

218. O. Hönigschmid und L. Birckenbach: Revision des Atomgewichtes des Bors. Analyse des Bortrichlorids.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 19. April 1923.)

In den allerletzten Jahren wurde von allen Atomgewichtskommissionen das bis dahin allgemein gültige Atomgewicht des Bors $B=11.0$, das sich durch 20 Jahre in der internationalen Tabelle, d.h. seit ihrem Bestehen, unverändert erhalten hatte, um ca. 1% erniedrigt, und zwar infolge der Ergebnisse der mit größter Sorgfalt ausgeführten Neubestimmung desselben durch van Haagen und Smith¹⁾, welche zu dem Werte 10.90 führte.

Die genannten Autoren benutzten zur Bestimmung dieses Atomgewichtes die Umwandlung von wasserfreiem geschmolzenem Borax in Sulfat, Nitrat, Carbonat, Chlorid und Fluorid. Diese fünf unabhängigen Verhältnisse, von denen jedes ein anderes Bezugselement benutzte, ergaben in ausgezeichneter Übereinstimmung den gleichen Wert. van Haagen und Smith konnten zeigen, daß geschmolzener Borax noch hartnäckig Spuren von Wasser (ca. 0.2—0.3%) zurückhält, die erst bei andauerndem Schmelzen in einem trockenen Luftstrom abgegeben werden. Sie sehen darin eine Fehlerquelle, welche von anderen Forschern, die sich gleichfalls des geschmolzenen Borax als Ausgangsmaterials zur Ermittlung des Atomgewichtes des Bors bedienten, nicht genügend beachtet worden war, und die für den gefundenen höheren Wert verantwortlich zu machen ist. Eine besondere Stütze für den neuen Wert könnte man darin erblicken, daß van Haagen und Smith durch Umwandlung des Borax in Natriumfluorid und Überführung des letzteren in Sulfat für Fluor das Atomgewicht $F=19.005$ berechnen, wenn der Berechnung das neue Bor-Atomgewicht zugrunde gelegt wird. Dieses Atomgewicht des Fluors ist nahezu identisch mit dem von Moles und Batuecas²⁾ durch Bestimmung der Dichte des FCH_3 ermittelten $F=19.002$.

Besonderes Interesse gewann das Atomgewicht des Bors in jüngster Zeit, als es Aston³⁾ mit Hilfe der Massenspektroskopie gelungen war nachzuweisen, daß das Bor komplexer Natur ist und aus zwei Isotopen mit den Atomgewichten 10 und 11 besteht. Das Atomgewicht des Misch-Elementes muß also niedriger als 11 sein, womit ja der Befund von van Haagen und Smith im Einklange steht.

Schien somit der neue Wert experimentell gut gesichert und durch theoretische Gründe gestützt, so hielten wir es doch für nötig, eine Revision desselben nach einer prinzipiell verschiedenen Methode vorzunehmen, zumal die Untersuchung von van Haagen und Smith, obwohl bei derselben sonst alle Fehlerquellen beachtet und vermieden scheinen, doch in einem Punkte der Kritik nicht standhält. Der Borax scheint uns kein einwandfreies Ausgangsmaterial für eine Atomgewichtsbestimmung zu sein, da immerhin die Möglichkeit besteht, daß er neben dem Tetraborat auch noch höhere Polyborate, wie sie Attenberg beschrieben hat, wenigstens in Spuren enthalten kann.

Wir entschieden uns für die Analyse der Borhalogenide, die uns gute Aussicht auf Erfolg zu bieten schien. Schon zweimal wurde diese Methode für den gleichen Zweck benutzt, und zwar 1892 von Hoskyns-Abraham, der durch Titration mit Silber das Verhältnis $BCl_3:3Ag$ bestimmte und

¹⁾ van Haagen und Smith: Carnegie Inst. Publ. Washington, No. 267 [1918].

²⁾ Moles und Batuecas: Journ. chim. phys. 17, 537 [1916].

³⁾ Aston, Nature 105, 547 [1920]; Phil. Mag. 40, 628 [1920].

den Wert $B = 10.80$ erhielt. Desgleichen analysierte Gautier sowohl das Borchlorid wie auch das -bromid, indem er das Halogen mit Silber fällte und das Halogensilber wog. Er fand bei der Chlorid-Analyse $B = 10.947$ und bei der Bromid-Analyse $B = 11.016$. Gegen Hoskyns-Abraham wurde eingewendet, daß sein Bromid wahrscheinlich Bromwasserstoff enthalten habe, wodurch sich sein niedrigerer Wert erklären ließe.

Wir begannen die Untersuchung mit der Analyse des Bortrichlorids, über deren Ergebnis im Nachstehenden kurz berichtet werden soll.

Das Borchlorid wurde uns in Glaskugeln eingeschmolzen von Prof. A. Stock zur Verfügung gestellt, der in voranstehender Mitteilung die Gewinnung und Reinigung desselben näher beschrieben hat. Es wurde im Prinzip durch Einwirkung von trockenem Chlor auf elementares Bor dargestellt, über Quecksilber von überschüssigem Chlor befreit und in einer sorgfältigst getrockneten Glasapparatur im absol. Vakuum einer sehr weitgehenden Fraktionierung unterworfen, die so geleitet wurde, daß nur die Mittelfraktion, die frei war von dem niedriger siedenden HCl und den höher siedenden Siliciumchloriden, in die Glaskugeln eingeschmolzen wurde. Die Reinheit einer jeden Probe wurde durch Tensionsbestimmungen bei 0° kontrolliert, durch welche sich noch kleinste Spuren von Verunreinigungen nachweisen lassen. Dieses Borchlorid war jedenfalls nach den besten Methoden gereinigt und so rein, wie es von einem Forscher, der über eine vollkommene Apparatur und langjährige Erfahrung auf diesem Arbeitsgebiete verfügt, gewonnen werden kann.

Die Glaskugeln von etwa 1.5 ccm Inhalt waren mit zwei einander gegenüberstehenden engen Ansatzröhrchen versehen, die vor der Wägung mit einem scharfen Glasmesser geritzt wurden. Sie wurden zunächst sorgfältigst gewaschen und nach dem Abtrocknen mit einem nicht fasernden Leinentuch in einem Exsiccator ohne Trockenmittel einige Stunden neben der Wage belassen.

Wir wogen die Kugeln zunächst in Luft durch Substitution mit Quarzgewichten und dann unter Wasser zur Bestimmung des Auftriebes. Die gewogenen Kugeln brachten wir in einen starkwandigen Erlenmeyer-Kolben mit präzis eingeschliffenem Stopfen, der mit ca. 300 ccm reinsten Wassers beschickt war. Um einen Unterdruck im Kolben zu erzeugen, evakuierten wir ihn teilweise unter einer tubulierten Glasglocke, wobei eine einfache Vorrichtung es ermöglichte, im geeigneten Moment den Stopfen einzusetzen. Sodann kühlten wir den verschlossenen Kolben bis auf 0° und öffneten die Kugel durch heftiges ruckweises Schütteln des Kolbens. Die Ansatzröhrchen brachen an der angeritzten Stelle ab, ohne daß (höchstens ausnahmsweise einmal) die Kugel zerschmettert wurde, so daß relativ wenig einzelne Glasscherben vorhanden waren. Die Zersetzung des Chlorids erfolgte in ziemlich harmloser Weise ohne jegliche Explosion, allerdings unter starker Entwicklung von HCl -Nebeln, die sich aber rasch durch sanftes Umschwenken des Kolbens absorbieren ließen. Nach mehrstündigem Stehen in Eis wurde der Kolben geöffnet, wobei stets ein bedeutender Unterdruck konstatiert wurde. Die Lösung wurde durch einen gewogenen Platin-Neubauer-Tiegel filtriert, die Scherben sorgfältigst im Tiegel gesammelt und mit reinstem Wasser erschöpfend ausgewaschen. Die Tiegel mit den Scherben wurden 12 Stdn. bei 300° im Porzellan-Trockenofen getrocknet und dann nach mehrstündigem Verweilen im Exsiccator neben der Wage mit Quarzgewichten gewogen.

Das wahre Gewicht M des Bortrichlorids, bezogen auf den luftleeren Raum, berechneten wir mit Hilfe folgender Gleichung:

$$M = \left(M_1 + \frac{M_1 - M_2}{s_W - s_L} \cdot s_L \right) \cdot \left(1 - \frac{s_L}{s_Q} \right) - M_3,$$

wobei bedeuten:

M_1 = Gewicht der Kugel mit BCl_3 in Luft,
 M_2 = » » » » » unter Wasser,
 M_3 = » » Glasscherben,
 s_W = spez. Gewicht des Wassers bei t^0 ,
 s_L = » » der Luft bei t^0 und b mm Druck,
 s_Q = » » » Quarzgewichte.

Alle benötigten Reagenzien, wie Wasser, Ammoniak und Silber waren nach den zuverlässigsten, von uns schon öfter beschriebenen Methoden gereinigt worden, und es genüge hier der Hinweis auf unsere ausführliche Mitteilung über die Atomgewichtsbestimmung des Wismuts⁴⁾.

Zur Ermittlung des gesuchten Atomgewichtes bestimmten wir nach den üblichen Methoden der Harvard-Schule die beiden Verhältnisse $\text{BCl}_3:3\text{Ag}:3\text{AgCl}$. Zunächst wurde in zwei Vorversuchen durch Fällung mit überschüssigem Silber und Wägung des gefällten Chlorsilbers das angenäherte Atomgewicht des Bors ermittelt. Dieses diente für die folgenden Bestimmungen des Verhältnisses $\text{BCl}_3:3\text{Ag}$ durch gravimetrische Titration als Basis zur Berechnung der dem gewogenen BCl_3 äquivalenten Silbermenge. Das berechnete Silber wurde durch Substitution genauest ausgewogen, wobei es unser großer Vorrat an Silber-Reguli verschiedener Größe ermöglichte, die gewünschte Menge Silber bis auf 0.1–0.2 mg direkt auf die Wagschale zu legen. Das gewogene Silber wurde in Salpetersäure (D 1.2) gelöst, die Lösung auf ca. 0.1-Normalität gebracht und quantitativ zu der vorbereiteten Analyselösung gefügt. Nach intensivem Schütteln blieb der Kolben 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, wurde dann in Eis gepackt und verblieb darin mehrere Tage. Die Löslichkeit des Chlorsilbers wird durch die Abkühlung auf ca. 0.05 mg Ag in 100 ccm herabgesetzt, was für die nachfolgende nephelometrische Untersuchung von großem Vorteil ist, da die Erkennung der Helligkeitsunterschiede um so leichter ist, je geringer die durch Ausfällung des gelösten Chlorsilbers erzeugte Trübung ist.

Aus der vollkommen geklärten eisgekühlten Lösung wurden dann je zwei Proben für das Nephelometer entnommen und durch Zufügen gleicher Mengen der äquivalenten Standardlösungen von Silbernitrat und Kaliumchlorid (1 g Ag in 1000 ccm) auf überschüssiges Silber- oder Chlor-Ion geprüft. Der so festgestellte Überschuß an dem einen oder anderen Ion wurde durch gemessene Mengen der entgegengesetzten verd. Standardlösung (0.1 g Ag:1000 ccm) kompensiert und die nephelometrische Untersuchung so oft wiederholt, bis vollkommene Äquivalenz erreicht war.

Nach Beendigung der Titration wurde ein Überschuß von 0.1 g Ag pro 1 l der Lösung zugefügt, gut durchgeschüttelt und bis zur vollständigen Klärung der überstehenden Lösung stehen gelassen, was nach einigen Tagen erreicht war. Dann wurde die klare Lösung mittels eines Hebers durch einen Platin-Neubauer-Tiegel geschickt, das gut abgesetzte Chlorsilber 10-mal mit angesäuertem Wasser (2 ccm HNO_3 :1000 ccm), das mit

⁴⁾ Hönigschmid und Birckenbach, B. 54, 1873 [1921].

Eis gekühlt war, dekantiert und schließlich im Filtriertiegel gesammelt. Dieser wurde mindestens 12 Std. bei 300° getrocknet und, nachdem er mehrere Stunden im Exsiccator neben der Wage gestanden, gewogen.

Wir benutzten eine Rueprecht-Wage, die auf 0.01 mg empfindlich ist und einen Gewichtssatz aus Bergkrystall mit Bruchgrammen aus Platin, der nach der Methode von T. W. Richards geeicht war. Alle Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt und auf das Vakuum reduziert. Dabei kamen folgende Vakuum-Korrekturen zur Anwendung:

	spez. Gew.	Vakuum-Korrektur für 1 g
Quarzgewichte	2.65	—
Ag	10.49	—0.338 mg
Ag Cl	5.6	—0.240 »

Im ganzen haben wir 3 verschiedene Proben von Borchlorid zu je 4—6 Kugeln analysiert.

Probe I war von Stock vor mehreren Jahren dargestellt worden und diente damals zur Bestimmung verschiedener physikalischer Konstanten des BCl_3 . Das Präparat wurde von Stock vor der Abfüllung in die Kugeln einer weitgehenden Fraktionierung unterworfen. Die gefüllten Kugeln blieben 4 Monate liegen, bevor sie analysiert werden konnten, so daß es nicht ausgeschlossen ist, daß während dieser langen Zeit das Glas etwas angegriffen wurde.

Probe II wurde von Stock neu hergestellt und sofort nach Fertigstellung von uns analysiert.

Probe III war ein käufliches Borchlorid, welches Stock in der vorstehend beschriebenen Weise durch Behandlung mit Quecksilber und Fraktionierung reinigte. Auch dieses Präparat wurde sofort nach Herstellung analysiert.

In der folgenden Zusammenstellung sind alle ausgeführten Analysen vereinigt.

Probe I. Vorläufige Serie. Verhältnis $\text{BCl}_3 : 3 \text{ Ag Cl.}$							
Nr. d. Anal.	t_L	t_W	b	BCl_3 i. Vak.	AgCl i. Vak.	$\text{BCl}_3 : 3 \text{ AgCl}$	At.-Gew.
1	19°	20°	726	1.53349	5.62574	0.272585	10.843
2	25°	26°	726	1.86952	6.85874	0.272575	10.839
				<u>3.40301</u>	<u>12.48448</u>	<u>0.272580</u>	<u>10.841</u>
Endgültige Serie. Verhältnis $\text{BCl}_3 : 3 \text{ Ag.}$							
Nr. d. Anal.	t_L	t_W	b	BCl_3 i. Vak.	Ag i. Vak.	$\text{BCl}_3 : 3 \text{ Ag}$	At.-Gew.
3	27°	27°	726	1.58756	4.38365	0.362155	10.837
4	25°	25°	719	1.56140	4.31122	0.362171	10.842
5	24°	24°	716	3.02907	8.36399	0.362156	10.837
				<u>6.17803</u>	<u>17.05886</u>	<u>0.362161</u>	<u>10.838 ± 0.002</u>
$\Delta = \frac{5}{10000}, \Delta_1 = \frac{3}{10000}, \Delta_2 = \frac{1.7}{10000}^6).$							
Verhältnis $\text{BCl}_3 : 3 \text{ Ag Cl.}$							
Nr. d. Anal.	t_L	t_W	b	BCl_3 i. Vak.	AgCl i. Vak.	$\text{BCl}_3 : 3 \text{ AgCl}$	At.-Gew.
3a	27°	27°	726	1.58756	5.82416	0.272582	10.842
4a	25°	25°	719	1.56140	5.72795	0.272593	10.847
5a	24°	24°	716	3.02907	11.11301	0.272570	10.837
				<u>6.17803</u>	<u>22.66512</u>	<u>0.272582</u>	<u>10.842 ± 0.003</u>
$\Delta = \frac{10}{10000}, \Delta_1 = \frac{5}{10000}, \Delta_2 = \frac{3.8}{10000}.$							

⁵⁾ t_L = Temp. der Luft; t_W = Temp. des Wassers; b = Barometerstand in mm.

⁶⁾ Δ = extreme Abweichung der Einzelresultate, Δ_1 = mittlerer Fehler der Einzelwerte, Δ_2 = mittlerer Fehler des Mittels.

		Probe II.		Verhältnis $\text{BCl}_3 : 3 \text{ Ag}$.				
Nr. d.		t_L	t_W	b	BCl_3 i. Vak.	Ag i. Vak.	$\text{BCl}_3 : 3 \text{ Ag}$	At.-Gew.
Anal.								
6		23°	19°	721	1.17953	3.25738	0.362110	10.822
7		19°	21°	724	1.51709	4.18974	0.362096	10.818
8		18°	19°	726	1.41777	3.91542	0.362099	10.819
9		18°	19°	727	1.58290	4.37164	0.362084	10.814
10		18°	18°	724	1.54536	4.26797	0.362083	10.814
11		19°	20°	721	1.39480	3.85209	0.362089	10.815
					<u>8.63745</u>	<u>23.85424</u>	<u>0.362093</u>	<u>10.817 ± 0.003</u>

$$\Delta = \frac{6}{10000}, \Delta_1 = \frac{3.2}{10000}, \Delta_2 = \frac{1.3}{10000}.$$

		Verhältnis $\text{BCl}_3 : 3 \text{ AgCl}$.						
Nr. d.		t_L	t_W	b	BCl_3 i. Vak.	AgCl i. Vak.	$\text{BCl}_3 : 3 \text{ AgCl}$	At.-Gew.
Anal.								
6a		23°	19°	721	1.17953	4.32825	0.272519	10.815
7a		19°	21°	724	1.51709	5.56682	0.272524	10.817
8a		18°	19°	726	1.41777	5.20227	0.272529	10.819
9a		18°	19°	727	1.58290	5.80824	0.272527	10.818
10a		18°	18°	724	1.54536	5.67047	0.272528	10.819
11a		19°	20°	721	1.39480	5.11807	0.272525	10.818
					8.63745	31.69412	0.272526	10.818 ± 0.001

$$\Delta = \frac{4}{10000}, \Delta_1 = \frac{1.6}{10000}, \Delta_2 = \frac{0.6}{10000}.$$

		Probe III. Verhältnis $\text{BCl}_3 : 3 \text{ Ag.}$						
Nr. d.	t_L	t_W	b	BCl_3 i. Vak.	Ag i. Vak.	$\text{BCl}_3 : 3 \text{ Ag}$	At.-Gew.	
Anal.								
12	22°	22°	707	1.31626	3.63506	0.362101	10.819	
13	21°	21°	719	1.48670	4.10537	0.362135	10.830	
14	23°	21°	716	1.59888	4.41556	0.362101	10.819	
15	21°	21°	710	1.41893	3.91861	0.362100	10.819	
				<u>5.82077</u>	<u>16.07460</u>	<u>0.362109</u>	<u>10.822</u>	± 0.004

$$\Delta = \frac{11}{10000}, \Delta_1 = \frac{5.5}{10000}, \Delta_2 = \frac{2.7}{10000}$$

Verhältnis $\text{BCl}_3 : 3 \text{ AgCl}$.							
Nr. d.	t_L	t_W	b	BCl_3 i. Vak.	AgCl i. Vak.	$\text{BCl}_3 : 3 \text{ AgCl}$	At.-Gew.
Anal.							
12a	22°	22°	707	1.31626	4.82964	0.272538	10.823
13a	21°	21°	719	1.48670	5.45427	0.272575	10.839
14a	23°	21°	716	1.59888	5.86637	0.272550	10.828
15a	21°	21°	710	1.41893	5.20666	0.272522	10.816
				5.82077	21.35694	0.272546	10.827 ± 0.007

$$\Delta = \frac{23}{10000}, \Delta_1 = \frac{9.7}{10000}, \Delta_2 = \frac{5}{10000}.$$

Als Mittelwerte ergeben sich demnach aus den Analysen der drei verschiedenen Proben von Bortrichlorid die nachstehenden Atomgewichtswerte für Bor:

Probe I	B = 10.840,
» II	B = 10.818,
» III	B = 10.825.

Auffallend ist, daß bei den Analysen der Probe I durchgehends höhere Werte gefunden wurden gegenüber den Proben II und III, die in guter Übereinstimmung als Mittel den Wert $B=10.82$ ergeben. Eine Erhöhung des Atomgewichtes des Bors würde vorgetäuscht werden durch einen Gehalt an SiCl_4 und eine Erniedrigung durch einen solchen an HCl . Beide Verunreinigungen glaubt A. Stock bei der Herstellung des Analysen-Präparates sicher beseitigt zu haben. Der Umstand, daß die Kugeln einer jeden Probe gut untereinander übereinstimmende Werte geben und die Diffe-

renzen nur zwischen den einzelnen Proben auftreten, läßt es als unwahrscheinlich erscheinen, daß dieselben auf Analysenfehler zurückzuführen wären. Die von uns befolgte Arbeitsweise war in allen Fällen die gleiche.

Eine Erklärung für die beobachtete Divergenz könnte vielleicht darin zu suchen sein, daß, wie schon oben erwähnt, das Präparat I 4 Monate vor der Analyse eingefüllt worden war und die Glaskugeln möglicherweise durch das Chlorid angegriffen worden waren. Wir sind geneigt, den niedrigeren Wert $B=10.82$, der übereinstimmend als das Mittel von zwei unabhängigen, einwandfreien Proben von BCl_3 beobachtet wurde, als das wahrscheinlichste Atomgewicht des Bors anzusehen.

Nach Beendigung der hier besprochenen Analysen ersahen wir Ende März v. J. aus einem Referat in den Chemical Abstracts, daß Baxter⁷⁾ gleichfalls eine Revision des Atomgewichtes des Bors durch Analyse des Bortrichlorids und -bromids in Angriff genommen hat und bisher zu einem vorläufigen Wert $B=10.83$ gelangt ist. Dieser Umstand veranlaßte den einen von uns, die vorliegenden Resultate noch vor Beendigung der Untersuchung der Spanischen Gesellschaft für Physik und Chemie in ihrer Sitzung vom 3. April 1922 vorzulegen⁸⁾.

In seinem Anfang 1922 erschienenen Buche »Isotopes«⁹⁾, das gleichfalls erst nach Beendigung der Analysen zu unserer Kenntnis gelangte, berechnet Aston die Atomgewichte komplexer Elemente aus den relativen Intensitäten der Linien der einzelnen Isotopen im Massenspektrum und findet sie mit wenigen Ausnahmen in Übereinstimmung mit den modereren Atomgewichten. Unter den Ausnahmen fällt besonders das Bor auf, dessen Atomgewicht er zu $B=10.75 \pm 0.07$ berechnet, mithin um 0.15 Einheiten resp. 1.37% niedriger als das derzeit gültige internationale Atomgewicht $B=10.90$. Für diese relativ hohe Differenz, die außerhalb seiner Versuchsfehler liegt, findet er keine andere plausible Erklärung als die Annahme, daß der von van Haagen und Smith ermittelte internationale Wert noch ein wenig zu hoch sei. Unser neues Atomgewicht $B=10.82$ würde innerhalb der nach Aston zulässigen Grenzwerte fallen. Diese Tatsache könnte als eine Stütze unserer Zahl angesehen werden.

Zum Schlusse möchten wir noch auf eine vor kurzem erschienene vorläufige Mitteilung von Stock und Kuß¹⁰⁾ verweisen, die eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Bors nach einer völlig neuen Methode durch Hydrolyse des Borhydrides B_2H_6 ausführten, die als Mittel von sechs gut übereinstimmenden Bestimmungen das Atomgewicht $B=10.806$ ergibt. Auch diese Untersuchung ist als eine Bestätigung des von uns ermittelten niedrigeren Wert anzusehen.

7) Baxter, Chem. Abstr. 16, 367 [1922].

8) Hönigschmid und Birckenbach, An. Soc. espan. Fis. y Qu. 1922. 167.

9) Aston, »Isotopes«, London (E. Arrol & Co.) 1922.

10) Stock und Kuß, B. 56, 314 [1923].