

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

1921. Heft I

Januar- bis März-sitzung

München 1921

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)



Revision des Atomgewichtes des Berylliums. Analyse des Berylliumchlorids. I. Mitteilung.

Von O. Hönigschmid und L. Birckenbach.

Vorgelegt in der Sitzung am 5. März 1921.

Bisher war nur einmal und zwar 1880 von Nilson und Pettersson¹⁾ versucht worden, das Atomgewicht des Berylliums durch die Analyse des wasserfreien Berylliumchlorids zu ermitteln. Die Methode mußte aber aufgegeben werden, da die zur Darstellung des Chlorids verwendeten Glasröhren bei der Sublimation desselben stets angegriffen wurden und das Analysenpräparat durch Kalk, der aus dem Glas aufgenommen worden war, verunreinigt erschien. Die genannten Autoren bestimmten deshalb das gesuchte Atomgewicht aus dem Verhältnis von wasserfreiem Sulfat zum Oxyd und fanden es so zu $\text{Be} = 9,113$. Die gleiche Methode verwendeten auch Krüss und Morath²⁾ und kamen zu dem Wert $\text{Be} = 9,062$. Schließlich analysierte Parsons³⁾ zwei organische Berylliumsalze, nämlich das Acetylacetonat $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ und das basische Acetat $\text{Be}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$, indem er gewogene Mengen der beiden Salze in Nitrat und durch Glühen des letzteren in Oxyd verwandelte. Er gelangt zu dem Atomgewicht $\text{Be} = 9,112$.

Die internationale Atomgewichtskommission rundet den Mittelwert der besprochenen Bestimmungen, der einzigen, die unter den bisher ausgeführten ernstliche Beachtung verdienen,

1) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1451 (1880).

2) Liebigs Ann. 262, 38 (1891).

3) Journ. Amer. Ch. Soc. 26, 721 (1904) und 27, 1204 (1905).

auf $Be = 9,1$ ab. Dieser Wert soll nach allgemeiner Annahme der Wahrheit sehr nahe kommen.

Eine Revision dieses Atomgewichtes erschien wünschenswert, da keine der angewandten Methoden den Anspruch auf hohe Zuverlässigkeit erheben darf. Die Wägung des pulverförmigen Oxyds kann wegen der Adsorption von Luft keine genauen Werte liefern, falls sie nicht im Vakuum ausgeführt wird. Wird diese Fehlerquelle nicht genügend beachtet und eliminiert, so wird ein zu hohes Gewicht des Oxyds und damit ein zu hohes Atomgewicht des Berylliums gefunden.

Auch vom theoretischen Gesichtspunkte bietet das Atomgewicht des Berylliums einiges Interesse. Das Beryllium ist unter den ersten 27 Elementen des periodischen Systems das einzige Element mit paarer Ordnungszahl, dessen Atomgewicht nicht ein ganzzahliges Multiplum von Helium ist, wie es die von Rydberg für die Atomgewichte dieser Elemente aufgestellte allgemeine Formel $At. Gew. = 4n$ verlangt, wobei n eine ganze Zahl bedeutet. Die ungerade Atomgewichtszahl $Be = 9$ scheint nach den neueren Anschauungen darauf hinzuweisen, daß das, was wir heute als das Element Beryllium ansehen, tatsächlich ein Isotopengemisch ist. Für die Beurteilung dieser Frage ist eine genaue Kenntnis dieser Atomgewichtsgröße die erste notwendige Voraussetzung.

Bei der Wahl der Bestimmungsmethode entschieden wir uns für die uns als zuverlässigste und genaueste erscheinende, nämlich für die Analyse des wasserfreien Chlorids, da wir hoffen durften, mit Hilfe der schon früher beschriebenen Quarzglasapparatur die Schwierigkeiten, denen andere Forscher bei der Darstellung des Chlorids begegnet waren, überwinden zu können.

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir das Berylliumkarbonat des Handels, welches wir in Acetat überführten, das durch mehrmalige Kristallisation aus Eisessig, wodurch Eisen und Aluminium rasch entfernt werden, und durch Sublimation gereinigt wurde. Das sublimierte Acetat lösten wir in Salpetersäure und versetzten die Lösung nach der Entfernung der Essigsäure durch Destillation mit überschüssigem Ammon-

karbonat. Das zuerst ausfallende Berylliumkarbonat löste sich im Überschuß des Fällungsmittels vollkommen klar auf, d. h. Eisen und Aluminium waren nicht mehr vorhanden. Trotzdem wurde die Lösung filtriert und dann durch andauerndes Kochen das Berylliumkarbonat wieder zur Abscheidung gebracht. Aus dem reinen Karbonat wurde schließlich durch Glühen im elektrischen Muffelofen Oxyd bereitet.

Zur Darstellung des Chlorids wurde ein Gemisch von Oxyd und Zuckerkohle in einem Strom von reinem, trockenem Chlor erhitzt, das gebildete Chlorid noch ein zweitesmal im Chlorstrom in ein gewogenes Quarzröhrchen sublimiert, und darin geschmolzen. Das Quarzröhrchen mit dem Chlorid wurde schließlich, nachdem es im Stickstoffstrom abgekühlt und der Stickstoff durch trockene Luft verdrängt war, in sein Wägegglas eingeschlossen, ohne mit der Außenluft in Berührung gekommen zu sein. So gelang es, ein definiertes, geschmolzenes Berylliumchlorid gefahrlos zur genauen Wägung zu bringen. Bezüglich der näheren Details der Darstellung und Sublimation des Chlorids verweisen wir auf die ausführliche Beschreibung des Quarzapparates und der zu befolgenden Arbeitsweise, die der eine von uns gelegentlich seiner Atomgewichtsbestimmung des Urans¹⁾ gegeben hat.

Das wasserfreie Berylliumchlorid reagiert sehr heftig mit Wasser unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, der zu Nebelbildung Anlaß gibt, weshalb bei der Auflösung des Chlorids einige Vorsichtsmaßregeln zu beachten waren. Wir benutzten zur Auflösung einen 1 Liter-Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem 4-Kugelrohr. Der Kolben wurde mit ca. 250 cc reinsten Wassers beschickt, das Kugelrohr mit Wasser durchgespült und nun das gewogene Quarzröhrchen mit dem Chlorid an einem dünnen Platindraht, der durch das Kugelrohr hindurch ging, in dem Kolben schwebend aufgehängt, so daß sich das Chlorid zunächst unmittelbar über dem Wasserniveau befand, ohne dieses zu berühren. Nachdem es einige Zeit der

¹⁾ Hönigschmid, Monatsh. f. Ch. 36, 355 (1915).

Wirkung des Wasserdampfes ausgesetzt war, wurde das Röhrchen ganz allmählich in das Wasser gesenkt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Auflösung so langsam erfolgte, daß keine Spur von Nebelbildung zu beobachten war. Durch Vorversuche war festgestellt worden, daß selbst bei raschem Eintauchen des Quarzröhrchens in das Wasser, wobei deutliche Nebelbildung eintrat, höchstens im Innenraum des Schliffes des Kugelrohrs mit Methylorange Säure nachzuweisen war, keineswegs mehr aber in den Kugeln selbst. Überdies wurde noch vorsichtshalber ein Abschluß des Kugelrohrs mit Wasser dadurch erzielt, daß in dasselbe ein dicht passendes Glasrohr eingeführt wurde, das am unteren Ende zu einer Spitze ausgezogen war, durch welche der Platindraht hindurch ging. Jetzt konnte die oberste Kugel sowie das Glasrohr selbst mit Wasser gefüllt werden, wodurch es möglich war, zu kontrollieren, ob überhaupt bei der Auflösung eine Gasentwicklung stattfand. Die Auflösung wurde so langsam geleitet, daß keine Gasblasen durch den Wasserverschluß aufstiegen. Die erzielte Lösung wurde nach Entfernung des Quarzröhrchens quantitativ in den Fällungskolben übertragen, der einen Inhalt von 3 Liter hatte und mit präzis eingeschliffenen Stopfen versehen war.

Nachdem durch gravimetrische Bestimmung des Verhältnisses $\text{BeCl}_2 : 2 \text{AgCl}$ ein erster Wert für das gesuchte Atomgewicht ermittelt war, wurde durch gravimetrische Titration mit genau abgewogenen Silbermengen unter Zuhilfenahme des Nephelometers das Verhältnis $\text{BeCl}_2 : 2 \text{Ag}$ bestimmt. Die bisher ausgeführten Analysen werden in der beigefügten Tabelle mitgeteilt.

Alle benötigten Reagentien, wie Wasser, Salpetersäure, Silber und Ammoniumkarbonat waren in sorgfältigster Weise nach den wiederholt von dem einen von uns beschriebenen Methoden gereinigt.

Das verwendete Chlor war für uns von der Badischen Anilin- und Sodafabrik durch fraktionierte Destillation gereinigt worden und wurde uns in einem Stahlzylinder verflüssigt zur Verfügung gestellt.

Die Wägungen wurden mit einer hoch empfindlichen Rueprechtwaage mittels Gegengewichten ausgeführt und auf den luftleeren Raum reduziert. Das bisher nicht bekannte spez. Gewicht des geschmolzenen Berylliumchlorids bestimmten wir vorläufig in Xylol vom spez. Gewicht 0,856 zu 1,90.

Folgende Vakuumkorrekturen kamen bei den mit Quarzgewichten ausgeführten Wägungen zur Anwendung:

	spez. Gew.	Vak.-Korr. für 1 g
Quarzgewichte	2,65	—
Be Cl ₂	1,90	+ 0,18 mg
Ag	10,49	— 0,338 „
Ag Cl	5,6	— 0,24 „

I. Analysenserie.

Verhältnis von Be Cl₂ : 2 Ag Cl.

Nr. d. Anal.	Be Cl ₂ i. Vak.	Ag Cl i. Vak.	Be Cl ₂ : 2 Ag Cl	At. Gew. v. Be
1	1,11820	4,01060	0,278811	9,014
2	1,71704	6,15797	0,278832	9,020
3	1,75631	6,29918	0,278815	9,015
			Mittel	9,016

II. Analysenserie.

Verhältnis Be Cl₂ : 2 Ag.

Nr. d. Anal.	Be Cl ₂ i. Vak.	Ag i. Vak.	Be Cl ₂ : 2 Ag	At. Gew. v. Be
4	2,24141	6,05027	0,370464	9,017
5	2,79454	7,54344	0,370460	9,016
6	1,81164	4,89023	0,370461	9,017
7	2,53396	6,84001	0,370449	9,014
8	2,25154	6,07739	0,370478	9,020
9	2,66893	7,20424	0,370467	9,018
			Mittel	9,017

Als Mittel dieser sechs Bestimmungen des Verhältnisses $\text{BeCl}_2 : 2 \text{Ag}$ ergibt sich für das Atomgewicht des Berylliums der Wert $\text{Be} = 9,017$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,0013$, wenn als Basis für die Berechnung die Atomgewichte von Silber und Chlor zu 107,88 resp. 35,457 angenommen werden. Dieser Wert ist um ca. 1% niedriger als der für Beryllium international angenommene.

Die vorliegende Untersuchung, die fortgesetzt wird, wurde von der Bayer. Akademie der Wissenschaften durch Gewährung einer Subvention aus den Mitteln der Königsstiftung zum Adolf von Baeyer-Jubiläum gefördert, wofür auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen sei.