2. *Sind die Abweichungen der Atomgewichte von der Ganzzahligkeit durch Isotopie erklärbar?* *von O. Stern und M. Volmer.*

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.)

Im Jahre 1815 hat Prout die Ansicht ausgesprochen, daß alle Elemente aus Wasserstoff zusammengesetzt sind. Nachdem in späteren Jahren nachgewiesen worden war, daß die Atomgewichte nicht genau ganzzahlige Vielfache des Wasserstoffatomgewichts sind, schien die Proutsche Hypothese erledigt zu sein. Immerhin ist aber die Annäherung an die Ganzzahligkeit so auffallend, und die Idee selbst wegen ihrer Einfachheit und Einheitlichkeit so verlockend, daß der Prout'sche Gedanke nie ganz aufgegeben wurde. Aber erst in neuester Zeit haben sich zwei Möglichkeiten gezeigt, die Abweichungen von der Ganzzahligkeit zu erklären.

Die eine beruht auf dem Satze der Relativitätstheorie, daß Energie Masse besitzt. Danach würden also die Abweichungen von der Ganzzahligkeit durch Energiedifferenzen erklärt.

Die zweite ergab sich aus der durch die neuere Radioaktivitätsforschung erkannte Tatsache, daß es chemische Elemente, sogenannte Isotope gibt, die sich nur durch ihr Atomgewicht unterscheiden, in allen übrigen Eigenschaften aber völlig identisch sind.

Danach besteht die Möglichkeit, daß die gewöhnlichen Elemente Gemische von Isotopen mit ganzzahligen Atomgewichten sind.¹⁾

Die zweite Möglichkeit läßt sich experimentell prüfen, was im folgenden für Wasserstoff und Sauerstoff geschehen ist.

Den besonderen Anlaß zu der Untersuchung gaben Überlegungen über die Kernstruktur. Da die gleichen Überlegungen inzwischen von W. Lenz²⁾ veröffentlicht worden sind, sollen sie hier nur kurz wiedergegeben werden.

1) Vgl. z. B. K. Fajans, Chemikerkalender 1919.

2) Sitzungsber. d. K. Bayer. Akad. d. Wiss., Math.-phys. Kl., Jahrg. 1918.

Nach Rutherford besteht ein Atom aus einem positiven Kern und einer seiner Ladung entsprechenden Anzahl um ihn kreisender Elektronen. Danach ist die Proutische Hypothese jetzt so aufzufassen, daß der Atomkern aus Wasserstoffkernen (positiven Elektronen) und negativen Elektronen besteht.

Nachdem Bohr mit so durchschlagendem Erfolg die Quantentheorie auf das Rutherfordsche Atommodell angewandt hat, liegt der Versuch nahe, die Kerne ebenfalls in Bohrscher Weise aufzubauen.

Der einfachste zusammengesetzte Kern wird aus einem negativen und zwei positiven Elektronen bestehen. Seine Konstitution könnte nach der Bohrschen Auffassung wohl nur die sein, daß die beiden positiven Elektronen einander gegenüberstehen und auf einem Kreis rotieren, in dessen Mittelpunkt das negative Elektron steht, also eine Art umgekehrtes He-Atom. Bezeichnen wir den Radius des Kreises mit a , die Ladung des Elektrons mit e , die Masse eines positiven Elektrons mit m und seine Geschwindigkeit mit v , so ergeben die üblichen Ansätze

$$\frac{m v^2}{a} = \frac{e^2}{a^2} - \frac{e^2}{4 a^2} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Gleichheit von Zentrifugal- und} \\ \text{Coulombscher Kraft}, \end{array} \right)$$

$$m a v = \frac{h}{2 \pi} \quad \left(\text{Impulsmoment gleich } \frac{h}{2 \pi} \right),$$

also

$$a = \frac{h^2}{3 \pi^2 e^2 m} = 3,85 \cdot 10^{-12}.$$

Dieser Wert des Kernradius steht der Größenordnung nach in Übereinstimmung mit den von Rutherford aus seinen Experimenten über die Streuung von α -Strahlen errechneten Werten von Kernradien. Der obige Kern wirkt nach außen mit *einer* positiven Ladung, würde also einen isotopen Wasserstoffkern vom Atomgewicht 2 darstellen, der möglicherweise dem in der Natur vorkommenden Wasserstoff beigemischt sein könnte.

Für diese Annahme sprechen noch folgende Gründe:

Die oben dargestellte Kerntheorie ermöglicht es infolge unserer unzulänglichen Kenntnis der Quantenbedingungen zwar nicht, die Kerne der übrigen Elemente ohne große Willkür aufzubauen, doch läßt sich durch Überschlagsrechnungen leicht übersehen, daß die Energiedifferenzen zwischen den ein-

zelenen Elementen sich als viel zu klein ergeben, als daß sie die Abweichungen der Atomgewichte von der Ganzzahligkeit erklären könnten. Wenn also die obige Theorie überhaupt haltbar sein soll, so muß mindestens ein Teil der Elemente isotop sein. Für die Isotopie gerade des Wasserstoffs schien außer dem obigen Kernmodell die Tatsache zu sprechen, daß die Ganzzahligkeit der Atomgewichte viel ausgeprägter hervortritt, wenn man sie auf $0 = 16$ als Basis statt auf $H = 1$ bezieht. Dieser Umstand ermöglicht zugleich eine Schätzung des Betrages der vermuteten Isotopie des Wasserstoffs. Es müßten danach dem gewöhnlichen Wasserstoff 0,8 Proz. des Isotopen mit dem Atomgewicht 2 beigemischt sein.

Schließlich würde diese Annahme eine einfache Erklärung für die von J. J. Thomson gefundenen Kanalstrahlteilchen vom Molekulargewicht 3 geben, die sich in jeder Beziehung so verhalten, wie wenn sie aus Wasserstoff bestünden. Thomson erklärt dies durch die Annahme von H_3 -Molekülen, was chemisch nicht recht einleuchtend ist. Dagegen würde nach unserer Annahme der Wasserstoff zu 1,6 Proz. aus H_2 -Molekülen vom Gewicht 3 bestehen.

Allerdings sprechen auch Gründe gegen diese Annahme, von denen der gewichtigste folgender ist. Nach Bohr müßte für isotopen Wasserstoff vom Atomgewicht 2 die Rydbergsche Konstante infolge der Mitbewegung des Kerns einen um 0,027 Proz. höheren Wert haben als für Wasserstoff mit dem Atomgewicht 1. Würde also der gewöhnliche in der Natur vorkommende Wasserstoff 0,8 Proz. H-Atome vom doppelten Gewicht enthalten, so müßte jede Wasserstofflinie von der Wellenlänge λ von einer Komponente im Abstände

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = 2,7 \cdot 10^{-4},$$

begleitet sein, deren Intensität 0,8 Proz. der Intensität der gewöhnlichen Linie betragen müßte. Diese Komponente ist nicht beobachtet. Es schien uns aber nicht unmöglich, daß sie wegen ihrer geringen Intensität bei der bekannten Diffusität der Wasserstofflinien bisher der Beobachtung entgangen sein könnte.

Schließlich hielten wir es für wichtig, ganz abgesehen von jeder speziellen Theorie, einmal durch das Experiment einwandfrei festzustellen, ob die Abweichungen der Atomgewichte von der Ganzzahligkeit *allein* durch Isotopie erklärt

werden könnten. Wir haben deshalb außer Wasserstoff auch Sauerstoff auf Isotopie untersucht, um festzustellen, ob das für ihre Atomgewichte gefundene Verhältnis 1,008:16 statt 1:16 von Isotopie eines der beiden Elemente herrührt.

Versuchsordnung.

Bei den Versuchen wurde ein Strom des betreffenden Gases, Wasserstoff oder Sauerstoff, an einer Diffusionswand (Tonrohr) vorbeigeführt, wobei die Hauptmenge durch die Wand wegdiffundierte. Der zurückbleibende Teil, der bei etwa vorhandener Isotopie an dem schwereren Isotopen hätte angereichert sein müssen, wurde zu Wasser verbrannt und das spezifische Gewicht des letzteren bestimmt. Da die Molekularvolumina von Isotopen gleich und ihre Molekulargewichte verschieden sind, so sind ihre spezifischen Gewichte verschieden.¹⁾ Wir mußten also bei Isotopie Wasser von etwas höherem spezifischen Gewicht als das normale erhalten.

Größe des zu erwartenden Effektes.

Nimmt man an, daß die Abweichung des Atomgewichtsverhältnisses 1,008:16 von Wasserstoff und Sauerstoff von der Ganzzahligkeit durch Isotopie hervorgerufen ist, so gibt es hierfür eine Reihe von Möglichkeiten. Zunächst könnte, wie oben angenommen, Wasserstoff zu 99,2 Proz. aus Atomen vom Gewicht 1 und zu 0,8 Proz. aus Atomen vom Gewicht 2 bestehen. Es könnte aber auch statt des Wasserstoffs der Sauerstoff isotop sein, z. B. aus zwei Isotopen mit den Atomgewichten $16 \cdot 1,008$ und $15 \cdot 1,008$ bestehen. Er müßte dann 87,3 Proz. Atome von der ersten Sorte und 12,7 Proz. von der zweiten Sorte enthalten. Sodann könnten *beide* Elemente isotop sein, oder es könnten sich die Atomgewichte der beiden Isotopen um mehr als eine Kernmasseneinheit unterscheiden, oder es könnte schließlich jedes der beiden Elemente eine ganze Anzahl von Isotopen enthalten. Wir werden im folgenden die Rechnung nur für die beiden erstgenannten Fälle durchführen. Wie man durch leichte Rechnungen sehen kann, würden sich auch bei allen anderen Annahmen Effekte von ähnlicher Größenordnung ergeben.

Da Wasserstoff und Sauerstoff zweiatomig sind, so werden, falls eines der beiden Gase isotop ist und wir die beiden Isotopen

1) Vgl. etwa K. Fajans, Elster- und Geitel-Festschrift p. 623. 1916.

Atomarten mit A und B bezeichnen, drei Arten von Molekülen vorkommen, A_2 , AB und B_2 . Sind in einem Gramm-atom $(1 - \xi)$ Grammatome A und ξ Grammatome B vorhanden, so sind in einem Grammmolekül des Gases $(1 - \xi)^2$ Mole A_2 , $2(1 - \xi)\xi$ Mole AB und ξ^2 Mole B_2 enthalten. Bezeichnen wir mit A die im Überschuß vorhandene Komponente, so ist in beiden hier behandelten Fällen ξ so klein gegen Eins (bei H : $\xi = 0,008$ bei O : $\xi = 0,127$), daß wir die Moleküle B_2 , deren Konzentration gleich ξ^2 ist, vernachlässigen können. Wir werden daher der Rechnung die beiden Annahmen zugrunde legen, daß entweder der Wasserstoff zu 98,4 Proz. aus Molekülen vom Gewicht 2 und 1,6 Proz. aus solchen vom Gewicht 3, oder der Sauerstoff zu 74,6 Proz. aus Molekülen vom Gewicht $32 \cdot 1,008$ und zu 25,4 Proz. aus solchen vom Gewicht $31 \cdot 1,008$ besteht.

Um zu berechnen, wie die Zusammensetzung eines Gasgemisches aus zwei Komponenten sich durch Diffusion ändert, nehmen wir an, das Gemisch befinde sich in einem Gefäß, dessen Wandung ganz oder teilweise porös ist. Den maximalen Effekt erhalten wir, wenn wir annehmen, daß die beiden Komponenten unabhängig voneinander und mit Geschwindigkeiten, die im umgekehrten Verhältnis der Molekulargewichte stehen, diffundieren, und daß die Durchmischung des Gefäßinhaltes derart ist, daß in jedem Zeitpunkt die Zusammensetzung an allen Stellen des Gefäßes die gleiche ist.

Sei p_1 der Partialdruck der ersten Komponente, so ist die im Zeitelement dt durch Diffusion bewirkte Druckabnahme

$$(1) \quad -dp_1 = k_1 p_1 dt.$$

Ebenso gilt für die zweite Komponente

$$(1a) \quad -dp_2 = k_2 p_2 dt.$$

Hierbei ist $k_1:k_2 = \sqrt{M_2}:\sqrt{M_1}$, da die Diffusion bei beiden Gasen durch die gleichen Öffnungen und bei gleicher Temperatur erfolgt. Bezeichnet man die Drucke zur Zeit $t=0$ mit dem Index 0, so ergeben (1) und (1a) integriert:

$$(2) \quad p_1 = p_1^0 e^{-k_1 t},$$

$$\text{und (2a)} \quad p_2 = p_2^0 e^{-k_2 t},$$

$$\text{oder (3)} \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} e^{-(k_1 - k_2)t}.$$

Um t zu eliminieren, schreiben wir (2) in der Form:

$$t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{p_1^0}{p_1}.$$

Einsetzen von t in (3) ergibt dann

$$(4) \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \left(\frac{p_1^0}{p_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1} - 1}.$$

Da bei unseren Versuchen stets die eine Komponente (1) in großem Überschuß vorhanden war, und die Zusammensetzung sich nur wenig änderte, so kann man statt p_1^0/p_1 einfach das Verhältnis der Totaldrucke setzen, das wir im folgenden mit n bezeichnen wollen. Setzen wir ferner

$$\frac{k_2}{k_1} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}},$$

so wird (4)

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} n^{\left(\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} - 1\right)}.$$

Führen wir nun statt der Partialdrucke p_1 und p_2 die Molprozentage $100 - x$ und x ein, so ist

$$(5) \quad \frac{100 - x}{x} = \frac{100 - x_0}{x_0} n^{\left(\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} - 1\right)}.$$

Zur Rechnung benutzt man praktisch Näherungsformeln. Ist z. B., wie beim Wasserstoff, $x_0 \ll 100$, so wird (5) zu

$$(5a) \quad x = x_0 n^{\left(1 - \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}\right)}.$$

Für Wasserstoff wäre im oben angenommenen Fall $M_1 = 2$, $M_2 = 3$ und $x_0 = 1,6$, also

$$(6a) \quad x = 1,6 n^{0,1835}.$$

In den meisten Fällen ist der relative Gewichtsunterschied der Isotopen

$$\frac{M_1 - M_2}{M_1} = \frac{d M}{M},$$

klein gegen Eins, so daß

$$\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} - 1 = \frac{1}{2} \frac{d M}{M},$$

gesetzt werden kann. Nimmt man ferner den Fall, der leider wohl stets realisiert sein wird, daß die durch die Diffusion bewirkte Änderung der Zusammensetzung nur klein ist, also $x - x_0 \ll 100$, so wird (5) zu

$$(5b) \quad \left\{ \begin{aligned} x - x_0 &= - \frac{(100 - x_0)x_0}{100} \frac{1}{2} \frac{dM}{M} \ln n \\ &= - \frac{(100 - x_0)x_0}{100} \frac{dM}{M} 1,1513 \log n. \end{aligned} \right.$$

Für Sauerstoff wäre im oben angenommenen Falle $M_1 = 32 \cdot 1,008$, $M_2 = 31 \cdot 1,008$, also

$$\frac{dM}{M} = \frac{1}{31,5} \quad \text{und} \quad x_0 = 25,4,$$

somit

$$(6b) \quad x - x_0 = - 0,6925 \cdot \log n.$$

Bei unserer unten beschriebenen Diffusionsvorrichtung wurde das Gas nicht, wie bei Ableitung der Formeln angenommen, aus einem Gefäß bei konstantem Volumen ausströmen gelassen, bis sein Druck auf den n ten Teil gefallen war, sondern es wurde bei konstantem Druck Gas wegdiffundieren gelassen, bis das Volumen auf den n ten Teil verkleinert war. Für die Berechnung des maximalen Effekts, bei idealer Durchmischung und unabhängiger Diffusion der beiden Komponenten, ändert dies nichts. Da bei unserem Diffusionsapparat namentlich die erste Bedingung, völlige Durchmischung, nur bis zu einem gewissen Grade erfüllt war, so wurde der „Wirkungsgrad“ des Apparates an einem Wasserstoffsauerstoffgemisch bekannter Zusammensetzung experimentell bestimmt. Es zeigte sich, daß bei Diffusion auf den 80ten Teil nicht der theoretisch maximal zu erwartende Effekt eintrat, sondern daß die Anreicherung an Sauerstoff nur so groß war, wie sie bei idealer Apparatur einer Diffusion auf den 8,55ten Teil entsprochen hätte. Indem wir, was mindestens der Größenordnung nach zutrifft, für die eigentlichen Versuche den gleichen Wirkungsgrad annehmen, setzen wir zur Berechnung des zu erwartenden Effektes bei Wasserstoff bzw. Sauerstoff, die in gleicher Weise auf den 80ten Teil diffundiert wurden, n ebenfalls gleich 8,55. Dann wird für Wasserstoff nach (6a)

$$x = 1,6 \cdot 8,55^{0,1835} = 2,37,$$

d. h. im Falle der Isotopie mußte der Gehalt an Molekülen vom Gewicht 3 durch die Diffusion von 1,6 Proz. auf 2,37 Proz. und der Molenbruch ξ_{H} der isotopen Atome von 0,008 auf 0,0118 steigen. Für Sauerstoff wird nach (7a)

$$x - x_0 = -0,692_s \log 8,55 = -0,65,$$

d. h. bei Isotopie mußte der Gehalt an Molekülen vom Gewicht $31 \cdot 1,008$ um 0,65 Proz., von 25,4 Proz. auf 24,75 Proz., und der Molenbruch ξ_0 der isotopen Atome vom Gewicht $15 \cdot 1,008$ von 0,127 auf 0,1238 abnehmen.

Es bleibt schließlich noch übrig, die hierdurch hervorgerufene Änderung des spezifischen Gewichts des Wassers zu berechnen. Ist v_0 das Volumen eines Mols Wasser, das nach Voraussetzung für alle isotopen Modifikationen gleich sein soll, so ist das spezifische Gewicht des natürlichen Wassers:

$$s_0 = \frac{M_0}{v_0},$$

falls wir M_0 das Molekulargewicht des natürlichen Wassers berechnen. Wird infolge Änderung der Isotopie von Wasserstoff oder Sauerstoff das Molekulargewicht des Wassers gleich M , so wird sein spez. Gewicht:

$$s = \frac{M}{v_0}, \text{ also } \frac{s - s_0}{s_0} = \frac{M - M_0}{M_0}.$$

Ist nun ν die Anzahl der Atome eines Elementes im Molekül des Wassers (Wasserstoff $\nu = 2$, Sauerstoff $\nu = 1$) und besteht dieses Element aus zwei Isotopen, deren Atomgewichte sich um den Betrag dA unterscheiden und von denen der Molenbruch des schwereren im natürlichen Wasser ξ_0 , im geänderten ξ beträgt, so ist

$$M - M_0 = \nu (\xi - \xi_0) dA$$

$$\text{oder} \quad \frac{s - s_0}{s_0} = \nu (\xi - \xi_0) \frac{dA}{M_0}.$$

In unserem Falle ist $M_0 = 18$, $dA = 1$. Ferner ist für Wasserstoff $\nu = 2$ und $\xi - \xi_0 = 0,0118 - 0,008 = 0,0038$. Also wird

$$\frac{s - s_0}{s_0} = 2 \cdot 0,0038 \frac{1}{18} = 0,00042.$$

Für Sauerstoff ist $\nu = 1$, und $\xi - \xi_0 = 0,00325$, also

$$\frac{s - s_0}{s_0} = 0,00325 \frac{1}{18} = 0,00018.$$

Wir mußten also, falls Wasserstoff bzw. Sauerstoff isotop ist, Wasser von um 0,042 Proz. bzw. 0,018 Proz. höherem spez. Gewicht, als es das natürliche Wasser besitzt, erhalten.

Gasentwicklung.

Die Gase wurden aus 4 U-förmigen Elektrolyseuren entwickelt, die in die 110 Voltleitung hintereinander geschaltet wurden. Während des Betriebes mit 5 bzw. 2,5 Ampere wurden sie mit fließendem Wasser gekühlt.

Diffusionseinrichtung.

Die Atmolyse oder teilweise Trennung von Gasen durch Diffusion ist verschiedentlich angewandt worden, doch handelte es sich hierbei stets um kleinere Mengen, während bei uns mehrere hundert Liter verarbeitet werden mußten.

Anfangs gingen wir so vor, daß wir das Gas durch selbsthergestellte oder von der Königlichen Porzellanmanufaktur bezogene Tonrohre strömen ließen, die sich in dauernd evakuierten Glasgefäßen befanden. Die Prüfung mit einem Wasserstoff-Sauerstoffgemisch ergab, daß die Wirksamkeit ungenügend war. Ebenso wenig führten ähnliche Versuche mittels Thermodiffusion zu befriedigenden Ergebnissen. Der Grund für die schlechte Wirkungsweise liegt darin, daß zwar die an der porösen Wand liegenden Gas-schichten zunächst mit dem schwereren Bestandteil angereichert werden, dann aber mangels Durchmischung mit dem übrigen Gase sich ein stationärer Zustand einstellt, beidem die Zusammensetzung des hinausdiffundierenden Gemisches dieselbe ist, wie die des nachgelieferten.

Fig. 1.

Es muß also für eine gute Durchmischung der angereicherten Schichten mit der übrigen Gasmenge gesorgt werden. Wir erreichten dies, indem wir das Gas statt in ein Vakuum in ein anderes Gas diffundieren ließen, eine Methode, die bereits von Tanatar¹⁾ angewandt worden ist.

Dabei findet durch die Rückdiffusion des anderen Gases eine starke Rührung statt. Als zweites Gas wurde Wasserdampf benutzt, weil dieser sich leicht wieder entfernen läßt. Der Apparat ist in Fig. 1 dargestellt. Das zu untersuchende Gas trat bei *a* ein, strömte an dem Tonrohr *b* entlang, trat durch das Rohr *c*, den Kühler *d*, den Blasenähler *e* (Fig. 2) in den Verbrennungsofen *k* ein.

Das Wasser im Kolben *f* wurde zum Sieden erhitzt. Der Dampf strömte innen durch das Tonrohr *b* hinauf und durch die seitliche Öffnung *g* des Rohres in den Kühler *i*, wo er bei seiner Kondensation das in *b* aufgenommene Gas abgab. Das kondensierte Wasser floß durch das Rohr *h* in den Kolben zurück. Das Tonrohr wurde durch eine elektrisch geheizte Drahtspirale überhitzt, um eine Verstopfung der Poren durch kondensiertes Wasser zu vermeiden. Die Wirksamkeit wurde mit Wasserstoff geprüft, dem 1,7 Proz. Sauerstoff mit Hilfe eines kleinen, in die Leitung geschalteten Knallgasentwicklers *l* zugesetzt wurde. Im Diffusionsapparat wurden 97 Proz. des Gemisches abgesaugt. Der Rest von 3 Proz. enthielt 8,5 Proz. Sauerstoff, wie sich aus drei übereinstimmenden Versuchen ergab. Hätte der Apparat die theoretische maximale Wirksamkeit besessen so hätte bei Diffusion auf den $n = 30$ ten Teil der Sauerstoff nach Formel (5a) von 1,7 Proz. auf

$$1,7 \cdot 30 \left(1 - \sqrt{\frac{2}{32}}\right) = 20,7\%,$$

angereichert werden müssen. Die gefundene Anreicherung von 1,7 Proz. auf 8,5 Proz. würde bei einem idealen Apparat einer Diffusion auf den $n = 8,55$ ten Teil entsprechen haben

$$\left(8,5 = 1,7 n \left(1 - \sqrt{\frac{2}{32}}\right)\right).$$

Verbrennungseinrichtung.

Der vom Blasenähler *e* (Fig. 2) kommende Wasserstoff wurde durch ein mit Kupferoxyd gefülltes Rohr *k* aus Kaliglas

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 41. p. 37. 1902.

geleitet, das elektrisch auf Rotglut erhitzt war. Der hierbei entstehende Wasserdampf wurde in einer Vorlage kondensiert. Bei dem Versuche mit Sauerstoff wurde das Kupferoxyd zunächst zu Kupfer reduziert, sodann der Sauerstoff im Rohr als Kupferoxyd gesammelt und schließlich durch Überleiten von Wasserstoff zu Wasser verbrannt.

Fig. 2.

Dichtebestimmung.

Da die Herstellung von 1 ccm Wasser bei Wasserstoff 4 Stunden, bei Sauerstoff 8 Stunden dauerte, mußte die Dichtebestimmung an kleinen Mengen ausgeführt werden, um die Versuche nicht allzusehr auszudehnen. Die ersten Messungen wurden mit zwei Ostwaldschen Pyknometern aus Quarz von 5 ccm Inhalt ausgeführt. Um eine höhere Genauigkeit zu erzielen, wurde nach einigen vergeblichen Versuchen folgende Differentialmethode benutzt. Eine Nernstsche Mikrowage befand sich unter Wasser. Das Pyknometer war eine Glaskugel von etwa 5 ccm Inhalt, die an zwei gegenüberliegenden Stellen in offene Kapillaren von etwa 0,3 mm lichter Weite überging. Das mit Wasser gefüllte Pyknometer wurde tariert dann mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt und die Einstellungen verglichen. Die Vorteile dieser Methode vor der gewöhnlichen Pyknometermethode sind folgende:

Durch das Wägen unter Wasser ist die Belastung der Wage gering, daher kann ihre Empfindlichkeit sehr hoch getrieben werden. Die Temperatur braucht nur annähernd ge-

messen zu werden, da ihr Einfluß sehr klein ist. Bei der Füllung des Pyknometers fällt die Einstellung auf eine Marke weg. Schließlich wird der sonst durch Wasserhäute bedingte Wägefehler vermieden. Vor der gewöhnlichen Senkkörpermethode hat die unsrige den Vorzug, daß der Fehler, den die auf den Aufhängungsfaden wirkenden Kapillarkräfte bedingen, vermieden wird.

Da die Wage für spezifische Gewichtsbestimmungen auch in anderen Fällen Anwendung finden kann, sei die Einrichtung näher beschrieben:

In Fig. 3 ist *A* ein Trog aus Spiegelglas. An den Punkten *B* und *C* wurden Glasspitzen angekittet, die einen quer durch den Trog gespannten Quarzfaden trugen. Auf diesem wurde

Fig. 3.

als Wagebalken ein Glasstäbchen von etwa 1 mm Dicke aufgekittet. Die Enden des Stäbchens waren verdickt und zu Schneiden abgeschliffen. Kurz vor den Schneiden waren etwa 2 mm breite Streifen aus Goldschlägerhäutchen angekittet, die über die Schneiden herabhängten und am unteren Ende kleine Kupferhäkchen trugen.

In diese wurden die Pykno-

meter *E* und *F* mittels der hakenförmig umgebogenen Enden der einen Kapillare eingehängt. Dies erfolgte erst, nachdem der Trog mit Wasser gefüllt war. Das Pyknometer *E* war Meßpyknometer, während das etwa gleichgroße Pyknometer *F* als Gegengewicht dauernd hängen blieb. Damit die Wage beim Abhängen von *E* nicht herumschlug, waren als Anschläge rechts und links zwei Glasstäbe mittels übergeschobener Schlauchenden passend eingeklemmt. Die Ablesung geschah mittels eines 10fach vergrößernden Mikroskops mit Okularskala, welches auf das eine Ende des Wagebalkens eingestellt wurde.

Die Messungen verliefen folgendermaßen:

Das Pyknometer *E* wurde mit Leitfähigkeitswasser gefüllt und angehängt. Dann wurde durch Anhängen kleiner Draht-

reiter die Wage so tariert, daß der Balken etwa in der Mitte des Gesichtsfeldes war. Nun wurde zum Temperatenausgleich 5 Minuten lang ein langsamer Luftstrom durch das Wasser des Trogs geleitet. Hierauf wurde die völlige Beruhigung des Wassers abgewartet, die nach 15 Minuten eingetreten war und die Einstellung des oberen scharfen Randes des Balkens abgelesen. Das Pyknometer wurde nun mit einem Drahthäkchen herausgeholt, entleert und mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt. Nach Anhängen an die Wage wurde in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, die Einstellung festgestellt.

Anfangs zeigte die Wage eine sehr störende dauernde Wanderung des Nullpunktes. Nachdem der anfänglich zur Kittung des Fadens benutzte Marineleim (Siegelack war ungeeignet, weil wasserlöslich) durch amorphes Selen ersetzt worden war, blieb der Nullpunkt, falls die Temperatur sich nicht änderte, konstant. Eine genügende Temperaturkonstanz wurde bei uns durch Einhüllen des Trogs in Watte erreicht. So stieg z. B. die Temperatur im Verlauf einer Versuchsreihe von vier aufeinanderfolgenden Messungen um $0,7^{\circ}$. Dabei verschob sich der Nullpunkt entsprechend um 5 Teilstriche. Diese Verschiebung rührt in der Hauptsache von der Änderung der Spannung des Quarzfadens her, die durch die Ausdehnung des Troges bewirkt wird.

Die Empfindlichkeit der Wage betrug bei den Pyknometern von 5 ccm Inhalt 3 Teilstriche pro $\frac{1}{100}$ mg, bei denen von 1 ccm Inhalt 7 Teilstriche pro $\frac{1}{100}$ mg.

Versuchsergebnisse.

Der Wasserstoff wurde auf den 80. Teil diffundiert. Wir erhielten nach mehrtägigem Betriebe etwa 8 ccm Wasser. Das zunächst mit dem Ostwaldschen Pyknometer bestimmte spezifische Gewicht schien ein wenig höher zu sein, als das von Leitfähigkeitswasser, doch lag die Differenz innerhalb der Wägungsfehler. Um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen, wurde das Wasser aus einem ganz aus Jenaer Glas bestehenden Destillationsapparat, der vorher längere Zeit ausgedämpft worden war, zweimal destilliert, das eine Mal unter Zusatz einer Spur Ätzkali, und nach der empfindlichen Methode mit gleich behandeltem Leitfähigkeitswasser verglichen. Folgende Zahlen geben die Einstellung der Wage an:

1. Leitfähigkeitswasser 42,5	3. „Isotopes“ Wasser 46,0
2. „ „ 44,5	4. Leitfähigkeitswasser 47,5

Während der Messungsreihe war die Temperatur von 17,2 auf 17,9° gestiegen. Der Unterschied beträgt also sicher weniger als 1 Teilstrich = $3 \cdot 10^{-6}$ g. Das Pyknometer faßte 5 ccm Wasser, also stimmen die Dichten auf $0,6 \cdot 10^{-4}$ Proz. überein.

Wie oben (p. 233) berechnet, hätte bei Isotopie des Wasserstoffs die Dichte des Wassers um $4,2 \cdot 10^{-2}$ Proz. größer sein müssen.

Unser Versuch hat also ergeben, daß der Effekt höchstens $\frac{1}{700}$ des zu erwartenden betragen kann. Demnach kann als erwiesen gelten, daß Wasserstoff nicht merklich isotop ist.

Der Versuch mit Sauerstoff ergab, daß das spezifische Gewicht des gewonnenen Wassers auf $1 \cdot 10^{-4}$ Proz. mit dem des gewöhnlichen Wassers übereinstimmte. Da der Sauerstoff ebenfalls auf $\frac{1}{30}$ diffundiert worden war, so hätte nach p. 233 das spezifische Gewicht des Wassers um $1,8 \cdot 10^{-2}$ Proz. höher sein müssen. Der gefundene Effekt ist also kleiner als $\frac{1}{180}$ des zu erwartenden.

Würde man annehmen, daß die H- bzw. O-Isotopen nicht um eine, sondern um mehrere Kernmasseneinheiten verschieden sind, so hätten die zu erwartenden Effekte noch größer sein müssen. Es ist somit bewiesen, daß bei Annahme der Prout'schen Hypothese die Abweichungen der Atomgewichte von der Ganzzahligkeit nicht durch Isotopie erklärt werden können.

Zusammenfassung.

Es wurde experimentell nachgewiesen, daß Wasserstoff und Sauerstoff keine Isotopengemische sind.

Jede Theorie der Kernstruktur, die von der Prout'schen Hypothese ausgeht, muß also die Abweichungen der Atomgewichte von der Ganzzahligkeit durch Energiedifferenzen erklären.

Vorstehende Arbeit wurde im August bis November 1918 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Hrn. Prof. Nernst sind wir für die hierzu erteilte Erlaubnis sowie sein anregendes und förderndes Interesse an der Arbeit zu großem Danke verpflichtet. Auch möchten wir Frl. Dr. L. Pusch für mehrfache freundliche Hilfeleistung bei den Versuchen unsern besten Dank aussprechen.

(Eingegangen 7. Januar 1919.)