6. *Das Leitvermögen wässriger Lösungen
von Radiumbromid;
von F. Kohlrausch und F. Henning.¹⁾*

Lösungen pflegen in den Annalen nicht mehr behandelt zu werden; bei Radium wird man eine Ausnahme machen dürfen.

An Radiumlösungen ist besonders die Frage zu beachten, ob in physikalisch-chemischer Hinsicht hier eine Ausnahmestellung oder ob ein Anschluß an das Verhalten normaler Salze besteht, auch ob sie sich zeitlich ändern; endlich ist nach Beiträgen zur Kenntnis des Atomgewichtes zu suchen.

Unsere Untersuchung des Leitvermögens wässriger Radiumbromidlösungen zwischen $\frac{1}{12000}$ und $\frac{1}{20}$ g.-Äqu./Liter, d. h. etwa $\frac{1}{600}$ und 1 Proz. Lösungsgehalt an RaBr_2 , weist an keiner Stelle etwas absonderliches nach; auch ist keines der sonst vorkommenden Anzeichen ungewöhnlicher Beschaffenheit der Lösungen vorhanden, weder ein abnormes Ansteigen oder Absinken in großer Verdünnung, noch eine starke Depression in konzentrierterer Lösung. Das Bromradium reiht sich den normalen Salzen an.

Das Verdünnen wurde sehr weit fortgesetzt; das Konzentrieren reichte freilich nur bis $\frac{1}{20}$ normal, indessen findet man bei anderen Salzen, z. B. den Cadmiumhaloiden nach Grotrian und Wershoven, oder bei Chlor- und Fluorblei, Thalliumchlorür oder gar Magnesiumoxalat die Anomalie schon viel früher angezeigt als bei $\frac{1}{20}$ normal.

Auch der für ein abnormes Verhalten so empfindliche Temperaturkoeffizient des Leitvermögens zeigte nichts verdächtiges an.

Im Charakter, d. h. im Verlauf des Leitvermögens mit der Konzentration und im Temperatureinfluß schließt sich das

1) Eine vorläufige Mitteilung siehe in den Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. vom 4. März 1904, p. 144.

Radiumsalz den Salzen der alkalischen Erden, in der absoluten Größe des Leitvermögens, wenn man das Curiesche Atomgewicht 225 annimmt, dem Baryumsalz nahe an. Unerwartet ist dieses normale Verhalten insofern nicht, als die Radiumsalze auch sonst als starke Salze charakterisiert sind, Körper, welche sich ja bei dem mechanischen Vorgang der elektrolytischen Leitung ihrer Lösungen in enge Gruppen zusammenzuschließen pflegen. Aber aus den ionisierenden Eigenschaften hätte ein abnormes, durch das Auftreten besonderer Arten von Ionen bewirktes Verhalten resultieren können. Die Erfahrung zeigt, daß wenn derartige Einflüsse überhaupt bestehen, sie im Leitvermögen doch gegen die gewöhnliche elektrolytische Stromleitung zurücktreten.

Das Salz. Wesentlich ist hier die Frage nach der Reinheit, besonders nach der Abwesenheit von Baryum. Über das von Buchler & Co. bezogene Salz hatte Prof. Giesel die Freundlichkeit, sich dahin zu äußern, daß „im Flammenspektrum so gut wie keine Baryumlinien mehr zu sehen sind. Im Funkenspektrum sind die *Haupt*-Baryumlinien noch deutlich“. Er glaubt, daß „nur wenige Prozente Baryum noch vorhanden sind; möglicherweise ist es nur ganz wenig Baryum“.

Hiernach darf man für wahrscheinlich halten, daß Verunreinigungen unsere Zahlen nicht wesentlich entstellen. Der Charakter der Kurve wird durch die Beimengung von etwas Baryum ohnehin kaum geändert werden. Für die absoluten Werte folgt aus dem späteren, daß sie durch Verunreinigung des Radiums mit 4 Proz. Baryum um ein Hundertstel zu groß ausfallen, was man nach Hrn. Giesels Äußerung wohl als obere Fehlergrenze ansehen darf, um so mehr, als die kleinen Fehlerquellen, die aus der etwaigen Umwandlung von etwas Bromid in unlösliches Karbonat — wovon übrigens nichts bemerkt wurde, insofern merklich alles sich löste — und aus den mitgewogenen Emanationsgasen entspringen, in entgegengesetztem Sinne wirken würden.

Die Lösungen. Die neue Aufgabe, mit nur 8 mg Substanz Lösungen bis zu 1 Proz. Gehalt messend herzustellen und zu untersuchen, ist etwas eingehender zu behandeln.

Das kleine Widerstandsgefäß (Figur f. S., $\frac{1}{2}$ nat. Gr.) wurde aus einem 10 mm weiten Glasrohr durch Ausziehen und gleich-

zeitiges Biegen im Bunsenbrenner geformt. Die an Platindrähte angeschweißten, kräftig platinieren Elektroden haben 8 mm Durchmesser, der Raum zwischen ihnen faßt etwa $\frac{1}{2}$ ccm. Sie setzen sich auf die Glaswand an einer Stelle auf, wo der Querschnitt sich rasch verjüngt und also der Elektrode einen bestimmten Platz anweist. In der Tat ist die Widerstandskapazität zwischen den Elektroden ($19,02 \text{ cm}^{-1}$) bis auf höchstens $\pm 1/1000$ sicher konstant.

Bei solchen Liliputgefäßen hat man natürlich besonders darauf zu achten, daß der Meßstrom die Flüssigkeit nicht über die Temperatur des Bades erwärmt; man schaltet also dem Induktorium hinreichend Widerstandsballast vor und schließt nur kurze Zeit.

Die Lösung wurde in dem Gefäße selbst, das man an die Wage hängen konnte, hergestellt; Kappen aus dünnem Kupferblech, durch welches die Elektrodendrähte knapp hindurchtreten, schließen den Raum für kürzere Zeiträume gegen Verdunsten genügend ab.

Das kristallisierte Radiumbromid wurde auf einem kleinen geknickten Platinblech mit einer Stückrathschenschen Spitzenwage gewogen und von da in das leere, vorher gewogene Widerstandsgefäß eingeschüttet, worauf man das Blech mit etwaigen zurückgebliebenen Körnchen zurückwog. Die Differenz betrug 0,00851 g.

Dieser Menge wurden nun so viele Tropfen Wasser aufgegossen, daß die Elektroden überdeckt waren, wobei sich etwas Emanationsgas entwickelte; die Wägung ergab, auf das Vakuum berechnet, 0,8312 g Lösung, die also 1,024 Gewichtsprozent kristallisierten Salzes enthielt.

Unter der Annahme des Curieschen Atomgewichts $Ra = 225$ und zweier Moleküle Kristallwasser kommt ein Gewichtsgehalt von 0,9365 Proz. wasserfreien $RaBr_2$ oder, indem man, nach Analogie von $BaBr_2$ (Kremers), das spezifische Gewicht $s_{18/4} = 1,0074$ setzt, von 0,04901 g-Äqu./Liter.

Nachdem diese Lösung untersucht worden war, verdünnte man das ganze zunächst im Widerstandsgefäße selbst weiter folgeweise zu 2,365 und 4,817 g netto; also zu 0,3599

und 0,1767 Proz. kristallisierten Salzes oder, wie oben berechnet, 0,3291 und 0,1616 Proz. RaBr_2 oder 0,01713 und 0,008395 g-Äqu./Liter.

Über die weiteren hieran angeschlossenen Lösungen, die in einem gewöhnlichen Widerstandsfläschchen mit blanken Elektroden und eingeschliffenem Thermometer untersucht wurden, ist nur zu bemerken, daß auf das verdünnende Wasser (etwa $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) die nötige Sorgfalt verwendet wurde.

Die Leitvermögen. Diese wurden, stets kurze Zeit nach dem Bereiten der Lösung, in gewöhnlicher Weise gemessen.

Die Resultate werden in der Tabelle in den ersten beiden Spalten direkt nach den Versuchen gegeben und in den folgenden Spalten in die gebräuchliche Form umgerechnet unter Annahme, erstens des Curieschen Atomgewichts $\text{Ra} = 225$, und zweitens des von Runge und Precht für wahrscheinlicher gehaltenen $\text{Ra} = 258$. Im Leitvermögen κ ist das Wasser (etwa 1,1) schon abgerechnet. η ist der Gehalt von 1 ccm an g-Äquivalenten $\frac{1}{2}(\text{RaBr}_2)$, endlich $\Lambda = \kappa/\eta$ das Äquivalent-Leitvermögen. Vgl. auch die Zeichnung p. 105.

Prozente $\text{RaBr}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	Leitvermögen $10^6 \kappa_{18}$	Ra = 225 angenommen			Ra = 258 angenommen		
		Prozente RaBr_2	g-Äqu. Liter $m = 1000 \eta$	Äqu.-Leitv. Λ_{18}	Prozente RaBr_2	g-Äqu. Liter $m = 1000 \eta$	Äqu.-Leitv. Λ_{18}
0,001838	10,81	0,001681	0,0000872	124,1	0,01692	0,0000808	133,8
0,006414	37,17	0,005865	0,0003043	122,2	0,05905	0,0002821	131,7
0,02857	160,4	0,02613	0,001356	118,3	0,02631	0,001257	127,6
0,1767	932,0	0,1616	0,008395	111,0	0,1627	0,007785	119,7
0,3599	1828,2	0,3291	0,01713	106,8	0,3314	0,01588	115,1
1,0241	4875	0,9365	0,04901	99,5	0,9428	0,04545	107,3

Graphisch leitet sich hieraus für runde Zahlen ab:

$\frac{\text{g-Äqu.}}{\text{Liter}}$	$m = 0,0001$	$0,0002$	$0,0005$	$0,001$	$0,002$	$0,005$	$0,01$	$0,02$	$0,05$
(Ra = 225) $\Lambda =$	123,7	122,7	120,9	119,4	117,1	113,4	110,0	105,7	99,4
(Ra = 258) $\Lambda =$	133,5	132,3	130,4	128,5	126,0	122,1	118,2	113,6	106,6

Kontrolllösung. Um in jeder Hinsicht von den früheren Lösungen unabhängig zu sein, wurde Salz gelöst, welches zu

anderer Zeit von Buchler & Co. bezogen war, und zwar, nachdem man es, dem Verfahren der Frau Curie entsprechend, durch etwa einstündiges Erhitzen auf 150° vom Kristallwasser befreit hatte.¹⁾ Es wog alsdann 3,657 mg und wurde mit Wasser vom Leitvermögen $1,17 \cdot 10^{-6}$ zu 26,78 g Lösung beschickt. Diese hatte hiernach 0,01365 Gew.-Proz. RaBr_2 oder ($\text{Ra} = 225$ angenommen) 0,0007086 g-Äqu./Liter.

Ihr Leitvermögen betrug, nach Abrechnung des Wassers, $85,09 \cdot 10^{-6}$, woraus $\Lambda = 120,1$. Aus der Beobachtungsreihe Tabelle vor. S. interpoliert man 120,2; die Übereinstimmung ist besser, als man erwarten konnte.

Temperaturkoeffizienten. Es wurden um 18° gefunden die Koeffizienten

α_{18} oder $\frac{1}{\alpha_{18}} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{18}$
für die Lösungen

0,0286 Proz. RaBr_2 , $2\text{H}_2\text{O}$	$\alpha_{18} = 0,0225$,
1,024 „ „ „	$\alpha_{18} = 0,0221$,

also die gewöhnliche anfängliche Abnahme von α mit steigen der Konzentration.

An der verdünnten Lösung wurde auch die Veränderlichkeit der Zunahme durch die Temperatur genähert gemessen. Es fand sich, ebenfalls wie gewöhnlich, eine kleine Beschleunigung; der Koeffizient eines hinzugenommenen quadratischen Gliedes betrug etwa 0,000062, ist also von derselben Ordnung wie bei verwandten Salzen.

Wasserbeweglichkeit des Ions $\frac{1}{2}\text{Ra}$. Auf unendliche Verdünnung extrapoliert (vgl. auch die Kurven p. 105) findet man Λ_0 , wenn $\text{Ra} = 225$ angenommen wird, gleich 125 bis 126, für $\text{Ra} = 258$ gleich 135 bis 136. Hiervon die Beweglichkeit des Ions Br mit 67,6 abgerechnet, erhält die Beweglichkeit l_{Ra} den Wert 58 für die Annahme $\text{Ra} = 225$ und 68 für $\text{Ra} = 258$, im ersten Falle den alkalischen Erdmetallen nahe kommend, im zweiten die beweglichsten Ionen (Rb, Cs) erreichend.

1) Eine vorausgehende Kontrolle des nahe 4 mg wiegenden kristallisierten Salzes auf Gewichtskonstanz schien zunächst eine, in drei Tagen $\frac{1}{40}$ mg betragende Gewichtsvermehrung zu ergeben, die indessen nach näherer Prüfung vom Tiegel stammte. An diesem hatte sich in der Tat ein zuvor graues Fleckchen dunkel gebräunt. Das Salz änderte sich um höchstens 0,004 mg. Der Erhitzungsverlust entspricht nahe $2\text{H}_2\text{O}$.

Temperaturkoeffizient der Wasserbeweglichkeit. Nach vor. S. wird man für unendliche Verdünnung $\alpha_{18} = 0,0226$ setzen, also wird, da für Brom $l = 67,6$ und $\alpha_{18} = 0,0215$ ist¹⁾, der Temperaturkoeffizient des Ions Radium berechnet, bei der Annahme des Atomgewichtes $Ra = 225$

$$\alpha_{18} = 0,0226 + (0,0226 - 0,0215) 67,6/58 = 0,0239$$

und entsprechend gleich 0,0237 für $Ra = 258$.

Zeitliche Veränderlichkeit von Lösungen. Auf diese richteten wir selbstverständlich bei Radium eine besondere Aufmerksamkeit. Es hat sich jedoch nichts ergeben, was dem Radium eigentümlich wäre.

Berührten die Radiumlösungen nur Glas und Luft, so ließ sich, auch an verdünnten Lösungen, nach Rücksichtnahme auf die Verdunstung, eine Änderung des Leitvermögens in einigen Tagen überhaupt nicht nachweisen.

War zugleich *blankes Platin* anwesend, so fand sich an stark verdünnten Lösungen eine anfängliche ganz kleine *Zunahme* des Leitvermögens, in einem viertel Tag betragend: bei einer $1/700$ normalen Lösung 2 bis 3 Promille, bei $1/1400$ sowie bei $1/12000$ norm. etwa 6 Promille; in den beiden ersten Fällen später zum größten Teile zurückgehend. In einem Glasfläschchen hatte auch die verdünnteste obige Lösung ihr Äqu.-Leitvermögen in drei Tagen nicht merklich geändert.

Neben *platinirten Elektroden* änderte sich das Äquivalent-Leitvermögen der stärksten, $1/20$ normalen Lösung, obwohl sie nur 0,8 ccm hatte, in einem Tage nicht merklich. Verdünnte Lösungen von der Ordnung $1/10000$ normal dagegen erlitten in den gewöhnlichen Widerstandsfläschchen eine deutliche *Abnahme* des Leitvermögens, in den ersten sechs Stunden etwa 1 Proz. betragend.²⁾

Solche Änderungen würden, wenn sie nur dem Radiumsalze zukämen, trotz ihrer Geringfügigkeit von Interesse sein, man begegnet ihnen aber, wenn man aufmerksam ist, auch

1) Sitzungsber. der Berliner Akad. 1902. p. 574.

2) Selbst gegen so verdünnte Lösungen muß man, die eigene Haut betreffend, Vorsicht gebrauchen; Spuren der Lösung kaum mehr als $1/10000$ mg Radium enthaltend, scheinen, wenn nicht bald abgespült, Hautausschläge bewirken zu können.

bei anderen Salzen. Sie werden von einer Absorption an den Elektroden stammen und eine Spur von Hydrolyse andeuten.¹⁾

Angemerkt möge schließlich noch werden, daß die mit der $\frac{1}{20}$ normalen Lösung in Berührung gewesenen Platin-Elektroden nach Jahren noch stark radioaktiv sind, in geringerem Maße auch z. B. die Schliffe der Widerstandsfläschchen, welche nur von den verdünnten Lösungen berührt worden waren, und die ihrer Thermometer. Mit Wasser läßt sich diese Eigenschaft auch in längerer Zeit nicht abspülen.

Über das Atomgewicht des Radiums. Hier stehen zur Diskussion besonders die Curiesche, aus der Analyse abgeleitete Zahl 225 und die von Runge und Precht aus dem Spektrum vermutete 258, für welche letztere spricht, daß sie dem Radium, dessen Eigenschaften ja mit seinem hohen Atomgewicht zusammenhängen, die höchste bekannte Stellung anweisen würde.²⁾

1) Ein Zufall hatte im Beginne der Beobachtungen den Anschein erweckt, als liege am Radium ein ganz neues Verhalten vor, denn eine $\frac{1}{10000}$ normale Lösung ging neben platinieren Elektroden von ihrem Anfangsleitvermögen 10,7 in sieben Stunden auf 3,8, also auf den dritten Teil zurück; eine zweite Füllung weniger stark, weil die Elektroden durch ihre Wirkung ermüden, immerhin noch um 20 Proz. Allein, die Erscheinung zeigte sich neben anderen Elektroden nicht, wohl aber auch bei Baryumbromid zwischen demselben Elektrodenpaare. Es hatten also diese Elektroden durch eine besondere Beschaffenheit die merkwürdige Veränderung bewirkt und es unterliegt kaum einem Zweifel, daß die Ursache in einer fünf Jahre zuvor stattgefundenen längeren Berührung der Elektroden mit einer Goldchlorid(AuCl_3)-Lösung liegt (vgl. Zeitschr. f. phys. Chem. **33**. p. 271. 1900), die damals durch das fein verteilte Platin zersetzt worden war und eine Spur Gold darauf abgeschieden hatte.

In welcher Weise das Gold auf das Bromid einwirkt, kann hier unerörtert bleiben. Nach dem Temperaturkoeffizienten zu urteilen, enthielt auch die veränderte Lösung neutrales Salz. Jedenfalls sieht man, daß das Gold als Elektrode weniger zuverlässig ist als Platin und mit Vorsicht gebraucht werden muß, auch in Fällen, wo man eine Störung zunächst nicht erwartet.

2) Allerdings weist schon M. Watts darauf hin, daß das von Frau Curie angewendete Salz 25 Proz. Verunreinigung durch Baryum enthalten haben mußte, um, wenn $R_a = 258$ richtig ist, die Zahl 225 zu ergeben, Phil. Mag. (6) **8**. p. 282. 1904.

Auch aus dem periodischen System leitet Hr. Jones Gesichtspunkte ab, die ihn der Annahme der höheren Zahl geneigt machen.¹⁾

Man wird versuchen, einen Beitrag zu dieser noch streitigen Frage aus der Ionenbeweglichkeit zu gewinnen. Die letztere ist freilich keine reine Eigenschaft des Elements, sondern sie drückt bloß eine Wechselwirkung zwischen ihm und dem Lösungsmittel aus; nach der, durch zahlreiche Gründe gestützten²⁾ Annahme, daß der elektrolytische Widerstand eines Ions wesentlich durch die Menge des ihm angelagerten Lösungsmittels bestimmt wird, gibt die Ionenbeweglichkeit nur eine Einsicht in diese mitgeführte, in unserem Falle aus Wasser bestehende Atmosphäre des Ions.

Wenn man nun hiernach zugeben muß, daß man es mit einer nebensächlichen Eigenschaft des Elementes zu tun hat, so gruppiert tatsächlich doch diese Eigenschaft die Ionen, ihren chemischen Eigenschaften entsprechend, in recht charakteristischer Weise. Man würde z. B. (wenn vom Radium noch nichts bekannt wäre) aus der Gestalt der Bromradiumkurve mit der allergrößten Wahrscheinlichkeit schließen können, daß das Radium kein einwertiges Element ist, und weiter dann aus der absoluten Größe des Leitvermögens, daß es ein sehr hohes Atomgewicht haben muß.

1) H. Jones, Am. Chem. Journ. 34. p. 467. 1905.

2) Vgl. F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1902. p. 572. Zu den dort gegebenen Gründen wird man noch folgendes hinzufügen dürfen. Insofern der elektrolytische Widerstand wesentlich ein mechanischer ist, liegt, wenn die Ionen sich isoliert durch das Wasser schoben, die Vermutung nahe, daß der Widerstand der Elementarionen mit ihrem Atomvolumen steige. Es ist aber durchschnittlich das Gegenteil der Fall. Die allergrößten Beweglichkeiten sind mit den größten Atomvolumen verbunden; in der Reihe der Alkalimetalle nimmt der Widerstand sogar ausnahmslos mit wachsendem Atomvolumen ab. Ferner zeigt er sich bei Fluor, dem man nach den Bestimmungen von Moissan oder Ramsay und Drugman wohl ein kleineres Atomvolumen zuschreiben muß, als dem Cl, Br oder J, erheblich größer als bei den letzteren, die sich sowohl im Atomvolumen wie in der Wasserbeweglichkeit ungefähr gleich kommen. Daß kleinere Atome eine größere Wassermenge mit sich führen, könnte in der großen Dielektrizitätskonstante des Wassers begründet sein.

Da die chemische Untersuchung das Radium wohl zweifellos den alkalischen Erdmetallen zuweist, und da sich besonders übersichtliche Beziehungen zwischen den Ionen einer und derselben Gruppe finden, so werden wir nachher die Ionen Ba, Sr, Ca zur Vergleichung heranzuziehen haben.

Stellen wir zunächst die Beziehungen zwischen den Wasserbeweglichkeiten verwandter Ionen zusammen, so herrscht eine wenig verschiedene Beweglichkeit je in den Triaden Chlor, Brom, Jod, ferner Magnesium, Zink, Cadmium; auch innerhalb der Gruppe Kalium, Rubidium, Cäsium ändert sich die Beweglichkeit nicht stark. Die Alkalimetalle der Triade Lithium, Natrium, Kalium haben dagegen ungleiche Beweglichkeiten; eine Größenbeziehung zwischen diesen spricht sich darin aus, daß die reziproke Beweglichkeit, der Ionenwiderstand im Wasser (hydrodynamisch den Radius einer kugelig angenommenen Wasseratmosphäre messend) bei Na fast genau das arithmetische Mittel von Li und K ist.¹⁾

In unserer Gruppe verhalten sich die Glieder der Triade Calcium, Strontium, Baryum ebenfalls ungefähr gleich, Ca und Sr sehr nahe gleich, während die Wasserbeweglichkeit von Ba um 4 höher liegt. Stellt man nun die Beweglichkeit l unter den beiden Annahmen des Atomgewichts $Ra = 225$ bez. 258 zusammen, so kommt

	Ca	Sr	Ba	Ra
Ra = 225 gesetzt	$l = 51,8$	51,7	55,5	58
Ra = 258 „	$l = 51,8$	51,7	55,5	68

In der oberen Reihe bildet Ba etwa das Mittel aus Ca oder Sr und Ra; in der unteren tritt Ra bedeutend heraus.

Das gesamte Verhalten wird am kürzesten aus einer Zeichnung einiger Bromide übersehen werden.³⁾ Die untere Kurve f. S. zu $RaBr_2$ stellt unsere Resultate (Tab. p. 99) so dar, wie sie sich aus der Annahme $Ra = 225$ berechnen; diese Kurve verläuft dicht an derjenigen des Baryumbromids, der höchst-

1) Vgl. Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1900. p. 1008.

2) F. Kohlrausch u. E. Grüneisen, *ibid.* 1904. p. 1217 u. 1221.

3) Als Abszisse ist die Quadratwurzel aus der Konzentration m (g-Äqu./Liter) gewählt worden, weil hierbei am bequemsten der Verlauf der Ordinate (Äquivalentleitvermögen Λ) nach dem Nullpunkt, dem reinen Wasser hin ersehen wird.

liegenden von allen Haloidsalzen der alkalischen Erden. Die obere, mit $Ra = 258$ berechnet, erhebt sich bedeutend darüber; nach ihr würde das Radium-Ion zu den wasserbeweglichsten Ionen gehören, denn die Kurve stößt im Ursprung (unendliche

Verdünnung) fast genau zusammen mit dem bestleitenden von allen Haloidsalzen, dem Bromcäsium.

Bindendes läßt sich hieraus natürlich nicht folgern, denn für unmöglich kann man eine solche Stellung des Radiums nicht halten; es wäre ein interessanter Fall, wenn gerade in dem Beispiel des Radiums ein zweiwertiges Ion eine Beweglichkeit zeigte, die man sonst nur an einwertigen kennt. Einstweilen fällt der Umstand, daß es sich hierbei von seinen nächsten Verwandten um einen so großen Betrag unterscheidet, für die Annahme des kleineren Atomgewichts in die Wagschale.

Ein weiteres Kriterium kann man nun aus dem Temperaturkoeffizienten mittels der Gesetzmäßigkeiten zu gewinnen suchen, die sich für diese Größe ergeben haben.¹⁾ Das Leitvermögen einer verdünnten Bromradiumlösung steigt in mittlerer Temperatur, wie bei allen Salzen, mit dieser ein wenig beschleunigt an; die Größe dieser Beschleunigung zeigt sich

1) Vgl. F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. Berliner Akad. 1901. p. 1026, u. 1902. p. 572; Proc. Roy. Soc. 71. p. 338. 1903.

nach der Beobachtung von der gleichen Ordnung, wie die der anderen Salze von ähnlichen Temperaturkoeffizienten; vgl. p. 100.

Das weitere möge wieder graphisch erläutert werden. In der Figur gilt als Abszisse w die, den Ionenwiderstand dar-

stellende reziproke Beweglichkeit $w = 1/l$, als Ordinate der Temperaturkoeffizient $\alpha_{18} = \frac{1}{l} \frac{dl}{dt}$ (oder $-\frac{1}{w} \frac{dw}{dt}$) um 18° ; beide Größen beziehen sich auf sehr große Verdünnung, also auf die Beweglichkeit des Ions im Wasser. Aufgenommen sind alle einwertigen Metallionen, die Metalle der alkalischen Erden und endlich das Magnesium. Die einwertigen Ionen ordnen sich fast genau in einen, von einer Geraden wenig abweichenden Kurvenzug (dem sich auch die negativen einwertigen Elementarionen nahe anschließen).

Das aus anderen Gruppen vorliegende sichere Material ist freilich dürftig, indessen stimmt das, was man kennt, mit der Annahme, daß die Zahlen sich genähert je in Kurvenzügen von einem ähnlichen Gange wie bei den einwertigen anordnen, wobei also mit steigendem Widerstande der Ionen ihr Temperaturkoeffizient langsam wächst.

So zeigen unter den Metallen der alkalischen Erden Ca und Sr sowohl nahe gleichen Wasserwiderstand wie gleichen Temperaturkoeffizienten; Ba liegt in beiden Eigenschaften etwas tiefer, Mg, dessen Salze sich in ihren Kurven des Leitvermögens diesen Körpern so nahe anschließen, daß man geneigt ist, es zur gleichen Gruppe zu rechnen, liegt höher.

Die Figur lehrt nun, daß das Radium, $Ra = 225$ gerechnet, sich ebenfalls der Gruppe genügend einfügt, während es beträchtlich herausfällt, wenn man $Ra = 258$ setzt.

Auch hieraus kann man einen zwingenden Einwand gegen die letztere Zahl nicht entnehmen; als einen Wahrscheinlichkeitsgrund für das kleinere Atomgewicht indessen wird man auch dieses Verhalten einstweilen wohl ansehen dürfen — immer vorausgesetzt, daß nicht etwa dem Radium, im Zusammenhang mit seiner besonderen Beschaffenheit, eine Ausnahmstellung auch in den hier angezogenen Eigenschaften zukommt, und ferner, daß in den besten heutigen Radiumpräparaten, zu denen das von uns angewandte gewiß gerechnet werden darf, nicht etwa doch noch Verunreinigungen von der Ordnungsgröße 25 Proz. enthalten sind.

Marburg und Charlottenburg, Februar 1906.

(Eingegangen 22. Februar 1906.)