des letzten Zerfallsproduktes des Radiums, dem Ra G, welches durch α -Strahlung aus Ra F (Polonium) entstehen muß, hat stets in intensiver Weise die radioaktive Forschung beschäftigt. Die erste und lange Jahre hindurch festgehaltene Anschauung ging dahin, daß dieses Ra G mit dem gewöhnlichen Blei identisch sei. Bei der Übersicht der Ergebnisse der chemischen Analysen verschiedener primärer Uranmineralien zeigte es sich nämlich, daß diese stets Blei in beträchtlichen Mengen enthalten, und Boltwood¹ hat als Erster darauf hingewiesen, daß das Verhältnis Pb/U in Uranmineralien gleichen geologischen Alters konstant sei, jedoch proportional dem Alter des Minerals zunehme. Sprach also das stete Vorhandensein von Blei und die Konstanz des Verhältnisses Pb/U dafür, daß das gefundene Blei mit dem radioaktiven Zerfall des Urans im Zusammenhang stehe, so zeugte andererseits die Tatsache, daß der Wert dieses Verhältnisses mit dem Alter des Minerals zunehme, ohne daß ein Maximum erreicht wurde, für die Annahme, daß dieses

¹ Boltwood, Amer. Journ. of Sc., 23, 78 (1907).

Blei seinerseits keinem weiteren Zerfall unterworfen sei, sondern in dem Maße, als es entstehe, in den Mineralien aufgespeichert werde. Es müßte denn sein, daß der Zerfall mit einer so geringen Geschwindigkeit erfolge, daß eine Abnahme des einmal gebildeten Bleis im Laufe der in Betracht kommenden langen, bis über 1000 Millionen Jahre betragenden Zeiträume nicht den Bereich der Meßbarkeit erreiche. Mithin konnte dieses Blei, wenn es eine Einordnung in die Uran-Radiumfamilie finden sollte, nur als das Endglied dieser Reihe, d. h. als Ra G, angesehen werden.

Im Widerspruche mit dieser Annahme stand das Atomgewicht des Bleis. Das Atomgewicht des Ra G ließ sich ja ohne weiteres berechnen unter der bekannten Voraussetzung, daß jede α -Strahlenumwandlung mit einem Masseverlust von 4 Atomgewichtseinheiten verbunden sei. Da der Zerfall des Urans über Radium bis zum Ra G auf die Abgabe von 8 α -Partikeln, also 8 He-Atomen hinausläuft, so mußte die Differenz zwischen den Atomgewichten von Uran und Radium G $8 \times 3,99 = 31,92$ betragen. Nimmt man für Uran das internationale Atomgewicht 238·5, so berechnet sich für Ra G der Wert 206·58. Diese Zahl weicht erheblich ab von dem internationalen Atomgewichte des Bleis Pb = 207·1. Diese Diskordanz war vorläufig nicht zu beseitigen, wenn man nicht annehmen wollte, daß der für Uran gültige Wert um zirka eine halbe Einheit zu niedrig sei. Dies hätte aber wieder zur Folge gehabt, daß das derzeitige internationale Atomgewicht des Radiums Ra = 226·4 nicht in das Schema gepaßt hätte, denn die Atomgewichtsdifferenz zwischen Uran und Radium muß $3 \times 3,99 = 11,97$ betragen. Für U = 239·1 müßte also Ra = 227·1 sein. Der Verdacht, daß vielleicht der derzeit gültige Atomgewichtswert des Bleis um zirka 0·6 zu hoch sei, erschien gänzlich ausgeschlossen.

Es erschien deshalb zunächst notwendig, die Atomgewichte der Ausgangselemente Uran und Radium einer Revision zu unterwerfen. Diese wurde von dem Einen von uns bereits ausgeführt und ergab als Maximalwert für Uran U = 238·18¹ und

¹ Hönigschmid, Monatshefte für Chemie, 36 (1915).

für Radium $Ra = 225 \cdot 97$.¹ Die Differenz zwischen diesen neuen Atomgewichten von Uran und Radium beträgt $12 \cdot 21$, also noch immer zirka $0 \cdot 21$ mehr, als es die Theorie verlangt. Eine Erklärung dieser Diskrepanz muß einer späteren Zeit vorbehalten bleiben. Die neuen Atomgewichte der Ausgangselemente verlangen für $Ra G$ ein noch niedrigeres Atomgewicht, als es oben errechnet wurde, nämlich $Ra G = 206 \cdot 00$, respektive $206 \cdot 20$, je nachdem, ob man vom Radium oder vom Uran aus rechnet.

Diese in allen Fällen sich ergebende Unstimmigkeit des Atomgewichtes von $Ra G$ mit dem des gewöhnlichen Blei erweckte Zweifel an der ursprünglichen Annahme, daß man es hier mit ein und demselben Element zu tun habe und daß die beobachtete Differenz ihre Ursache in Ungenauigkeiten der Atomgewichte der Ausgangselemente habe.

Man hatte inzwischen im $Ra D$ ein Element kennen gelernt, das dem gewöhnlichen Blei in seinen chemischen Eigenschaften so nahe steht, daß es von diesem in keiner Weise getrennt werden kann, weshalb man die beiden Elemente, wie es Soddy² getan hat, als chemisch und physikalisch praktisch identisch ansprechen kann. Gleichwohl müssen diese beiden untrennbaren Elemente verschiedene Atomgewichte besitzen.

Diese Kenntnisse legten den Gedanken nahe, daß auch das $Ra G$ ein derartiges von Blei untrennbares Element sei und sich vom Blei nur durch sein verschiedenes Atomgewicht unterscheide. Als erster hat Russel diese Ansicht geäußert und auch eine Atomgewichtsbestimmung des Uranbleis für wünschenswert erklärt [vgl. Soddy, Chem. N., 107, 97, 1913 (Ausspruch Russel's vom Jahre 1912)]. Hevesy³ führt die verschiedenen Atomgewichte der chemisch nicht unterscheidbaren Elemente $Ra G$ und Blei schon als etwas Bekanntes an. In neuer Beleuchtung erschien dieser Gedanke etwas später in den verschiedenen Versuchen von Russell,⁴ Fajans⁵ und

¹ Hönigschmid, Monatshefte für Chemie, 33, 253 (1912) u. 34, 283 (1913).

² Soddy, Journ. Chem. Soc., 99, 72 (1911).

³ Hevesy, Phys. Ztschr., 14, 61 (1913).

⁴ Russell, Chem. N., 107, 49 (1913).

⁵ Fajans, Phys. Ztschr., 14, 136 (1913).

Soddy,¹ die radioaktiven Elemente in das periodische System einzuordnen. Die darin entwickelten Anschauungen führten, die hier diskutierte Frage betreffend, zu dem Schlusse, daß die Endglieder der radioaktiven Reihen des Urans, Thoriums und Actiniums von Blei untrennbar sein müssen, obwohl im Atomgewichte davon verschieden. Sie mußten alle im periodischen System denselben Platz einnehmen wie das Blei und damit, wie Fajans sich ausdrückt, Glieder der Blei-Plejade sein. Soddy bezeichnet solche Elemente allgemein als Isotopen.

Diese theoretischen Erwägungen gaben nun auch die Erklärung für die Konstanz des Verhältnisses Pb/U in primären Uranmineralien gleichen Alters. Das aus diesen Erzen abgeschiedene Blei ist gar nicht dieses Element, sondern sein Isotop, das Ra G. Dabei ist nicht zu vergessen, daß das Actinium, offenbar in genetischem Zusammenhange stehend mit dem Uran, immer neben diesem auftritt und infolgedessen auch das »Uranblei« ein Gemisch von Ra G und Ac E darstellen muß, wofern letzteres stabil oder mindestens sehr langlebig ist. Welchen Einfluß das Ac E auf das Atomgewicht des Uranbleis ausübt, läßt sich heute nicht sagen, da wir keine Kenntnis über das Atomgewicht des Actiniums besitzen. Man kann nur mit einiger Berechtigung vermuten, daß das Actinium durch α -Strahlung aus U Y entsteht, also ein Atomgewicht von zirka 230 besitzt, woraus sich für Ac E der Wert 210 berechnet. Nimmt man nun weiter an, daß 8% der Uranatome in der Richtung der Ac-Reihe gehen und 92% in der Richtung der Ra-Reihe und wäre Ac E ebenso stabil wie Ra G, so wäre das Atomgewicht des bleiartigen Gemisches Ac E + Ra G mit $206 \cdot 32$ zu erwarten (Ra G = $206 \cdot 00$). Ist das Atomgewicht des Ac E niedriger, als hier supponiert, so ist auch sein Einfluß auf das Atomgewicht des »Uranbleis« ein entsprechend geringerer. Besäße es das Atomgewicht von $207 \cdot 0$, wie es Fajans² berechnet, so würde es das Atomgewicht des »Uranbleis« nur in kaum meßbarer Weise alterieren können.

¹ Soddy, Chem. N., 107, 97 (1913).

² Fajans, Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss., 11. Mai 1914.

Der Beweis für die Existenz eines von Blei untrennbaren, aber als selbständiges Element auftretenden Ra G mußte nun in einfacher Weise gelingen, nämlich durch eine Atomgewichtsbestimmung des aus thorfreien Uranmineralien abgetrennten Bleis. Denn wollte man nicht für Ac E ganz unberechtigterweise ein viel höheres Atomgewicht annehmen, als oben mit Ac E = 210 angegeben, so war für das »Uranblei« stets ein beträchtlich niedrigeres Atomgewicht zu erwarten als $207 \cdot 10$. Gleichzeitig konnte diese Bestimmung unter günstigen Vorbedingungen die Wahrscheinlichkeit der bisher ermittelten Atomgewichtswerte des Radiums von einer neuen Seite beleuchten.

Es war dabei aber auch zu bedenken, daß die Uranerze auch gewöhnliches Blei enthalten können und man es deshalb möglicherweise immer mit einem Gemisch der drei Isotope Pb, Ra G und Ac E zu tun hat.

Der Plan unserer Untersuchung, die zur Klärung der angeregten Frage beitragen sollte, war folgender:

Zunächst war mit Hilfe des am leichtesten zugänglichen, aus Uranpecherz isolierten Bleimaterials festzustellen, ob dieses ein anderes Atomgewicht besitzt als gewöhnliches Blei. Im bejahenden Falle sollten Versuche unternommen werden, Uranerze aufzufinden, die lediglich Uranblei radioaktiven Ursprungs frei von gewöhnlichem Blei enthalten. Das Atomgewicht dieses »Uranbleis« war dann zu bestimmen.

Wir untersuchten deshalb zunächst das Blei, welches aus alten Rückständen der Uranfarbenfabrikation in Joachimsthal gelegentlich der Gewinnung von Radium extrahiert worden war. Diese Rückstände waren schon sehr alt und infolgedessen ganz undefiniert, zumal sie auch neben dem aus der Pechblende stammenden Blei solches aus der zur Aufarbeitung verwendeten rohen Schwefelsäure enthalten konnten. Über die Resultate dieser Untersuchung¹ haben wir schon berichtet. Wir fanden das Atomgewicht dieses Uranbleis gleich $206 \cdot 73$. Gleichzeitig wurden auch ähnliche Untersuchungen unabhängig von anderen Forschern ausgeführt. So analysierten

¹ O. Hönigschmid und St. Horowitz, Monatshefte für Chemie, 35, (1914) u. C. r. 158, 1796 (1914).

T. W. Richards und M. E. Lemberg¹ Bleichlorid, das aus verschiedenen Uranmineralien, und zwar Carnotit, Cornwallis-Pechblende, St. Joachimsthaler Pechblende, Uraninit und Thorianit gewonnen war. Sie erhalten für diese verschiedenen Bleiprobe Atomgewichtswerte, die durchwegs niedriger sind als der des gewöhnlichen Bleis, und zwar fanden sie für Blei aus Carnotit den niedrigsten Wert, nämlich 206·4, und für solches aus reinem Joachimsthaler Pecherz 206·57. Diese in Harvard mit der dort erreichten Meisterschaft ausgeführte Untersuchung bestätigte also unsere Resultate, deren wesentliches Ergebnis darin bestand, daß tatsächlich das aus Uranpecherz abgetrennte Blei ein niedrigeres Atomgewicht besitzt als das gewöhnliche Blei. Eine analoge, von Maurice Curie² ausgeführte Untersuchung hatte ein gleiches Ergebnis.

Wir gingen nunmehr auf dem vorgezeichneten Wege einen Schritt weiter, indem wir uns bemühten, Uranerze aufzufinden, die möglichst frei sind von Verunreinigungen und damit auch frei von gewöhnlichem Blei. Zu diesem Zwecke beschafften wir uns zunächst möglichst reines Pecherz von St. Joachimsthal, das mit reinen Reagentien aufgearbeitet werden sollte. Durch großes Entgegenkommen des k. k. Ministeriums für öffentliche Arbeiten, dem auch hier unser Dank ausgesprochen sei, wurde es uns ermöglicht, in St. Joachimsthal persönlich 20 kg reinsten Pecherzes auszusuchen. Die meisten Stücke des vom Ganggestein geschiedenen Erzes sind von Bleiglanzkrystallen sowie Pyrit und Kupferkies durchsetzt. Wir trachteten nun, Erzstücke auszulesen, die homogen schwarz und frei von Bleiglanz und anderen Sulfiden erschienen. Wir ließen uns dabei von dem Gedanken leiten, daß der oft in großen Krystallen und ganzen Drusen eingesprengte Bleiglanz nicht radioaktiven Ursprungs sei.

Für das aus dieser reinsten Pechblende isolierte Blei ermittelten wir das Atomgewicht 206·40. Das Resultat entsprach unseren Erwartungen. Das gefundene Atomgewicht war niedriger als das jenes Uranbleis, das wir aus den Rückständen

¹ Richards und Lemberg, Journ. Amer. chem. Soc. 36, 1329 (1914) u. C. r. 159, 248 (1914).

² Maurice Curie, C. r., 153, 1676 (1914).

der Uranfarbenfabrikation gewonnen hatten. Für diese werden Gemische von Uranerzen aufgearbeitet, die je nach der Fundstelle nicht nur einen verschiedenen Uran- und Bleigehalt, sondern auch ein wechselndes Pb/U-Verhältnis aufweisen. Das von uns gesammelte Material war eben möglichst frei von akzessorischem Bleiglanz und somit relativ reich an »Uranblei« radioaktiven Ursprungs. Daher die große Erniedrigung des Atomgewichtes. Ob damit aber das mögliche Minimum erreicht war, konnte mit Hilfe des Joachimstaler Erzes nicht festgestellt werden, denn es enthält neben U_3O_8 und Pb noch so viel Verunreinigungen, unter denen wohl nur wenige der chemischen Elemente fehlen, daß wohl nur durch Zufall einzelne Stücke gefunden werden könnten, die kein gewöhnliches Blei enthalten.

Wir suchten deshalb in der Literatur nach geologisch sehr alten primären Uranerzvorkommen, deren Analyse einen hohen Reinheitsgrad verbürgte. Geeignet erschien uns hierzu in erster Linie ein krystallisiertes Uranerz aus Morogoro in Deutsch-Ostafrika, das W. Marckwald¹ analysierte und dessen besondere Reinheit er hervorhebt.

Dasselbe enthält neben zirka 88% U_3O_8 7·5% Pb O. Da es sich im Urgestein, und zwar aufgewachsen auf Glimmer in Pegmatitgängen vorfindet, konnte man für dasselbe von vornherein ein sehr hohes Alter annehmen und daher erschien es möglich, daß das darin vorkommende Blei rein radioaktiven Ursprungs sei und somit reines »Uranblei« darstelle. Die Atomgewichtsbestimmung spricht für diese Vermutung, denn wir ermittelten hierfür den Wert 206·04, das ist nahezu die von der Theorie für Ra G geforderte Zahl.

Auch Bröggerit, der nach Analysen von K. A. Hofmann² neben zirka 79% U_3O_8 und zirka 4·5% ThO_2 sogar 9·5% Pb O enthält, erschien für unsere Zwecke geeignet, da er sicher ein geologisch sehr altes primäres Mineral ist, fast frei von Verunreinigungen durch Schwermetalle, so daß auch hier die Vermutung erlaubt erschien, daß das darin gefundene

¹ W. Marckwald, Zentralbl. für Min. und Geol. (1906), 761.

² K. A. Hofmann, Ber., 36, 914 (1901).

Blei lediglich auf radioaktivem Wege entstanden sei. Allerdings konnte im Bröggerit ein Gemisch von Uranblei und Thorblei vorliegen. Nimmt man nun an, daß diese beiden Bleiarten stabil sind, so müßte das Thorblei eine Erhöhung des zu ermittelnden Atomgewichtes über 206·0 bewirken. Bei der Unsicherheit, die noch über die Lebensdauer des Thoriums besteht, läßt sich der Betrag an $Th E$, der neben $Ra G$ entsprechend dem Verhältnisse Th/U vorhanden sein müßte, nicht genau berechnen; doch kann man immerhin angeben, daß für die vorliegenden Verhältnisse das vorhandene, als stabil vorausgesetzte $Th E$ mit dem Atomgewichte 208 das Atomgewicht des $Ra G$ nur um etwa 0·03 bis 0·05 erhöhen könnte. Nach den Untersuchungen von Holmes und Lawson¹ erscheint es aber als sehr wahrscheinlich, daß das Thorblei relativ kurzlebig ist, so daß es sich im Bröggerit niemals in genügend großer Menge ansammeln könnte, um das Atomgewicht des »Uranbleis« meßbar zu beeinflussen. Unser Analysenbefund, der für das aus Bröggerit abgeschiedene Blei das Atomgewicht 206·06 ergibt, ist praktisch identisch mit dem Wert, den wir für das aus dem Morogoro-Uranerz isolierte Blei ermittelt haben. Jedenfalls ist die Abweichung so gering, daß weitgehende Schlüsse daraus nicht gezogen werden können.

Zur Kontrolle unserer Analysenmethode bestimmten wir auch das Atomgewicht des gewöhnlichen Bleis und fanden es zu $Pb = 207·18$.

Schließlich untersuchten wir noch das Spektrum des »Uranbleis« mit dem Atomgewichte 206·04 und fanden es absolut identisch mit dem des gewöhnlichen Bleis.

Ausgangsmaterialien und Gewinnung der Bleipräparate aus denselben.

1. Uranpecherz aus St. Joachimsthal. Aus einem großen Vorrat von bereits geschiedenem, d. h. von anhängendem Ganggestein befreitem Erz wurden einzelne Stücke ausgelesen, die an den Bruchflächen keine Krystalle von Bleiglanz

¹ A. Holmes und R. W. Lawson, Wiener Berichte, 123, Abt. II a, 1373 (1914).

erkennen ließen. Davon wurden zirka 10 kg, die möglichst homogen schwarz und auch frei von Pyrit und Kupferkies erschienen, zerstoßen und abgesiebt. Die etwa hirsekorngroßen Stückchen von Pechblende wurden auf weißem Papier in einfacher Schicht ausgebreitet und mit der Pinzette etwa noch sichtbare bleiglanzhaltige Partikel ausgesucht. Wir erhielten so zirka 6 kg Pecherz, welches nach makroskopischer Prüfung frei von Bleiglanz war. Dieses Material wurde im Mörser gepulvert und wie weiter unten beschrieben aufgearbeitet.

2. Krystallisiertes Uranerz aus Morogoro in Deutsch-Ostafrika. W. Marckwald¹ hat dieses Uranerz untersucht und gibt an, daß es eine um 20% höhere Radioaktivität besitzt als die Pechblende von St. Joachimsthal. Er weist auch darauf hin, daß es oberflächlich zu einem Uranylkarbonat verwittert ist, für welches er den Namen Rutherfordin in Vorschlag bringt.

Die von W. Marckwald ausgeführte Analyse ergab für das vom Verwitterungsprodukt befreite Erz folgende Resultate:

Gangart	U ₃ O ₈	PbO	CaO	FeO	SiO ₂	H ₂ +CO ₂
0·2	87·7	7·5	2·1	1·0	0·3	0·5

Die Firma Dr. F. Krantz in Bonn beschaffte uns dieses Erz in größeren Mengen und wir erhielten es in Form teils sehr wohl ausgebildeter Krystalle oder Bruchstücken derselben, die alle oberflächlich verwittert waren. Wir verwendeten zur Aufarbeitung nur wohl krystallisierte Stücke, die sich von geringen Mengen anhängenden Glimmers sehr leicht befreien ließen. Das Erz wurde im Mörser zerstoßen und gepulvert.

3. Bröggerit von Moos in Norwegen. In jüngerer Zeit hat K. A. Hofmann² Analysen eines Bröggerits von Moos ausgeführt, den er von Dr. F. Krantz in Bonn bezogen. Dieselbe Firma lieferte uns größere Mengen des gleichen Materials, und zwar in Form von Bruchstücken teilweise wohl ausgebildeter Krystalle.

¹ l. c.

² l. c.

K. A. Hofmann teilt die folgenden Analysenwerte mit:
In 100 Gewichtsteilen des Minerals

	UO ₂	UO ₃	ThO ₂	Yttererden	FeO	Bi ₂ O ₃	PbO
I.	50·70	27·28	4·66	4·27	0·40	0·34	9·28
II.	49·30	28·38	5·27	4·85	0·53	0·37	9·15

Diese 3 Uranerze wurden zur Gewinnung der Bleipräparate in nahezu gleicher Weise aufgearbeitet.

Während zur Auflösung des Morogoro-Erzes und des Bröggerits nur reine Salpetersäure verwendet wurde, bewirkten wir die Zersetzung der Joachimsthaler Pechblende mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure, was zur Folge hatte, daß in diesem Falle das Blei in Form von Sulfat dem unlöslichen Rückstande beigemischt blieb. Aus diesen Rückständen isolierten wir das Blei in der Weise, daß wir sie in Wasser suspendierten und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Sulfat in Sulfid verwandelten, das wieder durch Salpetersäure extrahiert werden konnte. Zur vollständigen Erschöpfung mußten die Rückstände zu wiederholten Malen dieser Prozedur, Einleiten von Schwefelwasserstoff und Lösen des Bleisulfids, unterworfen werden. Die Bleinitratlösung wurde nun nochmals mit Schwefelsäure gefällt. Wir erhielten aus zirka 6000 g des Erzes 200 g Bleisulfat, was einem Bleigehalt von etwa 2·6 % PbO entspricht.

Die salpetersauren Lösungen des Morogoro-Erzes und des Bröggerits enthielten als unlöslichen Rückstand gallertartige Kieselsäure, die abfiltriert wurde. Die klaren Lösungen wurden mit Schwefelsäure gefällt. Aus 1000 g Morogoro-Erz erhielten wir 80 g Bleisulfat, entsprechend einem Bleigehalt von 6 % PbO. Es ist da nicht zu vergessen, daß ein Teil des Erzes zu Rutherfordin verwittert war, der nach Marckwald's Analysen nur zirka 1 % PbO enthält. Wir konnten also, zumal die Fällung mit Schwefelsäure keine quantitative Abscheidung ermöglicht, nicht erwarten, die den Analysen des unverwitterten primären Erzes entsprechende Menge von Blei zu erhalten.

Aus 1000 g Brögerit isolierten wir in gleicher Weise 112 g Bleisulfat, entsprechend zirka 8·5% PbO im Ausgangsmaterial.

Das so erhaltene rohe Bleisulfat wurde in allen drei Fällen in reinstem ammoniakalischen Ammonacetat gelöst und aus den filtrierten klaren Lösungen mittels frisch hergestelltem reinen Ammonsulfid das Bleisulfid gefällt. Dieses wurde durch wiederholte Dekantation mit H₂S-haltigem Wasser gewaschen, auf der Porzellannutsche abgesaugt und in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die filtrierte Nitratlösung wurde bis zur Krystallisation eingedampft. Das auskrystallisierte Bleinitrat wurde wieder in Wasser gelöst und die Lösung durch einen Platin-Neubauertiegel in eine Platinschale filtriert. Von da ab kam das Präparat nur mehr mit Platin- oder Quarzgefäßen in Berührung.

Das Nitrat wurde nun durch Krystallisation gereinigt. Hierzu lösten wir das Salz in wenig Wasser und fällten es durch Zusatz frisch destillierter Salpetersäure. Dabei scheidet es sich als feines Krystallmehl aus, das in Platintrichtern mittels einer Zentrifuge von der Mutterlauge getrennt wurde. Diese Krystallisation wurde fünfmal wiederholt. Wir halten dieses Reinigungsverfahren für sehr wirksam, da infolge der kleinkrystallinen Form Okklusion von Mutterlauge tunlichst hintangehalten wird und andererseits Verunreinigungen durch Schwermetalle, wie Kupfer und Wismuth, durch die stark salpetersaure Lösung leicht entfernt werden. Der Verlust an Material ist trotz der oftmalig wiederholten Krystallisation infolge der Schwerlöslichkeit des Bleinitrats in Salpetersäure minimal.

Aus der Lösung des reinen Nitrats fällten wir mittels reinster Salzsäure, die durch Quarkühler destilliert und in Quarkolben gesammelt war, das Bleichlorid aus. Diese Fällung wurde in Quarzgefäßen ausgeführt, da ja dabei Königswasser entsteht. Das Chlorid wurde wiederum in Platinschalen fünfmal aus reinstem Wasser umkrystallisiert und in Platintrichtern zentrifugiert. Wir verfahren dabei in gleicher Weise wie seinerzeit Baxter und Wilson,¹ indem

¹ Baxter und Wilson, Proc. Amer. Acad., 43, 363 (1907). Z. f. anorg. Ch. 57, 178 (1908).

wir zu einmaliger Krystallisation einer gegebenen Menge von zirka 40 g des Salzes nur etwa 750 cm^3 Wasser verwendeten. Wir stellten in einer Platinschale eine heißgesättigte Lösung des Chlorids her, dekantierten von etwa zurückgebliebenem Bodenkörper in eine größere Platinschale, kühlten mit Eis und verwendeten nach vollständiger Krystallisation die Mutterlauge zur Auflösung neuer Mengen des Chlorids. Dies wiederholten wir so oft, bis alles Chlorid in Lösung gebracht war und fügten schließlich so viel reinste Salzsäure hinzu, daß eine zirka 7prozentige HCl-Lösung resultierte, d. h. jene Konzentration der Salzsäure, bei welcher die Löslichkeit des Bleichlorids ein Minimum erreicht. Durch diese Arbeitsweise erzielt man weitgehende Reinigung bei möglichst geringem Materialverlust. Bei der 5. Krystallisation unterließen wir den Zusatz von Salzsäure, so daß hier nur reines Wasser zur Anwendung kam.

Das so gereinigte Chlorid war nach den von anderen und uns selbst gesammelten Erfahrungen als vollkommen rein anzusehen.

4. Gewöhnliches Blei. Zur Überprüfung der angewandten Reinigungs- und Analysenmethoden erschien es notwendig, unter gleichen Bedingungen eine Atomgewichtsbestimmung des gewöhnlichen Bleis auszuführen. Als Ausgangsmaterial diente uns Bleiacetat des Handels, aus dessen Lösung das Sulfat gefällt wurde. Dieses wurde genau so aufgearbeitet, wie oben für die aus den Uranerzen gewonnenen Bleipräparate beschrieben wurde, d. h. das Sulfat wurde in Ammonacetat gelöst, aus der Lösung Bleisulfid gefällt, dieses mit Salpetersäure zu Bleinitrat gelöst, als solches fünfmal krystallisiert, in Chlorid verwandelt und wieder dreimal umkrystallisiert.

Reagentien.

Alle Reagentien wurden in der in Harvard üblichen Weise gereinigt.

Wasser. Das verwendete Wasser wurde dreimal destilliert, und zwar einmal im großen Destillationsapparat des Laboratoriums, sodann ein zweitesmal nach Zusatz von etwas Permanganat und Kalilauge, das Destillat hiervon noch ein drittesmal nach Zusatz von etwas Kaliumbisulfat. Die beiden

letzten Destillationen erfolgten aus Glaskolben mit eingesnürtem Hals unter Verwendung von Zinnkühlern. Kautschuk- oder Korkverbindungen werden gänzlich vermieden.

Salpetersäure. Reinste konzentrierte Salpetersäure wurde mittels Quarzkühlers destilliert, die ersten zwei Drittel des Destillates verworfen und nur das letzte Drittel verwendet.

Salzsäure. Reinste konzentrierte Salzsäure wurde bis zum spezifischen Gewichte 1·12 verdünnt und unter Zusatz von einigen Krystallen von Permanganat gekocht, um etwa vorhandenes Brom und Jod zu verdrängen. Sodann wurde sie mittels Quarzkühlers destilliert und das Destillat in Quarzkolben gesammelt.

Ammoniak. Reinstes konzentriertes Ammoniak wurde destilliert und in eingekühltem reinsten Wasser absorbiert.

Silber. Das für die Analysen benötigte Silber wurde in der üblichen und schon öfter beschriebenen Weise gewonnen.

1. Silbernitrat wurde fünfmal aus konzentrierter wässriger Lösung durch destillierte Salpetersäure gefällt und in der Platinzentrifuge von der Mutterlauge abgeschleudert. Die Lösung des Nitrats wurde mit frisch gereinigtem Ammoniumformiat reduziert, das Metall gewaschen, getrocknet und schließlich in Kalkschiffchen in einem Strom von elektrolytisch dargestelltem Wasserstoff geschmolzen. (Ag I.)

2. Aus einer Lösung von käuflichem Silbernitrat wurde mit reiner Salzsäure das Chlorid gefällt, dieses wieder in Ammoniak gelöst und mit Salpetersäure nochmals gefällt. Das gereinigte Chlorid wurde mit alkalischer Zuckerlösung reduziert, das Metall auf reinem Kalk vor dem Gebläse geschmolzen und die so erhaltenen Metallreguli durch elektrolytische Auflösung und Wiederausfällung gereinigt. (Ag II.)

Wage und Gewichte.

Zur Ausführung der Wägungen benutzten wir die schon früher von dem Einen von uns beschriebene Rueprecht-Wage, die Wägungen bis auf 0·01 *mg* gestattet, sowie einen nach T. W. Richards geeichten Gewichtssatz. Alle Wägungen wurden mittels Gegengewichten ausgeführt und auf den luftleeren Raum reduziert.

Folgende Vakuumkorrekturen kamen zur Anwendung:

	Spezifisches Gewicht	Vakuumkorrektur
Ag Cl.....	5·56	+ 0·000071
Ag.....	10·49	— 0·000030
Pb Cl ₂	5·80	+ 0·000062
Messinggewichte..	8·3	—

Ausführung der Analysen.

Die Analysen wurden nach derselben Methode ausgeführt, die seinerzeit Baxter und Wilson¹ zur Bestimmung des derzeit gültigen internationalen Atomgewichtes des Bleis verwendet haben, nämlich durch Bestimmung des Chlorion im Bleichlorid, wobei die beiden Verhältnisse Pb Cl₂:2 Ag Cl und Pb Cl₂:2 Ag ermittelt wurden.

Das gereinigte und über P₂O₅ getrocknete Bleichlorid wurde zunächst im Platinschiffchen in einem Strom von reinem trockenem Chlorwasserstoff geschmolzen. Hierzu diente der schon oft beschriebene Richards'sche Einfüllapparat mit Quarzrohr. Der benötigte Chlorwasserstoff wurde durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Salzsäure erzeugt und in mehreren mit Glaskügelchen und konzentrierter Schwefelsäure beschickten Türmen getrocknet. Sobald das Chlorid in luftfreiem Chlorwasserstoff geschmolzen war, wurde dieser durch reinen Stickstoff verdrängt und abkühlen gelassen. Der Stickstoff wurde einem Stahlzylinder entnommen, durch erhitztes Kupfer von den vorhandenen geringen Mengen Sauerstoff befreit und in Glastürmen durch Schwefelsäure und schließlich durch P₂O₅ getrocknet. Nach dem Abkühlen wurde der Apparat mit trockener Luft gefüllt und das Schiffchen in sein Wäageglas eingeschlossen, ohne mit der Außenluft in Berührung zu kommen. Das Platinschiffchen wurde absolut nicht angegriffen, sein Gewicht blieb auch nach zahlreichen Analysen unverändert.

Beim Auflösen des so geschmolzenen Chlorids blieb immer ein minimaler schwarzer Rückstand von verkohlter

¹ Baxter und Wilson, l. c.

organischer Substanz zurück, der auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm, wohl kaum wägbare, aber eben wegen seiner schwarzen Farbe leicht wahrzunehmen war. Auch Baxter und Wilson machten gelegentlich ihrer Atomgewichtsbestimmung des Bleis die gleiche Wahrnehmung, und ebenso neuerdings Richards und Lembert. Dieser schwarze Rückstand ist sicherlich verkohlte organische Substanz, die während der zahlreichen Krystallisationen in das Ausgangsmaterial gelangt war. So zeigte es sich, daß nur einmal krystallisiertes Bleichlorid, das für orientierende Analysen diente, viel weniger von diesem schwarzen Rückstand hinterließ als dasselbe Chlorid, nachdem es 5 Krystallisationen durchgemacht hatte. Dabei suchten wir Staub so gut als möglich fernzuhalten, indem wir die Lösungen nur während des Kochens unbedeckt ließen und auch dann in geringer Höhe darüber einen Schutzschirm anbrachten. Während der Abkühlung blieben die Platinschalen mit großen Uhrgläsern bedeckt in einem staubfreien Glaskasten. Trotz aller dieser Vorsichtsmaßregeln gelangte noch genügend Staub in die Lösung, um beim Schmelzen in Chlorwasserstoff sichtbare Mengen von verkohlter organischer Substanz zu liefern.

Es handelt sich hier mehr um einen Schönheitsfehler, denn die Resultate der Analysen können durch die kaum wägbaren Spuren von Kohle nicht beeinflußt werden. Sollte aber die Menge der organischen Substanz bis zu einigen Zehntelmilligrammen ansteigen, so würde dadurch das auf titrimetrischem Wege ermittelte Verhältnis $PbCl_2 : 2 Ag$ in der Weise gefälscht, daß ein zu hohes Atomgewicht ermittelt würde. Die rein gravimetrischen Analysen würden kaum tangiert, da die verkohlte Substanz sowohl mit dem $PbCl_2$ wie auch mit dem $AgCl$ gewogen wird. Baxter hat sich trotzdem bemüht, dieses Schönheitsfehlers Herr zu werden, indem er seinen ganzen Vorrat an Bleichlorid schmolz, in Wasser löste und die Lösung filtrierte. Eine vollständige Beseitigung der organischen Substanz gelang ihm auch so nicht, da während der verschiedenen Manipulationen mit der Lösung nach der Filtration wiederum Staub hineingelangte.

Da uns der stete Anblick des schwarzen Rückstandes störte, obwohl wir uns sagen mußten, daß er infolge seiner kleinen, kaum wägbaren Menge ohne Einfluß auf unsere Atomgewichtswerte bleiben müsse, so versuchten wir es doch, durch Destillation des Bleichlorids ein ohne Rückstand lösliches geschmolzenes Präparat herzustellen. Vorversuche zeigten uns, daß sich die Destillation ohne Schwierigkeit durchführen lasse. Wir bedienten uns dazu des Quarzapparates, den der eine von uns gelegentlich der Revision des Atomgewichtes des Urans konstruiert und beschrieben hat. Die nähere Beschreibung des Apparates ist in der bezüglichen Publikation¹ enthalten. Das Bleichlorid wurde für jede Analyse aus einem Quarzschiffchen in ein gewogenes Quarzröhrchen destilliert. Es sammelte sich daselbst in geschmolzenem Zustande an. Nach dem Abkühlen im Stickstoff und Verdrängung des letzteren durch trockene Luft wurde das Quarzröhrchen in sein Wägegglas eingeschlossen und darin zur Wägung gebracht. Das so erhaltene Bleichlorid war vollkommen farblos und durchsichtig. Es löste sich in Wasser, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen. Die mit destilliertem Chlorid ausgeführten Analysen sind in den bezüglichen Tabellen näher bezeichnet.

Zur Auflösung des Chlorids dienten etwas mehr als 3 l fassende Erlenmeyer-Kolben aus Jenaglas mit präzis eingeschliffenen Stopfen. In den mit zirka 1·5 l reinsten Wassers beschickten Kolben wurde das Platinschiffchen oder Quarzröhrchen mittels eines Platindrahtes eingehängt, so daß es ganz mit Wasser bedeckt war und die spezifisch schwere Bleilösung abfließen konnte, wodurch das Eintreten eines Übersättigungszustandes in der unmittelbaren Umgebung des Präparates vermieden wurde. In dieser Weise wurde die Auflösung von zirka 5 g Pb Cl_2 in 3 bis 4 Stunden erzielt. Dabei wurde durch eine elektrische Heizplatte bis nahe zum Siedepunkte des Wassers geheizt.

Nach dem Auskühlen der Lösung wurde die Fällung des Chlors mittels Silbernitrats bewirkt. Sobald einmal durch orientierende, auf rein gravimetrischem Wege ausgeführte Analysen das Atomgewicht der betreffenden Bleiprobe

¹ O. Hönigschmid, Monatshefte f. Chemie, 36 (1915).

innerhalb enger Grenzen eingeschlossen war, wurde durch Titration das Verhältnis von $\text{PbCl}_2 : 2\text{Ag}$ ermittelt. Hierzu wurde unter Zugrundelegung des gefundenen Atomgewichtes die zur vollständigen Fällung des Chlorions benötigte Silbermenge berechnet, genauest ausgewogen und in eigenen, mit Kugelkühlrohr versehenen Kolben gelöst. Nach dem Auskochen der salpetrigen Säure verdünnten wir die Silberlösung auf zirka 1000 cm^3 und bewirkten die Fällung in der Dunkelkammer in der üblichen Weise. Das Volumen der Analysenlösung betrug nach der Fällung stets zumindest 2500 cm^3 .

Durch wiederholtes energisches und langandauerndes Schütteln des verschlossenen Fällungskolbens wurde der Niederschlag zum Absitzen gebracht. Nach zumindest 24 stündigem Stehen wurde der Kolben in Eis eingekühlt, blieb darin über Nacht und wurde sodann neuerdings gut geschüttelt, um das durch die Abkühlung zur Abscheidung gebrachte Silberchlorid zusammenzuballen. Unter Eiskühlung wurde bis zur völligen Klärung absitzen gelassen und dann erst wurden die Proben für das Nephelometer entnommen. Die Durchführung der Titration mit Hilfe dieses ausgezeichneten Instrumentes geschah dann in der üblichen Weise.

Sobald durch Zufügen von Silber- oder Chlorion aus Standardlösungen der Endpunkt der Titration erreicht war, wurde zu der Lösung ein Überschuß von Silber zugefügt, und zwar 0.1 g per 1000 cm^3 . Dies bewirkte sofortige Abscheidung von gelöstem Silberchlorid. Nach weiteren zwei Tagen war die Lösung zur Filtration bereit. Dazu dienten Platin-Gooch-Monroe-Tiegel mit der von T. W. Richards empfohlenen konischen Erweiterung. Der Niederschlag von Silberchlorid wurde zehnmal durch Dekantation mit je zirka 60 cm^3 eisgekühltem, mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gewaschen und dann erst auf den Tiegel gebracht. Das Waschwasser, dessen Menge gewöhnlich zirka 1000 cm^3 betrug, wurde separat gesammelt und das darin gelöste Silberchlorid durch nephelometrischen Vergleich mit eigens hergestellten Standardlösungen bestimmt. Die Tiegel mit dem Silberchlorid wurden durch zirka 15 Stunden auf 250° im

Porzellantrockenschrank erhitzt. Das bei dieser Temperatur getrocknete Silberchlorid erleidet, wie wir uns überzeugen konnten, beim Schmelzen keinen Gewichtsverlust.

In dieser Weise konnten in ein und derselben Probe die beiden gewünschten Verhältnisse ermittelt werden.

Uranblei aus reiner Pechblende von St. Joachimsthal.

Von diesem Präparat standen uns große Mengen zur Verfügung, doch begnügten wir uns mit drei auf rein gravimetrischem Wege ausgeführten Analysen, da diese das unseren Erwartungen entsprechende Resultat lieferten.

Nummer der Analyse	Gewicht des Pb Cl ₂ im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag Cl im Vakuum in Gramm	Verhältnis Pb Cl ₂ : 2 Ag Cl	Atomgewicht von Pb Ag = 107·88
1.	2·91224	3·01042	0·96739	206·410
2.	2·47886	2·56256	0·96734	206·396
3.	2·76797	2·86126	0·96740	206·413
	8·15907	8·43424	0·96738	206·405

Als Mittel dieser drei Analysen ergibt sich für das aus reiner Pechblende abgeschiedene Blei das Atomgewicht $206·405 \pm 0·007$. Es ist dies wohl der niedrigste Wert, den man für das Blei aus der Pechblende von St. Joachimsthal erhalten kann.

Uranblei aus Uranerz von Morogoro.

Wir hatten zirka 30 g analysenreinen Bleichlorids zur Verfügung. Für die sämtlichen Analysen wurde das Chlorid in Platinschiffchen im Chlorwasserstoff geschmolzen und die Lösungen desselben enthielten nur unwägbare Mengen des unlöslichen Kohlenrückstandes.

Verhältnis von $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag}$.

Nummer der Analyse	Probe von Ag	Gewicht des Pb Cl_2 im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag im Vakuum in Gramm	Verhältnis $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag}$	Atomgewicht von Pb $\text{Ag} = 107 \cdot 88$
4	I	3·24177	2·52563	1·28355	206·024
5	II	3·94867	3·07636	1·28355	206·025
6	I	3·78263	2·94693	1·28358	206·033
7	I	3·68899	2·87400	1·28357	206·030
8	I	4·49731	3·50343	1·28369	206·054
		19·15937	14·92635	1·28359	206·033

Verhältnis von $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag Cl}$.

Nummer der Analyse	Gewicht des Pb Cl_2 im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag Cl im Vakuum in Gramm	Verhältnis $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag Cl}$	Atomgewicht von Pb $\text{Ag} = 107 \cdot 88$
4 a	3·24177	3·35537	0·96614	206·054
5 a	3·94867	4·08686	0·96619	206·066
6 a	3·78263	3·91519	0·96614	206·053
7 a	3·68899	3·81830	0·96613	206·052
8 a	4·49731	4·65464	0·96620	206·070
	19·15937	19·83036	0·96616	206·059

Aus diesen Analysenserien ergibt sich für das aus dem kristallisierten Morogoro-Uranerz isolierte »Uranblei« das Atomgewicht von $206 \cdot 046 \pm 0 \cdot 014$.

Uranblei aus Brögerit von Moos.

Auch hier verfügten wir über zirka 30 g analysenreinen Bleichlorids. Wir führten zunächst mit einem nur zweimal kristallisierten Präparat zwei Bestimmungen aus, die uns darüber Aufschluß geben soll, ob sich dieses Material für unsere Zwecke eigne. Für diese zwei Analysen wurde das Chlorid im Platinschiffchen geschmolzen, für die Analysen der definitiven Serie jedoch im Quarzapparat destilliert.

Vorläufige Analysen.

Nummer der Analyse	Gewicht des Pb Cl ₂ im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag Cl im Vakuum in Gramm	Verhältnis Pb Cl ₂ : 2 Ag Cl	Atomgewicht von Pb Ag = 107·88
9	4·50069	4·65794	0·96624	206·082
10	4·49363	4·65060	0·96625	206·084
	8·99432	9·30854	0·96625	206·083

Definitive Analysen des destillierten Chlorids.

Verhältnis von Pb Cl₂ : 2 Ag.

Nummer der Analyse	Probe von Ag	Gewicht des Pb Cl ₂ im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag im Vakuum in Gramm	Verhältnis Pb Cl ₂ : 2 Ag	Atomgewicht von Pb Ag = 107·88
11	II	4·83605	3·76724	1·28371	206·060
12	II	3·97826	3·09903	1·28371	206·060
13	II	4·91204	3·82647	1·28370	206·057
		13·72635	10·69274	1·28371	206·059

Verhältnis von $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag Cl}$.

Nummer der Analyse	Gewicht des Pb Cl_2 im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag Cl im Vakuum in Gramm	Verhältnis $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag Cl}$	Atomgewicht von Pb $\text{Ag} = 107 \cdot 88$
11 a	4·83605	5·00512	0·96622	206·076
12 a	3·97826	4·11741	0·96620	206·072
13 a	4·91204	5·08425	0·96613	206·050
	13·72635	14·20678	0·96618	206·066

Für das aus dem krystallisierten Bröggerit von Moos isolierte Blei ermittelten wir also auf Grund dieser sechs Bestimmungen das Atomgewicht von $206 \cdot 063 \pm 0 \cdot 008$. Dieser Wert erscheint nahezu identisch mit dem für das »Uranblei« aus dem Morogoro-Uranerz gefundenen Atomgewichte. Ob die geringe Abweichung von 0·02 Atomgewichtseinheiten auf Versuchsfehler oder auf Beimengung von gewöhnlichem Blei oder stabilem Thorblei zurückzuführen ist, läßt sich heute nicht entscheiden.

Atomgewicht des gewöhnlichen Bleis.

Das für die folgenden Bestimmungen verwendete Bleichlorid war in der oben beschriebenen Weise gereinigt und wurde im Quarzapparate destilliert.

Verhältnis von $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag}$.

Nummer der Analyse	Probe von Ag	Gewicht des Pb Cl_2 im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag im Vakuum in Gramm	Verhältnis $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{ Ag}$	Atomgewicht von Pb $\text{Ag} = 107 \cdot 88$
14	II	6·17861	4·79374	1·28889	207·177
15	II	4·75170	3·68659	1·28891	207·182
16	II	4·83397	3·75047	1·28890	207·178
		15·76428	12·23080	1·28890	207·179

Verhältnis von $\text{PbCl}_2 : 2 \text{AgCl}$.

Nummer der Analyse	Gewicht des PbCl_2 im Vakuum in Gramm	Gewicht des Ag im Vakuum in Gramm	Verhältnis $\text{PbCl}_2 : 2 \text{AgCl}$	Atomgewicht von Pb Ag = 107·88
14 a	6·17861	6·36895	0·97011	207·193
15 a	4·75170	4·89837	0·97006	207·176
16 a	4·83397	4·98328	0·97004	207·170
	15·76428	16·25060	0·97007	207·180

Aus diesen sechs Bestimmungen berechnet sich das Atomgewicht des gewöhnlichen Bleis zu $\text{Pb} = 207 \cdot 180 \pm 0 \cdot 006$. Dieser Wert ist um 0·08 höher als das internationale Atomgewicht des Bleis. Demgegenüber ist zu bemerken, daß auch Richards und Lembert bei ihren Kontrollanalysen für reines Blei die Werte 207·14 und 207·16 finden. Dabei weisen sie darauf hin, daß Baxter bei einer von ihm in Harvard gemeinsam mit Grover durchgeführten neuerlichen Revision des Atomgewichtes des Blei, deren Resultate noch nicht publiziert sind, gleichfalls einen höheren Wert ermittelt hat, der bei zirka 207·2 zu suchen sein muß, denn sie sagen, daß ihr Mittelwert 207·15 etwa in der Mitte liege zwischen dem internationalen und dem neuen Baxter'schen Wert. Es wird Baxter's Sache sein, in der Frage nach dem wahren Atomgewicht des Bleis die Entscheidung zu fällen. Jedenfalls genügen die Resultate der von uns ausgeführten Analysen dem Zwecke, dem sie dienen sollten, nämlich als Kontrolle der angewandten Reinigungs- und Analysenmethoden.

Spektroskopische Untersuchung des Uranbleis.

Es erschien interessant, eine genaue spektroskopische Untersuchung unseres anscheinend reinen »Uranbleis« vorzunehmen. Auch Richards und Lembert haben mit Hilfe

eines Quarzspektrographen das Spektrum ihres Carnotit-Bleis vom Atomgewichte 206·59 photographiert und konnten nur die absolute Identität dieses Spektrums mit dem des gewöhnlichen Bleis konstatieren.

Wir verwendeten als Elektroden zur Erzeugung der Funken und Lichtbogen metallisches Blei, das wir einerseits aus dem Morogoro-Präparat und andererseits aus reinem Bleinitrat herstellten. Dabei verfahren wir in folgender Weise: Die von den Analysen des Morogoro-Bleis stammenden Filtrate wurden nach Ausfällung des Silbers bis zur Krystallisation des Bleichlorids eingedampft. Dieses wurde mit Ammoniak hydratisiert und das Hydroxyd in Salpetersäure gelöst. Das Nitrat wurde einmal umkrystallisiert und sodann mit Ammoniak wieder in Hydroxyd verwandelt. Das getrocknete Hydroxyd reduzierten wir mit reinem elektrolytischen Wasserstoff zu Metall in einem Quarzschiffchen. Das geschmolzene Metall wurde in Glasröhrchen aufgesaugt, wobei wir einen schönen Metalldraht erhielten, der direkt als Elektroden zur Erzeugung der Funkenspektren benutzt werden konnte. In gleicher Weise gewannen wir gewöhnliches metallisches Blei aus dem Nitrat, das für die Zwecke der Atomgewichtsbestimmung hergestellt worden war.

Zunächst wurde mit Rücksicht auf die relative Kostbarkeit des Materials ein Übersichtsspektrum mit Hilfe eines festarmigen zweiprismigen Spektrographen von Zeiß aufgenommen. Als Elektroden dienten die erwähnten drahtförmigen Stücke von »Uranblei«, respektive reinem Blei. Den Funken lieferte ein Induktorium, das primär mit etwa 5 Ampere bei 50 Volt betrieben wurde; im Sekundenkreis war eine Kapazität eingeschaltet.

Selbstverständlich treten im Funkenspektrum die Luftlinien sehr stark auf, so daß die Übersicht etwas gestört ist. Irgend welche Unterschiede zwischen den beiden Spektren waren selbst bei stark vergrößerter Projektion nicht wahrzunehmen.

Da mit Rücksicht auf die kleine Dispersion des Apparates Wellenlängenunterschiede in den Spektren der beiden Bleiprobeen eventuell verschwinden konnten, wurde auch eine

Aufnahme mit einer wesentlich größeren Dispersion gemacht.

Dies wurde uns durch das freundliche Entgegenkommen von Prof. E. Haschek ermöglicht, der uns über seine Untersuchung folgenden Befund mitteilt:

»Das Spektrum wurde aufgenommen mit dem großen Gitter des Zweiten physikalischen Institutes, das bei 4.5 m Krümmungsradius des Konkavspiegels 72.000 Linien auf der geteilten Fläche (20.000 per englischen Zoll) enthält. Die Photographien im ersten Spektrum wurden mit Gleichstrom von etwa 5 Ampere auf einer 75 cm langen, entsprechend gebogenen Platte hergestellt, die einen Bereich von 2000 A. E. umfaßt. Die Aufnahme reicht von etwa $\lambda = 2400$ bis $\lambda = 4500$ A. E. Die Expositionszeit betrug etwa 5 bis 10 Sekunden. Als Elektroden dienten Kupferstücke von 5 mm Dicke, die an dem einen Ende angebohrt und leicht schüsselförmig ausgedreht waren. In die Vertiefung wurde unter Zuhilfenahme von Kolophonium »Uranblei«, respektive gewöhnliches Blei aufgeschmolzen, so daß der Regulus die ganze obere Fläche bedeckte und eine konvexe Erhebung über dem Kupferstift bildete.

Die Aufnahmen zeigen nur die zwei stärksten Kupferlinien bei 3247 und 3274 als relativ schwache Linien mit derselben Intensität, wie sie auch im Vergleichsspektrum (Eisen) auftreten. An fremden Verunreinigungen konnte nur in äußerst schwachen Linien Mg, Ca, Al, Ag und vielleicht auch Zinn nachgewiesen werden. Dabei sei erwähnt, daß Mg, Ca und Al in Spuren fast immer nachgewiesen werden können, so daß die Vermutung besteht, sie könnten vielleicht aus der Luft, eventuell auch aus dem Kolophonium stammen. Die Anwesenheit von einer Spur Silber erklärt sich ohne weiteres daraus, daß das »Uranblei« aus silberhaltigen Analysenfiltraten gewonnen war.

Es war das Spektrum von »Uranblei« und Blei unmittelbar untereinander auf derselben Platte photographiert. Abgesehen von einem kleinen Unterschied in der Exposition, der nur bei den allerschwächsten Linien merkbar ist, sind die beiden Spektren vollkommen identisch: sowohl im Charakter der Linien als auch in der Wellenlänge ist ein Unter-

schied absolut nicht zu bemerken. Auf den beiliegenden Tafeln ist auf fünf Streifen die Platte in der Originalgröße reproduziert (»Uranblei« in der Mitte). Die Reproduktion zeigt die völlige Identität der Spektren.«

Gerne sagen wir Prof. Haschek auch an dieser Stelle für die mühevollte Untersuchung unseren herzlichsten Dank.

Zusammenfassung.

Es wurden Atomgewichtsbestimmungen von verschiedenen Bleiprobe n ausgeführt, die aus reiner Pechblende von St. Joachimsthal, aus dem krystallisierten Uranerz von Morogoro in Deutsch-Ostafrika und aus Bröggerit von Moos in Norwegen isoliert worden waren.

1. Blei aus Pechblende von St. Joachimsthal. $8 \cdot 15907 \text{ g}$ Pb Cl_2 gaben $8 \cdot 43424 \text{ g}$ Ag Cl , woraus sich das Atomgewicht $\text{Pb} = 206 \cdot 405$ berechnet. Hier liegt offenbar ein Gemisch von »Uranblei« (Ra G und Ac E) mit gewöhnlichem Blei vor.

2. Blei aus krystallisiertem Uranerz von Morogoro. $19 \cdot 15937 \text{ g}$ Pb Cl_2 verbrauchten $14 \cdot 92635 \text{ g}$ Ag und $19 \cdot 15937 \text{ g}$ Pb Cl_2 gaben $19 \cdot 83036 \text{ g}$ Ag Cl , woraus sich für dieses »Uranblei« das Atomgewicht $206 \cdot 046 \pm 0 \cdot 014$ ergibt. Hier liegt möglicherweise das reine »Uranblei«, d. h. das reine, anscheinend stabile Endprodukt des radioaktiven Zerfalles des Urans vor.

3. Blei aus Bröggerit von Moos. $13 \cdot 72635 \text{ g}$ Pb Cl_2 verbrauchten $10 \cdot 69274 \text{ g}$ Ag und $13 \cdot 72635 \text{ g}$ Pb Cl_2 gaben $14 \cdot 20678 \text{ g}$ Ag Cl , entsprechend einem Atomgewicht des Bleis von $206 \cdot 063 \pm 0 \cdot 008$. Dieser Wert ist nahezu identisch mit dem Atomgewichte des aus dem Morogoro-Uranerz isolierten Bleis, so daß auch hier vielleicht reines »Uranblei« vorliegt.

4. Gewöhnliches Blei. Die mit gewöhnlichem reinen Blei ausgeführten Kontrollanalysen hatten folgende Resultate: $15 \cdot 76428 \text{ g}$ Pb Cl_2 verbrauchten $12 \cdot 23080 \text{ g}$ Ag und gaben gleichzeitig $16 \cdot 25060 \text{ g}$ Ag Cl , entsprechend dem Atomgewichte $\text{Pb} = 207 \cdot 180 \pm 0 \cdot 006$. Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit den von T. W. Richards und M. E. Lem-

bert sowie von Baxter und Grover neuerdings für dieses Element ermittelten Atomgewichten.

Der Vergleich der Spektren des »Uranbleis« aus dem krystallisierten Uranerz von Morogoro und des gewöhnlichen Bleis ergab, sowohl was Funken- wie auch Bogenspektrum betrifft, die absolute Identität derselben.

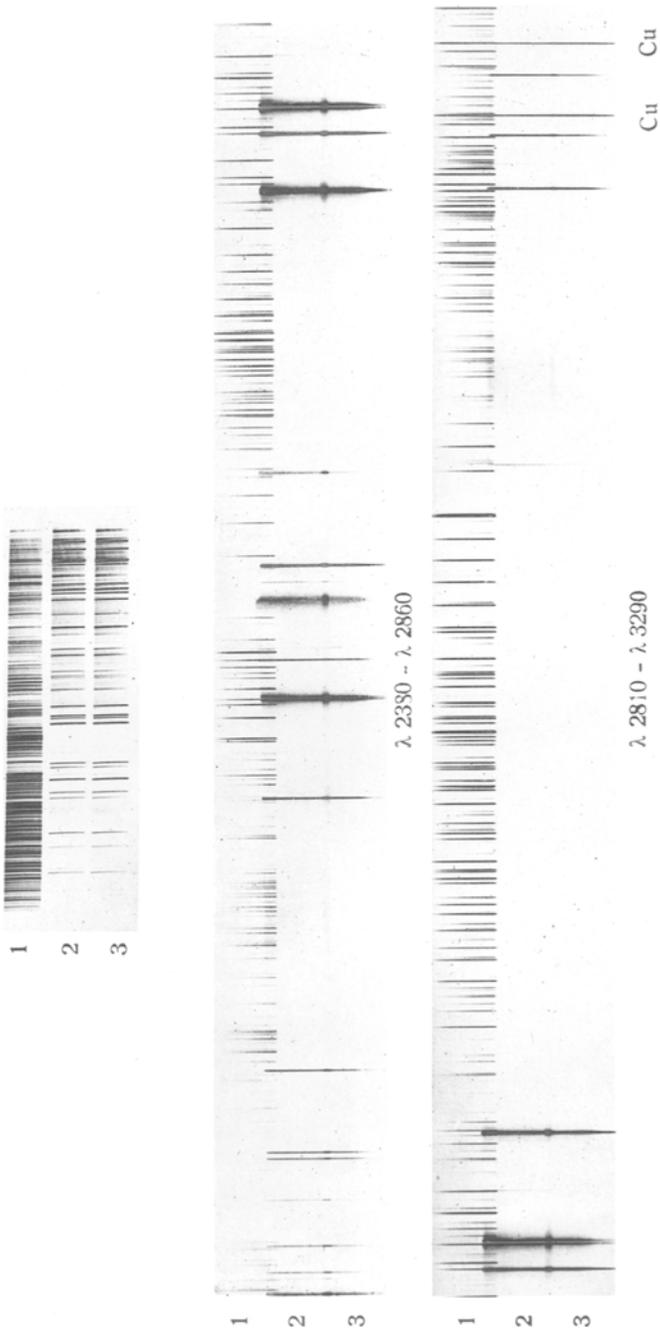
Wir kommen zum Schlusse der angenehmen Pflicht nach, der Kaiserl. Akademie unseren Dank abzustatten für die Gewährung einer Subvention, durch welche uns die Beschaffung der kostbaren Ausgangsmaterialien und damit die Ausführung der vorliegenden Untersuchung ermöglicht wurde.

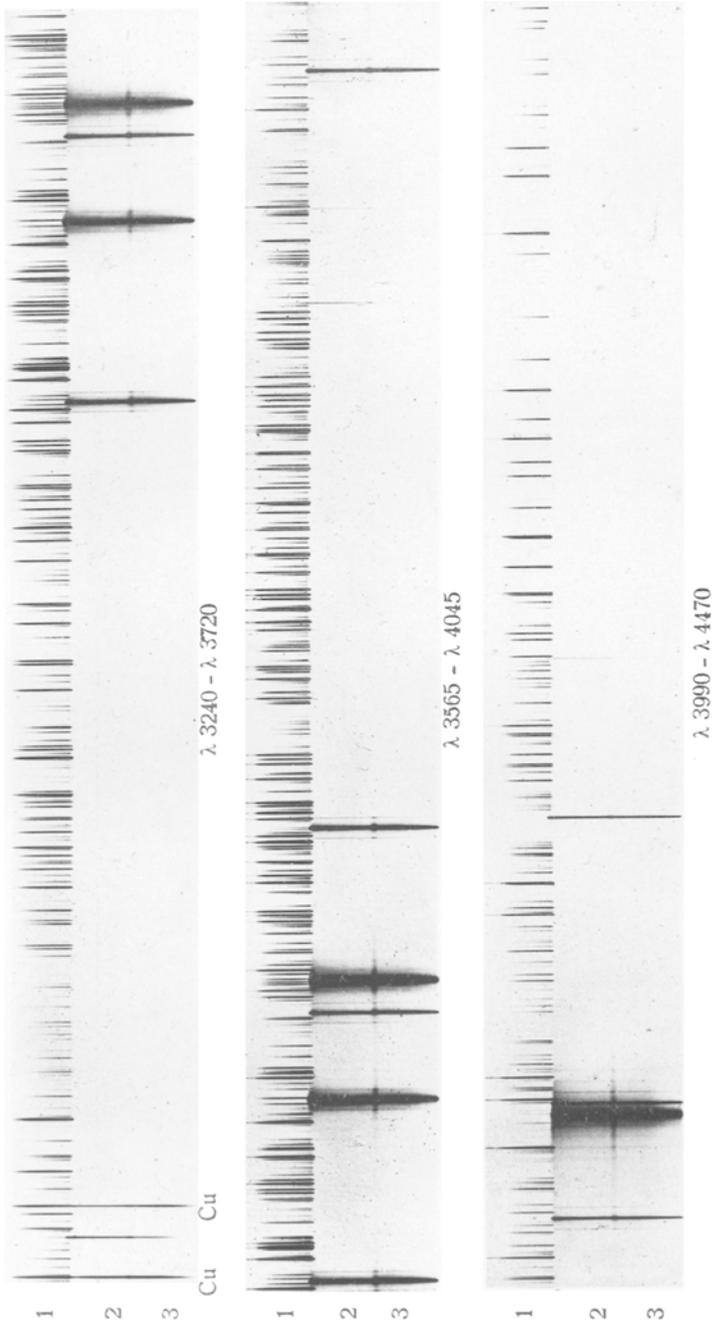
Erklärung der Tafeln.

Auf den folgenden zwei Tafeln sind die Spektralaufnahmen wiedergegeben. Auf Tafel I findet sich zunächst das mit dem Quarzspektrographen unter Verwendung des Funkens aufgenommene Übersichtsspektrum. Die folgenden zwei Streifen auf dieser Tafel sowie die Spektralstreifen auf Tafel II geben den Anblick des Bogenspektrums, aufgenommen mit dem großen Gitter in der Originalgröße. Bei allen Spektralaufnahmen ist mit 1. das Spektrum des Eisens, mit 2. das des »Uranbleis«, mit 3. das des gewöhnlichen Bleis bezeichnet.

Beim Gitterspektrum ist der Wellenlängenbereich der einzelnen Streifen approximativ angegeben.

Über das Atomgewicht des Uranbleis.





Lichtdruck v. Max Jaffé, Wien