

## **Dritter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.**

In der Zeit von 1921 bis Juli 1922 veröffentlichte Abhandlungen.

(Eingegangen am 26. Februar 1923).

Die Besprechung der neuen Atomgewichtsbestimmungen, die im Jahre 1921 und in der ersten Hälfte des Jahres 1922 erschienen sind, sowie die beiden Tabellen für das Jahr 1922, die die Kommission hiermit vorlegt, erfordern nur wenige Vorbemerkungen. In ihrem vorjährigen Bericht glaubte die Kommission ihre Tätigkeit im allgemeinen auf die in der Berichtsperiode 1916—1920 erschienenen Abhandlungen beschränken zu sollen; sie ließ also mit einigen wenigen Ausnahmen, diejenigen Zahlen der internationalen Tabelle von 1916 unberührt, die seit diesem Zeitpunkte keine neue Bearbeitung erfahren hatten. Infolge dieses Verzichtes weist aber die Tabelle von 1921 einige Unstimmigkeiten auf, die nunmehr beseitigt wurden. Sie betreffen die Atomgewichte des Argons, Kryptons und des Cers. Für Argon wurde der Wert 39.9 in 39.88 geändert. Die zweite Dezimalstelle ist durch zahlreiche übereinstimmende Dichtebestimmungen mit einer so großen Annäherung als genau anzusehen, daß die Abrundung auf eine Stelle nicht gerechtfertigt erscheint. Umgekehrt täuscht der bisher in die Tabelle aufgenommene Wert für Krypton, 82.92, der auf nur zwei Dichtebestimmungen von R. B. Moore (1908) beruht<sup>1)</sup>, eine zu weitgehende Genauigkeit vor. Er wurde deshalb auf 82.9 abgerundet. Schließlich dürfte der Wert für das Cer, 140.25, vorläufig besser auf 140.2 zu kürzen sein. Brauner, dessen Arbeiten für die Aufnahme der Zahl 140.25 maßgebend gewesen sind, legte selbst auf die zweite Dezimale keinen entscheidenden Wert, so daß sie ohne Schaden gestrichen werden kann, bis eine Neubestimmung größere Sicherheit schafft<sup>2)</sup>.

Ferner wurden in folgenden Fällen Änderungen der bisher geltenden Atomgewichte auf Grund von Neubestimmungen vorgenommen: Beryllium: 9.02 statt 9.1, Bor: 10.82 statt 10.90, Thallium: 204.4 statt 204.0, Antimon: 121.8 statt 120.2. Die Begründung für diese Änderungen findet man im Folgenden bei der Besprechung der einzelnen Elemente. Schließlich ist die irrtümliche Zahl 4.0 für Helium in der Tabelle in 4.00 geändert worden.

Die Einteilung des Stoffes entspricht der des vorjährigen Berichts: Der erste Teil der zur Erläuterung der Tabelle der »Praktischen Atomgewichte« (Tabelle I) dient, zerfällt in die beiden Abschnitte: I. »Nach physiko-chemischen Verfahren bestimmte Atomgewichte« und II. »Nach chemisch-gravimetrischen Verfahren bestimmte Atomgewichte«; der zweite Teil,

<sup>1)</sup> Soc. 93, 2181 [1908].

<sup>2)</sup> In Abeggs Handbuch, III, 1, S. 193, bemerkt Brauner, die Zahl 140.25 sei ein Maximalwert; es sei möglich, daß das wahre Atomgewicht näher an der unteren Grenze 140.20 läge. Diese Annahme rechtfertigt es, nicht auf 140.3 abzurunden, sondern vorläufig 140.2 zu notieren.

der die »Tabelle der chemischen Elemente und Atomarten in der Reihenfolge der Ordnungszahlen« behandelt, unterrichtet wiederum über den gegenwärtigen Stand der Isotopenfrage.

Es sei zum Schluß darauf aufmerksam gemacht, daß zwei allgemeinere Fragen, die neuerdings Gegenstand lebhafterer wissenschaftlicher Erörterung gewesen sind, nämlich der Reinheitsgrad des zu Atomgewichtsbestimmungen benutzten Silbers und ferner die Frage nach dem Grade der Zuverlässigkeit der nach physiko-chemischer Methode bestimmten Atomgewichte in diesem Bericht auf Seite III und XI etwas eingehender behandelt wurden.

## 1922. Praktische Atomgewichte.

Tabelle I.

Ag	Silber . . . . .	107.88	Mo	Molybdän . . . . .	96.0
Al	Aluminium . . . . .	27.1	N	Stickstoff . . . . .	14.008
Ar	Argon . . . . .	39.88	Na	Natrium . . . . .	23.00
As	Arsen . . . . .	74.96	Nb	Niobium . . . . .	93.5
Au	Gold . . . . .	197.2	Nd	Neodym . . . . .	144.3
B	Bor . . . . .	10.82	Ne	Neon . . . . .	20.2
Ba	Barium . . . . .	137.4	Ni	Nickel . . . . .	58.68
Be	Beryllium . . . . .	9.02	<b>O</b>	<b>Sauerstoff</b> . . . . .	<b>16.000</b>
Bi	Wismut . . . . .	209.0	Os	Osmium . . . . .	190.9
Br	Brom . . . . .	79.92	P	Phosphor . . . . .	31.04
C	Kohlenstoff . . . . .	12.00	Pb	Blei . . . . .	207.2
Ca	Calcium . . . . .	40.07	Pd	Palladium . . . . .	106.7
Cd	Cadmium . . . . .	112.4	Pr	Praseodym . . . . .	140.9
Ce	Cerium . . . . .	140.2	Pt	Platin . . . . .	195.2
Cl	Chlor . . . . .	35.46	Ra	Radium . . . . .	226.0
Co	Kobalt . . . . .	58.97	Rb	Rubidium . . . . .	85.5
Cr	Chrom . . . . .	52.0	Rh	Rhodium . . . . .	102.9
Cs	Cäsium . . . . .	132.8	Ru	Ruthenium . . . . .	101.7
Cu	Kupfer . . . . .	63.57	S	Schwefel . . . . .	32.07
Dy	Dysprosium . . . . .	162.5	Sb	Antimon . . . . .	121.8
Em	Emanation . . . . .	222	Sc	Scandium . . . . .	45.10
Er	Erbium . . . . .	167.7	Se	Selen . . . . .	79.2
Eu	Europium . . . . .	152.0	Si	Silicium . . . . .	28.3
F	Fluor . . . . .	19.00	Sm	Samarium . . . . .	150.4
Fe	Eisen . . . . .	55.84	Sn	Zinn . . . . .	118.7
Ga	Gallium . . . . .	69.9	Sr	Strontium . . . . .	87.6
Gd	Gadolinium . . . . .	157.3	Ta	Tantal . . . . .	181.5
Ge	Germanium . . . . .	72.5	Tb	Terbium . . . . .	159.2
H	Wasserstoff . . . . .	1.008	Te	Tellur . . . . .	127.5
He	Helium . . . . .	4.00	Th	Thorium . . . . .	232.1
Hg	Quecksilber . . . . .	200.6	Ti	Titan . . . . .	48.1
Ho	Holmium . . . . .	163.5	Tl	Thallium . . . . .	204.4
In	Indium . . . . .	114.8	Tu	Thulium . . . . .	169.4
Ir	Iridium . . . . .	193.1	U	Uran . . . . .	238.2
J	Jod . . . . .	126.92	V	Vanadium . . . . .	51.0
K	Kalium . . . . .	39.10	W	Wolfram . . . . .	184.0
Kr	Krypton . . . . .	82.9	X	Xenon . . . . .	130.2
La	Lanthan . . . . .	139.0	Y	Yttrium . . . . .	88.7
Li	Lithium . . . . .	6.94	Yb	Ytterbium . . . . .	173.5
Lu	Lutetium . . . . .	175.0	Zn	Zink . . . . .	65.37
Mg	Magnesium . . . . .	24.32	Zr	Zirkonium . . . . .	90.6
Mn	Mangan . . . . .	54.93			

M. Bodenstein, O. Hahn,  
O. Höning Schmid (Vors.), R. J. Meyer.

## I. Nach physiko-chemischen Verfahren bestimmte Atomgewichte.

Auf dem Gebiet der Bestimmung der Atomgewichte aus den Gasdichten bringt die Berichtsperiode folgende Arbeiten: Eine Kritik von Baxter an den Messungen der Dichte des Bromwasserstoffs von Moles, Reimann und Murray, welche auf die Unsicherheit der Bestimmung der Kompressibilität bei solchen leicht kondensierbaren Gasen hinweist, ferner die ersten Ergebnisse einer groß angelegten Reihe von Untersuchungen eben dieser Kompressibilität aus dem Genfer Laboratorium — Messungen an  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$  —, eine systematische Neuberechnung aller modernen Dichtemessungen am Sauerstoff durch Moles, dazu auch eine Reihe neuer Messungen derselben Größe von Moles und Gonzalez; analoge Rechnungen und einige wenige neue Messungen für Stickstoff von Moles, eine Neuberechnung seiner alten Messungen am Bromwasserstoff von Moles und eine Untersuchung von Bruylants und Dondeyne über die Dichte des Selenwasserstoffs.

Keine dieser Arbeiten gibt Anlaß zur Änderung eines Atomgewichts.

Eine Frage, welche die Bestimmung der Atomgewichte aus Gasdichten grundsätzlich berührt, behandelt G. P. Baxter<sup>3)</sup>. Er erkennt die große Exaktheit der Messungen der Genfer Schule an, meint aber, ihre Bedeutung werde überschätzt und sie genüge z. B. nicht, um, wie Guye es tut, auf Grund der Bestimmungen der Gasdichten der Halogene und Halogenwasserstoffe eine Änderung des Atomgewichts des Silbers ins Auge zu fassen<sup>4)</sup>.

Er legt das dar an den Messungen der Dichte des Bromwasserstoffs<sup>5)</sup>. Die für die Atomgewichtsbestimmung wichtige »Grenzdicke« (extrapoliert für  $p=0$ ) wird ja ermittelt aus zwei Daten: aus der bei Atmosphärendruck gemessenen Dichte und der Abweichung von den Gasgesetzen. Die letztere ist klein bei Sauerstoff und ähnlichen Gasen und der Einfluß der Unsicherheit ihrer Bestimmung auf das Endergebnis daher hier gering. Anders bei leichter kondensierbaren Gasen, wie gerade beim Bromwasserstoff. Sie kann auf verschiedenen Wegen bestimmt werden: aus den kritischen Daten über die Konstanten  $a$  und  $b$  der van der Waalsschen Gleichung, aus direkten Beobachtungen zusammengehöriger Werte von  $p$  und  $v$  an ein und derselben Gasprobe, und durch Auswägung von Ballonen, die bei  $1$ ,  $2/3$ ,  $1/3$  Atmosphäre mit dem Gas gefüllt sind. Die erste Methode gibt nicht immer zuverlässige Ergebnisse, teils weil die van der Waalssche Gleichung keine vollkommene Zustandsgleichung ist, teils weil manche Gase unter den kritischen Bedingungen Assoziation zeigen. Die zweite ist bisher nur in einer mäßigen Anzahl von Fällen angewandt worden, während die letzte die in jüngerer Zeit meistbenutzte ist. Sie haben auch Guyes Mitarbeiter Moles, Reimann und Murray beim Bromwasserstoff angewandt. Baxter zeigt nun, daß wenn eine der drei Bestimmungen bei  $2/3$  und  $1/3$  Atmosphären nur mit einem Fehler von  $1/10000$  behaftet ist, dann die Grenzdicke um  $3/10000$  falsch wird. Folgende kleine Tabelle gibt die von Reimann beobachteten Dichten und den daraus extrapolierten Grenzwert und darunter die analogen Zahlen, wenn einmal die Dichte von  $2/3$ , das andere Mal die von  $1/3$  Atmosphären um  $1/10000$  erhöht wird (die Werte für 1 Atmosphäre = 1.000 000 gesetzt).

<sup>3)</sup> Am. Soc. 44, 601 [1922].

<sup>4)</sup> vergl. II. Bericht, B. 55, A., S. XXX [1922].

<sup>5)</sup> II. Bericht, B. 55, A., S. XXVI [1922].

	1 Atm.	$\frac{2}{3}$ Atm.	$\frac{1}{3}$ Atm.	0 extrap.
Reimann . . .	1.000000	1.003077	1.006190	1.009339
$\frac{2}{3}$ erhöht . . .	1.000000	1.003177	1.006190	1.009039
$\frac{1}{3}$ » . . .	1.000000	1.003077	1.006290	1.009639

Ein Fehler von  $\frac{1}{10000}$  ist durchaus möglich, und gerade die Messungen bei den geringen Drucken, die an sich natürlich schwieriger sind, werden immer etwas stiefmütterlich behandelt. Wenn nun die Fehler bei beiden Messungen ( $\frac{2}{3}$  und  $\frac{1}{3}$  Atmosphären) in ungünstiger Richtung liegen und der Fehler von  $\frac{1}{10000}$  der Messung bei 1 Atmosphäre ebenfalls, so kommt ein Gesamtfehler von  $\frac{7}{10000}$  heraus:

Druck Atm.	Fehler der Dichte ‰	Einfluß auf das Ergebnis ‰
1	+ 0.01	+ 0.01
$\frac{2}{3}$	- 0.01	+ 0.03
$\frac{1}{3}$	+ 0.01	+ 0.03
		<u>Summa + 0.07</u>

Das sind 0.07‰ Fehler der Grenzdichte oder 0.056 Einheiten im Molekulargewicht des Bromwasserstoffs oder ebensoviel im Atomgewicht des Broms, und die glänzende Übereinstimmung der von Guye aus diesen Messungen berechneten Werte mit den gewichtsanalytisch ermittelten ist einigermaßen zufällig.

Soweit Baxter. Es ist zuzugeben, daß eine solche Häufung der Fehler möglich ist; aber ist sie schon in einem einzelnen Falle ganz außerordentlich unwahrscheinlich, so ist es praktisch ausgeschlossen, daß bei allen in Frage kommenden Bestimmungen Abweichungen selbst von einem Bruchteil dieser Größe durchweg im gleichen Sinne aufgetreten sein sollten. Und alle physiko-chemisch ermittelten Halogen-Atomgewichte führen zu Zahlen, die mit  $A_g = 107.87$  besser übereinstimmen als mit  $A_g = 107.88^6)$ .

Immerhin sind die Bedenken von Baxter nicht unberechtigt: die für Gase wie Bromwasserstoff recht erhebliche Abweichung von den Gasgesetzen ist durch die drei je innerhalb  $\frac{1}{10000}$  zuverlässigen Dichtemessungen bei 1,  $\frac{2}{3}$  und  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre nicht zuverlässig genug bestimmt; das diese Abweichung darstellende  $1 + \lambda$  muß selbst mindestens in  $\frac{1}{10000}$  sicher sein, um eine genügend zuverlässige Extrapolation des Litergewichtes auf  $p = 0$  zu erlauben.

So kann die auf der Bestimmung der Gasdichten beruhende Atomgewichtsforschung dieser Kritik Baxters die Mahnung entnehmen, noch größere Mühe als bisher auf die genaue Ermittlung der Abweichung von den Gasgesetzen zu verwenden. Und sie ist dieser Mahnung, ehe sie ausgesprochen wurde, nachgekommen: Ph. A. Guye hat als letzte Arbeit eine großangelegte Untersuchung über die Kompressibilität der Gase bei 0° bei Drucken unter 1 Atmosphäre veranlaßt, von der die ersten Ergebnisse in einem Heft »In memoriam Philippe Auguste Guye« der *Helvetica chimica acta*<sup>7)</sup> vorliegen.

Die Aufgabe dieser Arbeiten des Genfer Laboratoriums ist eine möglichst genaue experimentelle Bestimmung der Drucke, welche ein und dieselbe Gasmenge in drei verschiedenen Volumen ausübt. Die Volumina setzen

<sup>6)</sup> vergl. II. Bericht, B. 55, A., S. XXX [1922].

<sup>7)</sup> Ph. A. Guye † und T. Batuecas, *Helv.* 5, 532 [1922]. — T. Batuecas, ebenda 5, 544 [1922].

sich zusammen aus drei je etwa 177 ccm fassenden Pipetten, die, durch Capillaren miteinander verbunden, in schmelzendem Eise stehen. Ermittlung der Volumina und Bestimmung der Drucke werden natürlich mit allen denkbaren Vorsichtsmaßregeln ausgeführt. Man erhält so drei Werte für  $p v$  (für  $p =$  etwa 1, etwa  $\frac{1}{2}$ , etwa  $\frac{1}{3}$  Atmosphäre); man verwendet in der Gleichung  $p v = a + b p$  — für die bisher in diesen Arbeiten untersuchten Gase genügt die einfache lineare Beziehung — immer den von 1 mit dem von  $\frac{1}{2}$  oder den von 1 mit dem von  $\frac{1}{3}$  Atmosphären, erhält damit zwei Werte für  $b$  und zwei für  $a = (p \cdot v)_{p=0}$ . Damit berechnet man zwei Werte für  $(p v)_{p=1 \text{ Atm.}}$  und damit zwei für die gesuchte Abweichung

$$1 + \lambda = \frac{(p v)_0}{(p v)_{1 \text{ Atm.}}}$$

Die bisher untersuchten Gase sind Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxyd, Äthylen.

### Sauerstoff.

Sauerstoff wurde hergestellt durch Erhitzen von Permanganat (I), von einem Gemenge von Kalium- und Natriumchlorat (II) und wurde als elektrolytischer käuflich bezogen (III). In allen Fällen passierte er Glaswolle, Quecksilber (gegen Ozon), Barytlauge, konz. Kalilauge, festes Kali,  $P_2 O_5$ , um dann verflüssigt und fraktioniert zu werden.

Die Ergebnisse der Messungen sind für  $1 + \lambda$ :

Füllung	Herstellung I	Herstellung II	Herstellung III
1	1.00080 } 77	1.00075 } 81	1.00082 } 90
	74 }	86 }	98 }
2	80 } 78	78 } 86	113 } 99
	75 }	94 }	85 }
3	73 } 88	90 } 90	92 } 89
	102 }	— }	86 }
4	85 } 83		71 } 75
	81 }		80 }
5	83 } 87		
	92 }		

Gesamtmittel von 23 Werten:  $1.00085 \pm 0.00002$ .  $\Delta_1$  (größte Abweichung)  $4.2 \times 10^{-4}$ ;  $\Delta_2$  (größte Abweichung vom Mittel)  $2.7 \times 10^{-4}$ ;  $\Delta_3$  (mittlerer Fehler)  $0.2 \times 10^{-4}$ .

Mit Moles Wert  $L_0 = 1.42891$  (s. unten) wird das Idealvolum für 1 Mol.  $O_2$  bei  $0^\circ$  (in der Abhandlung mit R bezeichnet) = 22.414.

### Wasserstoff.

Herstellung I.: KOH, konz., + Al, Reinigung durch  $H_2SO_4$ , konz., —  $78^\circ$ , KOH in Stücken,  $P_2 O_5$ , flüssige Luft; Herstellung II.: Käuflicher elektrolytischer Wasserstoff, Reinigung durch Cu bei Rotglut, dann wie bei I.

Ergebnisse:

Füllung	Herstellung I	Herstellung II	$1 + \lambda = 0.99935 \pm 0.00002$
1	0.99934 } 38	0.99946 } 44	$\Delta_1 = 2.5 \times 10^{-4}$
	42 }	42 }	
2	34 } 33	34 } 34	$\Delta_2 = 1.4 \times 10^{-4}$
	31 }	33 }	
3	28 } 35	34 } 28	$\Delta_3 = 0.2 \times 10^{-4}$
	42 }	21 }	

Mit Taylors Zahl für  $L_0 = 0.089858$  ergibt sich  $H_2 = 22.414 \cdot \frac{0.089858}{0.99935} = 2.0154$ .

$$H = 1.0077.$$

### Kohlendioxyd.

Herstellung I.:  $\text{NaHCO}_3$  erhitzt, Reinigung:  $-20^\circ$ , Glasperlen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , kondensiert in flüssiger Luft und mehrfach sublimiert. Herstellung II.: Verbrennung von Rohrzucker im Verbrennungsrohr mit  $\text{CuO}$  und  $\text{O}_2$  aus Permanganat, Reinigung wie bei I. Ergebnisse:

Füllung	Herstellung I	Herstellung II	$1 + \lambda = 1.00706 \pm 0.00004$
1	1.00725 } 708	1.00728 } 718	$A_1 = 4.5 \times 10^{-4}$
	691	708	
2	709 } 709	683 } 684	$A_2 = 2.3 \times 10^{-4}$
	709	685	
3	704 } 712	695 } 705	$A_3 = 0.4 \times 10^{-4}$
	721	719	

Mit  $L_0 = 1.97685$  (Lord Rayleigh, Guye und Pintza, bestätigt durch eine neue Untersuchung von Deshusses) ergibt sich:

$$\text{CO}_2 = 22.414 \cdot \frac{1.97685}{1.00706} = 43.998.$$

$$C = 11.998.$$

### Äthylen.

Herstellung I.: Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Alkohol}$ , Reinigung  $\text{KOH}$ , konz.,  $-78^\circ$ ,  $\text{KOH}$  in Stücken,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , kondensiert und fraktioniert. Herstellung II.: Alkoholdampf mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $350^\circ$ , Reinigung:  $-78^\circ$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , kondensiert und fraktioniert; bei Füllung 2 und 3 noch durch flüssiges Äthylen gewaschen.

#### Ergebnisse:

Füllung	Herstellung I	Herstellung II	$1 + \lambda = 1.00780 \pm 0.00004$
1	1.00797 } 793	1.00779 } 780	$A_1 = 4.0 \times 10^{-4}$
	789	782	
2	759 } 770	767 } 779	$A_2 = 2.1 \times 10^{-4}$
	781	792	
3	770 } 777	762 } 780	$A_3 = 0.4 \times 10^{-4}$
	785	799	

$$L_0 = 1.26401, \text{C}_2\text{H}_4 = 22.414 \cdot \frac{1.26401}{1.00780} = 28.032.$$

$$C = 12.000_5.$$

Von allgemein wichtigen Arbeiten sind ferner noch zwei von Moles zu nennen über die Dichte des Sauerstoffs bei Atmosphärendruck und  $0^\circ$ ; eine experimentelle<sup>8)</sup> und eine kritische Neuberechnung aller »modernen« Messungen<sup>9)</sup>.

Die experimentellen Bestimmungen benutzen ein Gas von fünf verschiedenen Herstellungsmethoden, I aus Permanganat, II aus Chlorat, III aus Quecksilberoxyd, IV aus Silberoxyd, V elektrolytisch. Bei der Herstellung wurde die — schon früher mehrfach gemachte — Beobachtung bestätigt, daß Spuren Kohlendioxyds, die besonders bei I leicht auftreten, aus trocknen

<sup>8)</sup> Moles und Gonzalez, Journ. chim. phys. 19, 310 [1921].

<sup>9)</sup> Moles, Journ. chim. phys. 19, 100 [1921].

Gasen durch feste Absorptionsmittel nicht vollständig entfernt werden, weil diese bald durch eine dünne Schicht Carbonat unwirksam gemacht werden. Wäscht man aber zunächst mit Barytwasser, so wird jede Spur  $\text{CO}_2$  entfernt und bei geeigneter Reinigung (Glaswolle, Hg, KOH fest,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) erwies sich Verflüssigung und Fraktionierung als unnötig.

Es wurden insgesamt 45 Bestimmungen ausgeführt; Mittelwert  $L_0 = 1.42892$ . Größte Abweichung der einzelnen Messungen  $10 \times 10^{-4}$ , mittlerer Fehler der einzelnen  $3.2 \times 10^{-4}$ , des Mittels  $0.7 \times 10^{-4}$ . Der Mittelwert der einzelnen Serien — zu je drei Messungen mit den üblichen drei Ballonen — ist ebenfalls 1.42892. Auch die Mittelung nach Methoden der Herstellung (1.42893) und nach Ballonen (1.42894) gibt praktisch dieselbe Zahl, so daß systematische Fehler als ausgeschlossen gelten dürfen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden dann an die unmittelbar vorher mitgeteilte Neuberechnung aller in Betracht kommenden älteren Messungen angeschlossen. Unter diesen sind zwei vernachlässigt worden, eine von Jacquerod und Pintza von 1904 und eine von Thomsen von 1896, die erstere, weil gewisse für eine exakte Berechnung wichtige Daten fehlen, die letztere, weil ihre Methode nicht die nötige Genauigkeit besitzt. Bei den anderen — ihr Verzeichnis folgt unten zugleich mit den Ergebnissen von Moles Kritik — werden die originalen Beobachtungen neu berechnet unter Benutzung der gleichen Daten für Dichte des Wassers bei  $0^\circ$ , für thermische Ausdehnung des Glases, des Quecksilbers usw. Für die Erdschwere wird der Wert 9.80616 ( $45^\circ$ , Meeressniveau) benutzt und seine Umrechnungen auf Breite und Höhe des Beobachtungsortes, sofern nicht an diesem selbst die Schwere bestimmt worden ist. Im Einzelnen ist noch anzumerken, daß bei den Messungen von Jolly eine Korrektur für die Kompression des leergepumpten Ballons noch nicht bestimmt wurde, sich aber mit hinreichender Sicherheit aus den vorhandenen Daten ableiten läßt — eine genauere Mitteilung darüber wird angekündigt i. c., S. 322, Fußnote 2 — und daß Leduc nicht immer die unmittelbaren Messungen mitgeteilt hat, so daß hier die Berechnung nicht ganz so systematisch geführt werden konnte.

Das Ergebnis ist das folgende ( $n =$  Zahl der Beobachtungen,  $m =$  Zahl der Herstellungsmethoden):

von Jolly, München 1879 . . . . .	1.42892	$n = 7$	$m = 1$
Lord Rayleigh, London 1893 . . . . .	1.42894	$n = 16$	$m = 3$
Morley, Cleveland, Ohio 1895 . . . . .	1.42892	$n = 41$	$m = 2$
Leduc, Paris 1898 . . . . .	1.42880	$n = 6$	$m = 2$
Gray, Bonn 1905 . . . . .	1.42891	$n = 8$	$m = 1$
Jacquerod und Tourpatian, Neuenburg 1911	1.42890	$n = 14$	$m = 1$
Bruylants und Bytbeier, Löwen 1912 . . . . .	1.42878	$n = 10$	$m = 1$
Germann, Genf 1913 . . . . .	1.42905	$n = 22$	$m = 1$
Scheuer, Paris 1914 . . . . .	1.42910	$n = 31$	$m = 2$
Moles und Batuecas, Madrid 1920 . . . . .	1.42890	$n = 13$	$m = 1$
Moles und Gonzalez, Madrid 1921 . . . . .	1.42892	$n = 45$	$m = 5$
Mittel	1.42892	$n = 213$	

Die verschiedenen Methoden geben folgende Mittelwerte:

Permanganat . . . . .	1.42893	$n = 97$
Chlorat . . . . .	1.42887 <sup>10)</sup>	$n = 59$
Elektrolyse . . . . .	1.42895	$n = 43$
Oxyde von Hg und Ag . . . . .	1.42902	$n = 14$

<sup>10)</sup> Diese Zahl erscheint in der Abhandlung von Moles, i. c., S. 100, als 1.42895,  $n = 58$ . Erst die sehr niedrigen Werte von Moles und Gonzalez, Mittel 1.42863,

## VIII

Das ist eine stattliche Zahlentafel, die eine außerordentliche Fülle sorgfältigster Arbeit umfaßt, und aus der andererseits hervorgeht, daß diese Arbeit äußerst erfolgreich war, daß bei gleichmäßiger Berechnung der so sehr verschiedenen Messungen die Resultate eine vorzügliche Übereinstimmung zeigen.

Der neue Mittelwert **1.42892** ist um ein Geringes niedriger als der, der bisher als der beste galt. Die Messungen von Thomsen 1.42906, Rayleigh 1.42905, Morley 1.42900, Germann 1.42905 (oder nach einer neueren Korrektur von Guye 1.42904) und Scheuer 1.42906 hatten zu dem Wert 1.42905 oder 1.42904 geführt. Die gleiche ausgezeichnete Übereinstimmung zeigen die Neuberechnungen nicht, doch sind auch bei ihnen die Abweichungen sehr klein, und das Mittel 1.42892 darf auf erheblich weniger als  $\frac{1}{10000}$  seines Wertes als richtig gelten. Der Unterschied des neuen Wertes gegen 1.42904 ist zwar auch noch innerhalb  $\frac{1}{10000}$  des Wertes und damit an der Grenze dessen, was für die Atomgewichtsbestimmungen noch Bedeutung hat. Doch wird man natürlich in Zukunft mit der neuen Zahl zu rechnen haben: die physiko-chemisch bestimmten Atomgewichte werden um  $0.8 \times 10^{-4}$  ihres Wertes höher werden, soweit nicht bei einer Neuberechnung der gemessenen Litergewichte mit Moles' Methode auch diese eine Erniedrigung erfahren.

Moles gibt noch die Umrechnung des neuen  $L_0$  für den konventionellen Wert der Schwere 9.80665, und nennt  $L_0 = 1.42897$ , abgerundet 1.4290 die »valeur légale« des Sauerstoffgewichts.

Diese Neuberechnung soll auch auf die Dichten der anderen Gase, zunächst auf Wasserstoff und Stickstoff ausgedehnt werden — zweifellos eine äußerst verdienstvolle Arbeit.

Die für den Stickstoff ist bereits in der Berichtsperiode mitgeteilt, gleichzeitig mit einigen neuen eigenen Messungen<sup>11)</sup>. Die Neuberechnung bezieht sich auf die Messungen von Lord Rayleigh und Ramsay, von Leduc und von Gray. Die neuen Messungen von Moles sind ausgeführt mit Stickstoff, der aus Natriumazid (Kahlbaum) durch vorsichtiges Erwärmen auf 280—300° entwickelt wurde, und zwar mit der »Methode des Volumeters«: Das mit dem Azid gefüllte Röhrchen wird vor und nach der Erwärmung gewogen; gemessen wird dann der Druck, den der entwickelte Stickstoff in einem bekannten Volum bei 0° einnimmt. Schwierigkeiten machte dabei die Tatsache, daß das Natrium alle Materialien angreift: Glas, Graphit, Eisen, Quarz — ein Rohr von Aluminium nahm gar quantitativ die ganze Stickstoffentwicklung unter Nitridbildung auf.

Die Ergebnisse der Messungen sind folgende:

	Po	g N <sub>2</sub>	V 0°	L <sub>0</sub>
1. Rohr von Glas . . . . .	534.96	1.33935	1521.64	1.25130
2. » » Graphit . . . . .	664.48	1.66114	1521.62	1.24934
3. » » Eisen . . . . .	636.65	1.59493	1521.63	1.25200
4. » » Quarz . . . . .	507.85	1.26990	1521.58	1.24984
			Mittel	1.25062

Die Zahlen werden als provisorische angesehen, doch werden sie in die Neuberechnung der älteren Messungen einbezogen. Sie stimmen mit

$n = 6$ , drücken sie so herunter, doch ist ja auch so die Abweichung immerhin nur 0.03%!

<sup>11)</sup> Journ. chim. phys. 19, 283 [1921].

denen von Rayleigh und Ramsay und von Gray vorzüglich überein, ebenso wie das bei den drei Autoren für die Sauerstoffwerte (s. oben) der Fall war, während die Beobachtungen von Leduc durchweg etwas kleinere Werte geben:

Beobachter	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub>
Rayleigh und Ramsay . . . . .	1.25071	1.42892	0.87528
Gray . . . . .	1.25056	1.42891	0.87518
Moles (und Gonzalez) . . . . .	1.25062	1.42889	0.87522
	Mittel	1.25063	1.42891
Leduc . . . . .		1.25032	1.42880
			0.87508

Mit den Werten von  $1 + \lambda$  für O<sub>2</sub> = 1.00097, für N<sub>2</sub> = 1.00043 erhält man damit

$$N_2 = N_2/O_2 \cdot 16 \cdot \frac{1.00097}{1.00043}$$

und damit für das Atomgewicht des Stickstoffs:

Rayleigh und Ramsay . . . . .	14.012
Gray . . . . .	14.010
Moles . . . . .	14.011
Leduc . . . . .	14.009
Mittel	14.010

Doch soll der Wert **14.010** nur als provisorisch gelten, bis im Genfer Laboratorium die genaue Bestimmung der Kompressibilität auch für Stickstoff durchgeführt ist.

In der oben an erster Stelle referierten Arbeit hatte Baxter auch einige kleine Rechenfehler in der Arbeit von Moles über die Dichte des Bromwasserstoffs festgestellt — so klein freilich, daß sie ohne jeden Einfluß auf das Ergebnis sind. Hierdurch veranlaßt, hat Moles seine damaligen Messungen einer völligen Neuberechnung unterworfen<sup>12)</sup>, bei der auch die von ihm neu berechnete Dichte des Sauerstoffs Verwendung findet.

Diese Neuberechnung ändert alle Werte nur sehr wenig:

Litergewicht	1 Atm.	2/3 Atm.	1/3 Atm.	1 + λ
alt . . . . .	3.64442	3.63814	3.62190	1.00931
neu . . . . .	3.64445	3.63814	3.621945	1.009287

Gleichzeitig aber hat sich das L<sub>0</sub> des Sauerstoffs geändert, von 1.42905 auf 1.42891. Das Molekulargewicht des Bromwasserstoffs wird damit

$$32 \cdot \frac{\text{alt}}{1.42905 \times 1.00931} = 80.9333 \quad 32 \cdot \frac{\text{neu}}{1.42891 \times 1.009287} = 80.944,$$

und das Atomgewicht des Broms, früher 79.926, wird jetzt **79.936**.

Der Unterschied ist nicht unerheblich, <sup>1,25</sup>/<sub>10000</sub> des Wertes. Der größte Teil, <sup>1</sup>/<sub>10000</sub>, ist auf den neuen Sauerstoffwert zurückzuführen, die beiden anderen kleinen Änderungen verstärken seine Wirkung in bescheidenem Maße.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung, in der der alte Wert mit den gravimetrischen Bestimmungen am Brom und an den anderen Halogenen stand, wird damit hinfällig; Baxters Kritik erscheint gerechtfertigt; denn es ist weitaus wahrscheinlicher, daß ein Fehler in der Bestimmung der Abweichung von den Gasgesetzen liegt, als in der Messung des L<sub>0</sub> bei Atmosphärendruck.

<sup>12)</sup> Journ. chim. phys. 19, 135 [1921].

Der Bromwasserstoff wird daher ein sehr geeignetes Objekt für die genaue Bestimmung der Kompressibilität (s. oben). Leider ist er nicht völlig indifferent gegen Quecksilber, und die bequeme Veränderung des Volums durch das flüssige Metall wird sicherlich bei ihm nicht angewendet werden können. Quarzglas-Manometer und fettfreie Hähne (Zertrümmerungsventile, die elektromagnetisch betätigt werden) würden auch bei solchen angreifenden Gasen ohne allzu erhebliche Mehrarbeit Präzisionsmessungen dieser Art ermöglichen.

### Selen.

Bruylants und Dondeyne<sup>13)</sup> haben Dichte und Kompressibilität von Selenwasserstoff neu bestimmt und daraus das Atomgewicht des Selen abgeleitet. Sie bezeichnen das Resultat nur als provisorisch, da insbesondere die gefundene Abweichung von den Gasgesetzen mit früheren Messungen sehr schlecht übereinstimmt. So kann der Bericht über die Untersuchung auch kurz sein.

Die Herstellung des Gases geschah durch Zersetzung von Aluminiumselenid mit Wasser; in vier Ballonen von 200—760 ccm wurde die Dichte in der üblichen Weise bei 1,  $\frac{2}{3}$  und  $\frac{1}{3}$  Atmosphären bestimmt, mit den Ergebnissen:

Druck	Zahl d. Best.	Litergewicht	größte Abweichung	
			einzelner Best.	vom Mittel
1 Atm.	13	3.67211	$\frac{1}{2000}$	$\frac{2}{10000}$
$\frac{2}{3}$ „	12	3.65732	$\frac{1}{1300}$	$\frac{1}{9100}$
$\frac{1}{3}$ „	12	3.64407	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{700}$

Daraus ergibt sich  $1 + \lambda = 1.01095$ . Mit dem Wert der Schwere in Löwen verändert sich das Litergewicht für 1 Atmosphäre in 3.67018, und das Molekulargewicht des Selenwasserstoffs wird (mit Moles' Zahl  $L_0$  für  $O_2 = 1.4289$ , und dem  $1 + \lambda$  für Sauerstoff 1.00097):

$$SeH_2 = \frac{32 \times 3.67018 \times 1.00097}{1.4289 \times 1.01095} = 81.382$$

und daher

$$Se = 79.37.$$

Frühere Messungen von Bruylants und Bytebier hatten für das Litergewicht des Selenwasserstoffs 1912 die Zahl 3.6715 (ohne Korrektur für die Schwere in Löwen) gegeben; diese wird, mit einer moderneren Zahl für thermische Ausdehnung von Glas und Quecksilber auf 3.6716 bis 3.6717 erhöht, stimmt also mit der neuen Messung innerhalb wenig mehr als  $\frac{1}{10000}$  überein. Aber die Kompressibilität ergab sich damals viel größer (aus direkten Beobachtungen der Drucke der gleichen Gasmenge in verschiedenen Volumen),  $1 + \lambda = 1.01302$  oder anders berechnet 1.01206. So ergab sich damals  $Se = 79.18$ , erheblich kleiner als heute.

Die Versuche sollen an Gasen anderer Herstellung und unter besonderer Berücksichtigung der Ermittlung der Kompressibilität fortgesetzt werden. In der vorliegenden Form sind sie jedenfalls für eine zuverlässige Atomgewichtsbestimmung nicht verwertbar, und es ist sehr möglich, daß die Abweichung von den Gasgesetzen beim Selenwasserstoff bereits die Grenze überschreitet, innerhalb der über-

<sup>13)</sup> Acad. Roy. de Belgique, Bull. de la Classe des Sciences [5] 7, 387 [1922].

haupt eine Extrapolation auf die Grenzdichte aus drei Messungen bei 1,  $\frac{2}{3}$  und  $\frac{1}{3}$ , oder 1,  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{3}$  Atmosphären mit der nötigen Genauigkeit ausführbar ist.

## II. Nach chemisch-gravimetrischen Verfahren bestimmte Atomgewichte.

### Reinheit von Silber und Jod.

In den letzten Jahren ist wiederum die Frage nach der Reinheit des »Atomgewichtssilbers« von Guye aufgeworfen worden, der sie zum Gegenstande ausgedehnter Untersuchungen gemacht hat<sup>14)</sup>. Die Differenzen, welche die Atomgewichte von Chlor und Brom aufweisen, je nachdem sie nach physiko-chemischen oder nach den klassischen Methoden bestimmt wurden, ließen mangels einer anderen einleuchtenden Erklärung Zweifel an der Reinheit des Atomgewichtssilbers aufkommen. Bei seinen Betrachtungen geht Guye aus von den Ergebnissen der im letzten Jahrzehnt in seinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über die Bestimmung der Atomgewichte von Chlor und Brom nach physiko-chemischen Methoden durch Dichtebestimmungen, die zu den Werten 35.461 resp. 79.925 führten. Dem standen gegenüber die in Harvard nach klassischer Methode bestimmten Atomgewichte 35.457 und 79.916, bezogen auf  $\text{Ag} = 107.88$ . Mit diesem Silberwert sind die neuen Halogenwerte nicht verträglich, und falls man nicht an der Richtigkeit der in Harvard ausgeführten Chlorsilber- und Bromsilbersynthese zweifeln will, wofür allerdings keinerlei Veranlassung vorliegt, bleibt zur Erklärung der erwähnten Differenz nur die Annahme, daß das als vollkommen rein angesehene Atomgewichtssilber noch wägbare Mengen von Verunreinigungen enthält. Hier setzten Guyes Untersuchungen ein, die mit großer Sorgfalt ausgeführt, das Resultat ergaben, daß Silber, durch welches im geschmolzenen Zustande Wasserstoff hindurchgeleitet wurde, noch Gaseinschlüsse enthalte und zwar bis zu 0.0034 % CO und 0.0008 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Obwohl Guye nicht eigens gereinigtes Silber verwendete, sondern sich mit dem reinsten käuflichen Silber begnügte, glaubt er doch die Beweiskraft seines Befundes auch auf reinstes Atomgewichtssilber ausdehnen zu dürfen, das im Wasserstoff-Strom geschmolzen wurde, ohne daß dieser hindurchgeleitet wird, worauf er besonderes Gewicht legt.

Unter Berufung auf die Untersuchungen von de Grammont<sup>15)</sup>, der mittels kondensierter Funkenspektren in jedem Silber ausnahmslos Spuren von Mg, Ca, Fe, Au und zuweilen auch Hg, Pb und Bi nachgewiesen haben will, nimmt Guye an, daß auch das reinste Atomgewichtssilber noch Spuren fremder Metalle enthalte.

Überdies zeigte er, daß das in Luft gewogene Silber stets von einer teils flüssigen, teils gasförmigen Hülle umgeben ist, die mitgewogen wird und so ein höheres Gewicht vortäuscht und zwar ca. 0.02 mg pro 1 g Ag.

Auch in gereinigtem und und umsublimiertem Jod konnte er Gaseinschlüsse nachweisen, was wichtig ist mit Rücksicht auf die in Harvard von Baxter ermittelten Verhältnisse  $\text{J}_2\text{O}_6 : 2\text{Ag}$  und  $\text{J}_2 : 2\text{Ag}$ .

Unter der Annahme, daß die auf physiko-chemischem Wege ermittelten Atomgewichte der Halogene richtig seien, berechnet er aus den in Harvard

<sup>14)</sup> Journ. chim. phys. 14, 204 [1916].

<sup>15)</sup> Journ. chim. phys. 14, 336 [1916].

ausgeführten Synthesen von  $\text{AgCl}$  und  $\text{AgBr}$ , sowie aus Baxters Bestimmungen der Verhältnisse  $\text{J}_2\text{O}_5:2\text{Ag}$  und  $\text{J}_2:2\text{Ag}$  die Gesamtmenge der Verunreinigungen des Silbers und damit dessen korrigiertes Atomgewicht, das er im Mittel zu 107.87 findet. Dieser Wert allein ist nach seiner Meinung verträglich mit der Gesamtheit der modernen Arbeiten über die Atomgewichte der Halogene, und deshalb erscheint er ihm als das wahrscheinlichste Atomgewicht des Silbers. Der derzeit allgemein gültige Wert 107.88 wäre entsprechend abzuändern, was Guye für absolut notwendig erklärt. Die behaupteten Verunreinigungen des Atomgewichtssilbers würden alle nach den klassischen Methoden bestimmten Atomgewichte anderer Elemente beeinflussen, und zwar könnten die Differenzen 0.01—0.05 Einheiten betragen.

Diese schwerwiegenden von autoritativer Seite geäußerten Bedenken gegen die Reinheit des Atomgewichtssilbers veranlaßten Baxter, die Versuche Guyes mit reinstem Silber, das zu Atomgewichtsbestimmungen verwendet worden war, zu überprüfen. In Gemeinschaft mit Parsons<sup>16)</sup> studierte er zunächst die Frage nach dem Gasgehalt von Jod und Silber.

Es wurde Jod verschiedener Herkunft untersucht, und zwar zunächst solches, das zu früheren Atomgewichtsbestimmungen verwendet worden war und das stets noch mehreremal sublimiert und geschmolzen wurde. Das Silber, nach den üblichen Harvard-Methoden gereinigt, wurde elektrolytisch abgeschieden, im Wasserstoff auf Kalk geschmolzen, geätzt, gewaschen und im Vakuum bei  $400^\circ$  getrocknet.

Die Bestimmung des Gasgehaltes erfolgte im wesentlichen nach der von Guye ausgearbeiteten Methode in einem mit Mc-Leod-Manometer versehenen Vakuumapparat. Zunächst wurde der Gasgehalt des Jods durch mehrmalige Sublimation desselben bestimmt und dann das Silber durch Überleiten von Jod bei  $530^\circ$  in  $\text{AgJ}$  umgewandelt. Der Gasgehalt wurde durch Beobachtung der Druckzunahme ermittelt. Durch spektroskopische Untersuchung eines in die Apparatur eingeschalteten Plücker-Rohres wurde die Anwesenheit von H und CO festgestellt.

Das Ergebnis der quantitativen Untersuchung war folgendes: Reinstes Jod, das an der Luft sublimiert worden war, gab bei der Sublimation im Vakuum 0.00015% an Gas, rohes Jod hingegen 0.0005%. Reinstes Silber gab bei der Umwandlung in  $\text{AgJ}$  im Vakuum 0.00063% Gas, rohes Ag 0.006%. Dabei wurde angenommen, daß nur Jod und Silber für die Gesamtmenge der entwickelten Gase verantwortlich sind und daß diese so schwer wie Luft sind. Es ist jedoch möglich, daß ein Teil der erhaltenen Gase von den Wänden des Apparates stammt oder durch dieselben hindurchdiffundiert ist. Einen großen Teil der aus dem Silber entwickelten Gase machte jedenfalls der Wasserstoff aus, so daß wahrscheinlich der Prozentgehalt noch kleiner ist, als oben angegeben wurde. Aber selbst bei Annahme der Höchstkorrektur werden die Atomgewichte des Ag und der auf Ag bezogenen Elemente im ungünstigen Falle nur um 0.002 Einheiten beeinflußt werden können.

In einer zweiten Untersuchung beschäftigte sich Baxter<sup>17)</sup> mit den festen Verunreinigungen des Atomgewichtssilbers. Er untersuchte das nach den Harvard-Methoden gereinigte Silber spektrographisch, indem er das Metall zu Elektroden für Funken und Bogen verwendete. Das Spektrogramm verglich er mit den Spektren des Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Cr, Fe, Ni, Cu, Au, Pt, Sn, Pb, Co und Bi, d. h. mit den Metallen, die de Grammont im Handelssilber nachgewiesen haben will. Es war keine Spur dieser Metalle

<sup>16)</sup> Am. Soc. 44, 577 [1922].

<sup>17)</sup> Am. Soc. 44, 591 [1922].

nachweisbar mit alleiniger Ausnahme des Ca, das aus den zum Schmelzen des Silbers verwendeten Kalkschiffchen stammt. Die Linien dieses Elementes waren in allen Proben zu erkennen; doch zeigten Vergleichsversuche, daß es sich um die Größenordnung von etwa nur ein Millionstel handeln kann. Eine direkte quantitative Bestimmung dieser Verunreinigung ergab in 78 g der spektroskopisch untersuchten Proben nur 0.00004 %. Hieraus ergibt sich die völlige Reinheit des nach den erwähnten Methoden gereinigten Atomgewichtsilbers, und es ist wohl kaum berechtigt, die Unreinheit dieses Silbers für die Differenz der nach klassischen und physiko-chemischen Verfahren bestimmten Atomgewichte der Halogene verantwortlich zu machen.

### Beryllium.

Hönigschmid und Birckenbach<sup>18)</sup> analysierten das Berylliumchlorid und ermittelten aus den Verhältnissen  $\text{BeCl}_2 : 2 \text{Ag} : 2 \text{AgCl}$  das Atomgewicht des Be. Sie verweisen in der Einleitung ihrer Mitteilung darauf, daß das Beryllium unter den ersten 27 Elementen des Periodischen Systems das einzige mit paarer Ordnungszahl ist, dessen Atomgewicht nicht ein ganzzahliges Multiplum von Helium ist, wie es die Rydbergsche Formel  $\text{At.-Gew.} = 4n$  verlangt. Zweifel an der Richtigkeit des derzeitigen At.-Gew. 9.1 sind nach Ansicht der Verfasser berechtigt, da bei allen bisherigen Bestimmungen dieser Konstante pulveriges Oxyd zur Wägung kam, das trockne Luft adsorbieren muß, so daß sein Gewicht und damit auch das gesuchte At.-Gew. zu hoch gefunden wird.

Als Ausgangsmaterial diente käufliches Berylliumcarbonat, das in Acetat verwandelt und als solches mehreremal aus Eisessig umkrystallisiert wurde, wodurch die vollständige Entfernung von Eisen gelang. Es ist anzunehmen, daß mit dem Eisen auch das Aluminium entfernt wird. Bei der auf die Krystallisation folgenden Sublimation des gereinigten Acetats hinterblieb absolut kein Rückstand. Das sublimierte Acetat wurde in Nitrat verwandelt, die Lösung desselben mit Oxalsäure gefällt und schließlich das Oxalat zu Oxyd verglüht.

Zur Darstellung des Chlorids wurde ein Gemisch von Oxyd und Zuckerkohle in dem von Hönigschmid schon öfter beschriebenen Quarzapparate im Chlorstrom erhitzt, das erhaltene Chlorid noch ein zweites Mal sublimiert und geschmolzen. Die Auflösung des gewonnenen Chlorids erfolgte unter besonderen Vorsichtsmaßregeln, so daß keine Verluste durch Entwicklung von HCl eintreten konnten. Alle Reagenzien waren nach den bewährten Methoden der Harvard-Schule gereinigt, die Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und auf den luftleeren Raum reduziert. Die analytische Bestimmung der beiden Verhältnisse  $\text{BeCl}_2 : 2 \text{Ag} : 2 \text{AgCl}$  erfolgte in üblicher Weise unter Benutzung des Nephelometers.

#### Vorläufige Reihe. $\text{BeCl}_2 : 2 \text{AgCl}$ .

	$\text{BeCl}_2$	$\text{AgCl}$	$\text{BeCl}_2 : 2 \text{AgCl}$	At.-Gew.
1	1.11820	4.01060	0.278811	9.015
2	1.71704	6.15797	0.278832	9.020
3	1.75631	6.29918	0.278815	9.015
	4.59155	16.46775	0.278819	9.016

<sup>18)</sup> B. 55, 4 [1921].

Endgültige Reihe.		BeCl <sub>2</sub> : 2 Ag.		
	BeCl <sub>2</sub>	Ag	BeCl <sub>2</sub> : 2 Ag	At.-Gew.
4	2.24141	6.05027	0.370464	9.017
5	2.79454	7.54344	0.370460	9.016
6	2.53396	6.84001	0.370449	9.017
7	2.25154	6.07739	0.370478	9.020
8	2.66893	7.20424	0.370467	9.018
9	1.98998	5.37161	0.370462	9.017
10	1.95621	5.28047	0.370461	9.017
11	2.82716	7.63133	0.370467	9.018
12	2.10571	5.68367	0.370484	9.022
13	1.81164	4.89023	0.370461	9.017
23.18108		62.57266	0.370465	9.018

$$P_1 : P_2^{19)} = 1 : 1.4; \mathcal{A} = 6.6 : 10.000; \mathcal{A}_2 = 2 : 10.000; \mathcal{A}_3 = 0.63 : 10.000.$$

		BeCl <sub>2</sub> : 2 Ag Cl.		
	BeCl <sub>2</sub>	Ag Cl	BeCl <sub>2</sub> : 2 Ag Cl	At.-Gew.
5a	2.79454	10.02296	0.278813	9.015
6a	2.53396	9.08798	0.278825	9.018
7a	2.25154	8.07476	0.278837	9.021
8a	2.66893	9.57180	0.278832	9.019
10a	1.95621	7.01603	0.278820	9.016
12.20518		43.77353	0.278825	9.016

$$P_1 : P_2 = 1 : 1.5; \mathcal{A} = 6.6 : 10.000; \mathcal{A}_2 = 2.7 : 10.000; \mathcal{A}_3 = 1.2 : 10.000.$$

Als Mittel aller Bestimmungen ergibt sich das Atomgewicht Be = **9.018**. Diesen Wert betrachten die Autoren als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Berylliums. In die Tabelle wird die Zahl **9.02** statt des alten Wertes 9.1 aufgenommen.

### Zink.

Baxter und Hodges bestimmten das Atomgewicht des Zinks durch elektrolytische Abscheidung des Metalls auf einer Quecksilber-Kathode aus Zinkchlorid-Lösung<sup>20)</sup>.

Die an sich schwierige Gewinnung des wasserfreien ZnCl<sub>2</sub> gelang durch Umwandlung des zuerst dargestellten wasserfreien ZnBr<sub>2</sub> in das Chlorid durch Erhitzen im Chlor-Strom. Die Reinigung des ZnBr<sub>2</sub> erfolgte nach drei Methoden:

1. Fraktionierte Krystallisation des aus rohem Zink dargestellten Bromids;
2. Destillation des nach 1. gereinigten Bromids;
3. Fraktionierte Destillation von Rohzink und Umwandlung der spektroskopisch reinen Zink-Fraktion in Bromid durch Erhitzen im Bromwasserstoff und nachfolgende Destillation desselben.

Da ZnCl<sub>2</sub> sehr leicht hydrolysiert wird und das gebildete basische Chlorid selbst durch Schmelzen in HCl nicht in neutrales Chlorid verwandelt werden kann, wurde zunächst wasserfreies Bromid im Einfüllapparat von Richards und Parker im Bromwasserstoff geschmolzen und durch Erhitzen in einem mit wenig HCl gemischten Chlor-Strom in Chlorid verwandelt. Das geschmolzene Chlorid erstarrte bei raschem Abkühlen glasig, bei langsamem Abkühlen jedoch krystallin. So dargestelltes Chlorid löst sich ohne Rückstand, und die Lösung ist nach Zusatz von Methylrot und Methylorange identisch mit einer Vergleichslösung des dreimal aus schwach salzsaurer Lösung umkrystallisierten Salzes.

<sup>19)</sup> Über die Bedeutung der Zeichen s. II. Bericht, B. 55, A., S. V Anm.

<sup>20)</sup> Am. Soc. 43, 1242 [1921]; vergl. Baxter und Grose im II. Bericht, B. 55, A., S. XXX [1922].

Zur Ausführung der Elektrolyse diente die gleiche Glaszelle, welche Baxter und seine Mitarbeiter schon wiederholt bei ähnlichen Untersuchungen benutzt und beschrieben haben. Die Methode und die angewandten Vorsichtsmaßregeln waren dieselben, wie sie gelegentlich der Untersuchung über das Cadmium beschrieben worden sind<sup>21)</sup>. Stets wurde die Elektrolyse mehreremal wiederholt und der Abdampfdruckstand des Elektrolyten gewogen. Blindversuche, bei welchen eine gewogene Menge von metallischem Zn anodisch gelöst und auf der Quecksilber-Kathode niedergeschlagen wurde, zeigten, daß das Gewicht des Amalgams immer etwas größer ist als die Summe der Komponenten. Es wurde deshalb stets eine negative Korrektur von 0.23 mg angebracht. Bei mehrmaliger Wiederholung der Elektrolyse nimmt oft das Gewicht des Amalgams ab, wofür zwei Ursachen angegeben werden: 1. Verdampfung des Hg während des Trocknens und 2. Emulsionierung des Amalgams beim Aufwirbeln während des Waschens und Verflüchtigung des Quecksilbers oder seiner Salze beim Abdampfen des Waschwassers. Das Atomgewicht wurde deshalb immer aus dem Gewicht des Amalgams nach der ersten Elektrolyse berechnet, ausgenommen bei der Analyse 7, in welchem Falle der Rückstand ungewöhnlich groß war. Die mehrfachen Wiederholungen der Elektrolysen mit derselben Gewichtsmenge  $ZnCl_2$ , sowie die Beträge der gewogenen Rückstände sind in der folgenden Tabelle fortgelassen.

Nr.	Probe	Zn $Cl_2$	Zn aus Amalgam	Zn korr.	Zn : $Cl_2$	At.-Gew.	
1	A	5.86823	2.81485	2.81536	0.92220	65.897	
2	A	5.24761	2.51669	2.51698	0.92176	65.865	
3	A	6.84043	3.04032	3.04120	0.92179	65.368	
4	B	2.43157	1.16638	1.16657	0.92219	65.896	
5	B	4.78689	2.27155	2.27161	0.92144	65.843	
6	C	5.98605	2.87014	2.87066	0.92147	65.845	
7	C	5.94448	2.84900	2.85182	(0.92213)	(65.892)	
8	C	5.87598	2.81859	2.81862	0.92193	65.878	
10	C	4.00115	1.91965	1.91975	0.92234	65.407	
11	C	3.51882	1.68790	1.68795	0.92194	65.878	
					Mittel	0.92185	65.872
					Mittel nach Verwerfung der Analysen 5, 6, 8, 10	0.92195	65.879

Das für die Analysen 5, 6 und 8 angewandte Chlorid enthielt eine Spur Brom. Bei der Analyse 10 wurde das Quarzschiffchen angegriffen, offenbar durch basisches Salz. Es ist deshalb wahrscheinlich das Mittel nach Verwerfung der Analysen 5, 6, 8 und 10 zuverlässiger als das Gesamtmittel aller Analysen.

Die Übereinstimmung des Mittelwertes **65.379** mit den Werten von Richards und Rogers **65.376** und von Baxter und Grose **65.388** zeigt, daß das At.-Gew. von Zink sehr nahe bei **65.38** liegen muß.

Richards und Rogers, 1895	. . . . .	65.376
Baxter und Grose, 1916	. . . . .	65.388
Baxter und Hodges, 1921	. . . . .	65.379.

### Cadmium.

In Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Atomgewicht des Cadmiums<sup>22)</sup> hat Baxter<sup>23)</sup> nunmehr auch im Sulfat das Cadmium auf elektrolytischem Wege bestimmt.

Die Reinigung des Cadmiummaterials erfolgte wie bei den früheren Untersuchungen durch Krystallisation des Bromids und nachfolgende Umwandlung desselben auf dem Wege über das Nitrat in Sulfat, das gleichfalls noch einigemal umkrystallisiert wurde. Es war spektroskopisch rein. Zur Ausführung der Elektrolyse diente die gleiche Glaszelle mit Quecksilber-Kathode, wie sie von Baxter für ähnliche Zwecke schon öfter verwendet worden war.

<sup>21)</sup> vergl. unter Cadmium und im II. Bericht, B. 55, A., S. XXXII [1922].

<sup>22)</sup> Baxter, Grose und Hartmann, II. Bericht, B. 55, A., S. XXXII [1922].

<sup>23)</sup> Am. Soc. 43, 1230 [1921].

Die vollständige Abscheidung des Cadmiums durch Elektrolyse wurde in Blindversuchen untersucht, bei welchen gewogene Mengen des Metalls anodisch gelöst und auf der Quecksilber-Kathode wieder abgeschieden wurden. Es zeigte sich dabei, daß Cadmium niemals, trotz langer Dauer der Elektrolyse, vollkommen quantitativ auf Quecksilber elektrolytisch abgeschieden werden kann; der Elektrolyt hinterläßt vielmehr beim Abdampfen einen Rückstand, der neben Material, das aus dem Glas der benutzten Zelle stammt, auch noch etwas Cadmium enthält. Trotzdem waren Zelle plus Amalgam nach der Elektrolyse schwerer als Zelle plus Quecksilber und Cadmiummetall vor derselben. Wurde aber das Amalgam noch ein zweites resp. drittes Mal unter verd. Schwefelsäure zur Kathode gemacht, so trat allmähliche Gewichtsabnahme ein, für welche nach Ansicht der Autoren zwei Ursachen verantwortlich zu machen sind: 1. Verdampfung des Quecksilbers aus dem feuchten Amalgam beim Trocknen und 2. Emulsionierung von fein verteiltem Amalgam im Waschwasser beim Aufwirbeln desselben während des Waschens. Tatsächlich konnte im Waschwasser außer Cadmium auch noch Quecksilber nachgewiesen werden. Es wurde als Sulfid gefällt und gewogen. Nunmehr blieb das Gesamtgewicht des als Amalgam, Rückstand und HgS wiedergewonnenen Materials innerhalb der Versuchsfehler konstant.

Auf Grund einer langen Reihe von Blindversuchen erschien es am sichersten, an dem Gewicht des Amalgams nach der ersten Elektrolyse eine negative Korrektur von  $-0.18$  mg anzubringen, was auch bei den definitiven Analysen geschah. Es bedeutet dies natürlich eine unerwünschte Unsicherheit, zumal die Ursache der beobachteten Gewichtszunahme ganz ungeklärt blieb.

Zu den definitiven Analysen wurde wasserfreies Salz verwendet, da das lufttrockne Hydrat  $\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  offenbar noch einen Überschuß von Wasser enthält. Die Entwässerung erfolgte am besten durch Erhitzen bei  $700-720^\circ$  in einem mit  $\text{SO}_3$  beladenen Luftstrom.

Das gewogene Salz wurde mit dem Schiffchen in die Zelle gebracht und darin gelöst. Die Elektrolyse erfolgte in gleicher Weise wie bei den Blindversuchen. In der folgenden Tabelle sind die Bestimmungen 1 und 2, die vom wasserhaltigen Sulfat ausgingen und daher zu niedrige Werte ergaben, fortgelassen, ebenso die Zahlenreihen mit den gewogenen Rückständen und den als HgS gewogenen Mengen. Schließlich fehlen auch die Ergebnisse der Wiederholungen der Elektrolysen mit denselben Gewichtsmengen  $\text{CdSO}_4$ .

In den Analysen 10–13 wurde in den Waschwässern das Hg als Sulfid bestimmt. Alle Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt und auf das Vakuum reduziert.

Verhältnis Cd : $\text{CdSO}_4$						
Nr.	O = 16.000 Entwässer- Temp.	$\text{CdSO}_4$	H = 1.008 Cd aus Amalgam	Cd korr. S = 32.060	Cd : $\text{CdSO}_4$	At.-Gew.
3	650°	3.65533	1.97007	1.97033	1.16934	112.324
4	650°	4.59450	2.47708	2.47718	1.16996	112.386
5	650°	4.12057	2.22155	2.22166	1.16997	112.387
6	650°	5.34263	2.88065	2.88076	1.17015	112.405
7	720°	6.19309	3.33910	3.33940	1.17020	112.410
8	800°	6.55765	3.53564	3.53574	1.17004	112.394
9	800°	6.04137	3.25714	3.25735	1.17002	112.392
10	710°	7.52884	4.05941	4.06010	1.17048	112.437
11	710°	6.58281	3.54848	3.54949	1.17016	112.406
12	710°	6.70646	3.61603	3.61650	1.17040	112.429
13	710°	6.56059	3.53700	3.53730	1.17002	112.392
Mittel 3–13 . . . . .					1.17007	112.397
Mittel aller Analysen . . .					1.17014	112.404
Mittel der Analysen 7–12					1.17019	112.409

Am vertrauenswürdigsten erscheinen den Autoren die Analysen 10—13, bei welchen alle Korrekturen berücksichtigt wurden, und daher deren Mittelwert 112.416 als das wahrscheinlichste At.-Gew. des Cd, das aus dieser Untersuchung abgeleitet werden kann.

Faßt man die Resultate der neueren Bestimmungen von Baxter und seinen Mitarbeitern zusammen, so ergibt sich<sup>24)</sup>:

Baxter und Hines . . . . .	112.418
Baxter, Hines und Frevert, 1905 . . .	112.417
Baxter und Hartmann, 1915 . . . . .	112.417
Baxter, Grose und Hartmann, 1916 . .	112.407
Baxter und Wilson, 1921 . . . . .	112.416.

Der abgekürzte Wert 112.4 der Tabelle bedarf also keiner Änderung.

### Bor,

Über das Atomgewicht des Bors liegen zwei Untersuchungen vor, die sich beide mit der Analyse der Borhalogenide beschäftigen.

Baxter und Scott<sup>25)</sup> veröffentlichen eine kurze vorläufige Notiz, die im Original der Kommission nicht zugänglich war, in der sie die ersten Ergebnisse der von ihnen ausgeführten Analysen des  $\text{BCl}_3$  und  $\text{BBr}_3$  mitteilen. Sie reduzierten  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit überschüssigem Magnesium und extrahierten mit  $\text{HCl}$  resp.  $\text{HBr}$ . Zur Darstellung des Chlorids erhitzen sie das Bor im trocknen Chlor-Strom bei  $700^\circ$ . In gleicher Weise erhielten sie auch das  $\text{BBr}_3$ , nur daß sie das Bor in einem mit Br gesättigten Strom von Helium erhitzen. Der Überschuß des Halogens wurde mit Quecksilber entfernt und darauf das Borhalogenid im vollständigen Vakuum in einem ganz aus Glas bestehenden Apparat fraktioniert destilliert und in Glaskugeln eingeschmolzen. Die Analysen wurden durch Vergleich mit Ag in üblicher Weise ausgeführt.

Als Mittelwert ergab sich für das gesuchte Atomgewicht  $\text{B} = 10.82$  bis  $10.83 \pm 0.01$ . Unter der Voraussetzung, daß nicht konstant siedende Gemische mit den Halogenwasserstoffsäuren sich bilden und daß nicht eine Trennung der acht möglichen Kombinationen der je zwei Isotopen von B und Cl resp. Br erfolgt ist, ergibt sich aus dem neuen Atomgewicht das Verhältnis des schweren Isotops zum leichteren wie 5:1, während es sich aus dem At.-Gew. von Smith und van Haagen<sup>26)</sup> zu 9:1 berechnet.

Die zweite ähnliche Untersuchung stammt von Hönigschmid und Birckenbach<sup>27)</sup>. In der Einleitung zu ihrer Mitteilung heben die Autoren hervor, daß das At.-Gew. des Bors in jüngster Zeit besonderes Interesse gewann, seitdem Aston durch die Massenspektroskopie festgestellt hatte, daß dieses Element ein Gemisch zweier Isotopen sei mit den Atomgewichten 10 und 11, woraus folgt, daß sein Atomgewicht jedenfalls niedriger sein muß als 11, ein Wert, der bis 1922 angenommen worden war. Seit diesem Jahre gilt der niedrigere Wert von Smith und van Haagen 10.90, der durch Umwandlung von wasserfreiem Borax in Sulfat, Nitrat, Carbonat, Chlorid und Fluorid ermittelt worden war. Es sollte nun eine Kontrolle dieses Wertes durch die Analyse des  $\text{BCl}_3$  ausgeführt werden.

<sup>24)</sup> vergl. II. Bericht, B. 55, A., S. XXXIV [1922].

<sup>25)</sup> Science 54, 524 [1921].

<sup>26)</sup> s. II. Bericht, B. 55, A., S. XXXV [1922].

<sup>27)</sup> Ann. Soc. Espan. de Fis. y Quim. 20, 167 [1922].

XVIII

Das reine  $\text{BCl}_3$  wurde von A. Stock durch Erhitzen von elementarem Bor im Chlor-Strom dargestellt und durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt. Die Reinheit der einzelnen in Glaskugeln eingeschmolzenen Fraktionen wurde durch Tensionsbestimmung kontrolliert.

Die in Luft und zur Bestimmung des Auftriebs auch unter Wasser gewogenen Glaskugeln wurden in einem dickwandigen, mit eingeschlifftem Stopfen versehenen Erlenmeyer-Kolben unter Wasser durch heftiges Schütteln zerbrochen, nach vollständiger Absorption des entwickelten  $\text{HCl}$  die Glasscherben im Platin-Neubauer-Tiegel abfiltriert und gewogen. In der Lösung wurden die beiden Verhältnisse  $\text{BCl}_3:3\text{Ag}:3\text{AgCl}$  in üblicher Weise mit Hilfe des Nephelometers ermittelt.

Drei verschiedene und voneinander unabhängige Präparate gaben die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Werte:

Probe I.		Vorläufige Reihe.		$\text{BCl}_3:3\text{AgCl}$	
Nr.	$\text{BCl}_3$	$\text{AgCl}$	$\text{BCl}_3:3\text{AgCl}$	Atomgewicht	
1.	1.53349	5.62574	0.272585	10.843	
2.	1.86953	6.85874	0.272575	10.839	
	<u>3.40302</u>	<u>12.48448</u>	<u>0.272580</u>	<u>10.841</u>	

Endgültige Reihe.							
Nr.	a) $\text{BCl}_3:3\text{Ag}$			b) $\text{BCl}_3:3\text{AgCl}$			
	$\text{BCl}_3$	$\text{Ag}$	$\text{BCl}_3:3\text{Ag}$	At.-Gew.	$\text{AgCl}$	$\text{BCl}_3:3\text{AgCl}$	At.-Gew.
3.	1.58756	4.38365	0.362155	10.837	5.82416	0.272582	10.842
4.	1.56140	4.31122	0.362171	10.842	5.72795	0.272593	10.847
5.	3.02907	8.36399	0.362156	10.837	11.11301	0.272570	10.837
	<u>6.17803</u>	<u>17.05886</u>	<u>0.362161</u>	<u>10.838</u>	<u>22.56512</u>	<u>0.272582</u>	<u>10.842</u>
				$\pm 0.002$			$\pm 0.003$
	$\Delta_1 = 5/10000; \Delta_2 = 3/10000; \Delta_3 = 1^2/10000$				$\Delta_1 = 10/10000; \Delta_2 = 5/10000; \Delta_3 = 2^2/10000$		

Probe II.							
Nr.	a) $\text{BCl}_3:3\text{Ag}$			b) $\text{BCl}_3:3\text{AgCl}$			
	$\text{BCl}_3$	$\text{Ag}$	$\text{BCl}_3:3\text{Ag}$	At.-Gew.	$\text{AgCl}$	$\text{BCl}_3:3\text{AgCl}$	At.-Gew.
6.	1.17953	3.25738	0.362110	10.822	4.32825	0.272519	10.815
7.	1.51709	4.18974	0.362096	10.818	5.56682	0.272524	10.817
8.	1.41777	3.91542	0.362099	10.819	5.20227	0.272529	10.819
9.	1.58290	4.37164	0.362084	10.814	5.80824	0.272527	10.818
10.	1.54536	4.26797	0.362083	10.814	5.67047	0.272528	10.819
11.	1.39480	3.85209	0.362089	10.816	5.11857	0.272525	10.818
	<u>8.83745</u>	<u>23.85424</u>	<u>0.362093</u>	<u>10.817</u>	<u>31.69412</u>	<u>0.272526</u>	<u>10.818</u>
				$\pm 0.003$			$\pm 0.001$
	$\Delta_1 = 6/10000; \Delta_2 = 3^2/10000; \Delta_3 = 1^3/10000$				$\Delta_1 = 4/10000; \Delta_2 = 1^6/10000; \Delta_3 = 0^6/10000$		

Probe III.							
Nr.	a) $\text{BCl}_3:3\text{Ag}$			b) $\text{BCl}_3:3\text{AgCl}$			
	$\text{BCl}_3$	$\text{Ag}$	$\text{BCl}_3:3\text{Ag}$	At.-Gew.	$\text{AgCl}$	$\text{BCl}_3:3\text{AgCl}$	At.-Gew.
12.	1.31626	3.63505	0.362101	10.819	4.82964	0.272538	10.823
13.	1.48670	4.10537	0.362136	10.830	5.45427	0.272575	10.839
14.	1.59888	4.41558	0.362101	10.819	5.86637	0.272550	10.828
15.	1.41893	3.91861	0.362100	10.819	5.20666	0.272522	10.816
	<u>5.82077</u>	<u>16.07460</u>	<u>0.362109</u>	<u>10.822</u>	<u>21.35694</u>	<u>0.272546</u>	<u>10.827</u>
				$\pm 0.004$			$\pm 0.007$
	$\Delta_1 = 11/10000; \Delta_2 = 5^2/10000; \Delta_3 = 2^7/10000$				$\Delta_1 = 23/10000; \Delta_2 = 9^2/10000; \Delta_3 = 5/10000$		

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

- Probe I . . . . B = 10.840,
- Probe II . . . . B = 10.818,
- Probe III : . . . B = 10.825.

Die Autoren sind geneigt, das Mittel der Analysen der Präparat II und III, d. h.  $B = 10.82$  als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Bors anzusehen. Dieser Wert stimmt auch mit dem gleichzeitig von Baxter und Scott nach der gleichen Methode ermittelten vollkommen überein.

Aston berechnet die At.-Gew. komplexer Elemente aus den relativen Intensitäten der Linien der einzelnen Isotopen im Massenspektrum und findet sie mit wenigen Ausnahmen in Übereinstimmung mit den derzeit gültigen Atomgewichten. Unter den Ausnahmen fällt besonders das Bor auf, dessen At.-Gew. er zu  $10.75 \pm 0.07$  berechnet, also 0.15 Einheiten oder 1.37% niedriger als den zurzeit gültigen Wert 10.90. Für diese relativ hohe Differenz, die außerhalb seiner Versuchsfehler liegt, findet er keine andere Erklärung, als die Annahme, daß der von Smith und van Haagen bestimmte Wert 10.90 zu hoch sei. Das neue Atomgewicht, das sich aus den beiden eben besprochenen Untersuchungen ergibt, würde innerhalb der nach Aston zulässigen Grenzwerte fallen. Diese Tatsache könnte als Stütze der neuen Zahl angesehen werden.

In die Tabelle wird die Zahl **10.82** aufgenommen, die ohne Zweifel der Wahrheit wesentlich näher kommt als die bisher gültige 10.90<sup>28)</sup>.

### Yttrium

Das Atomgewicht des Yttriums ist immer noch nicht mit genügender Sicherheit bestimmt. Die Tabelle gibt die Zahl 88.7, die auf der Ermittlung des Verhältnisses  $Y_2(SO_4)_3 : Y_2O_3$  durch R. J. Meyer, und Weinheber<sup>29)</sup> beruht. Im II. Bericht<sup>30)</sup> wurde über die neuere Arbeit von Kremers und Hopkins berichtet, die aus sieben gut übereinstimmenden Feststellungen des Verhältnisses  $YCl_3 : 3Ag$  das viel höhere Atomgewicht 89.33 ableiten; jedoch mußte der Einwand gegen dieses Resultat erhoben werden, daß der Beweis der Reinheit des zur Bestimmung verwendeten Materials nicht sicher geführt war. Mit großer Sorgfalt verfahren nun neuerdings Fogg und James<sup>31)</sup>. Sie prüfen zunächst die Wirksamkeit einer größeren Reihe von Verfahren zur Scheidung ihres Rohmaterials, das aus den Erden aus norwegischem Gadolinit bestand, nämlich: die Krystallisation der Bromate, die Fällung in Form der basischen Nitrate, die Fällung mit Natriumnitrit und mit Kaliumferricyanid. Die genannten Methoden ergaben, für sich oder in geeigneter Kombination angewandt, kein völlig reines Oxyd. Man muß vielmehr noch eine spezielle Reinigungsmethode anfügen, die die letzten Reste der Cerit- und Terbinerden entfernt. Hierfür erwiesen sich wiederholt angewandte fraktionierte Fällungen mit Ammoniumkakodylat als besonders wirksam. Man erhielt so schließlich ein rein weißes Yttriumoxyd. Auf diese Weise hergestelltes Material diente zur Atomgewichtsbestimmung durch Ermittlung des Verhältnisses  $YCl_3 : Ag$ . Die Herstellung des Chlorids geschah durch vielfache Umfällungen über das Oxalat. Die Entwässerung erfolgte nach den von Baxter<sup>32)</sup> ge-

<sup>28)</sup> Es sei hier schon auf eine neuere vorläufige Mitteilung von Stock und Kuß (B. 56, 314 [1923]) hingewiesen, nach der das Atomgewicht des Bors, ermittelt aus der Messung des bei der Zersetzung des Diborans,  $B_2H_6$ , frei werdenden Wasserstoffs noch niedriger, nämlich zu 10.8055, gefunden wurde.

<sup>29)</sup> B. 46, 2672 [1913].

<sup>30)</sup> B. 55, A., S. XXXXII [1922].

<sup>31)</sup> Am. Soc. 44, 307 [1922].

<sup>32)</sup> Am. Soc. 37, 516 [1915].

gegebenen Vorschriften, die Silberfällung unter Berücksichtigung aller Erfahrungen der Harvard-Schule.

Nr.	Fraktion	YCl <sub>3</sub>	Ag	At.-Gew.
1.	2	2.32881	3.85660	89.06
2.	3	2.62838	4.35335	89.03
3.	5	2.70726	4.48289	89.08
4.	6	2.57431	4.26298	89.07
5.	4	2.42924	4.02481	88.97
6.	2	2.79852	4.96557	89.06
7.	3	3.13897	5.19903	89.03
8.	5	4.20721	6.96662	89.08
9.	1	2.45615	4.06741	89.06
10.	2	2.60321	4.31174	89.03
11.	3	2.86276	4.74036	89.08
12.	6	2.10381	3.48514	89.00
13.	1	1.53281	2.53937	88.98
14.	2	2.05579	3.40596	88.98
15.	3	2.70410	4.47765	89.08
16.	2	2.19335	3.63357	88.99
17.	2	2.17992	3.61115	89.00
18.	5	2.86866	4.75281	88.97
19.	5	2.79189	4.62545	88.98
20.	4	3.22857	5.34787	89.01
21.	4	2.80721	4.64965	89.03

Mittel 89.03 ± 0.035

Diese sehr gut übereinstimmenden Analysen des Yttriumchlorids würden zu einer Änderung des Wertes der Tabelle: 88.7 Veranlassung geben, wenn die endgültige Reinheit des Materials durch eine spektrographische Prüfung völlig sichergestellt wäre. Im Hinblick auf den großen Unterschied zwischen dem Ergebnis von Kremers und Hopkins (89.33) und dem der vorliegenden Untersuchung (89.03) muß noch eine bestätigende neue Arbeit abgewartet werden.

### Lanthan.

Im Anschluß an die früheren Bestimmungen des Atomgewichts des Praseodyms und Neodyms<sup>33)</sup> hat Baxter in Gemeinschaft mit Tani und Chapin<sup>34)</sup> nunmehr auch das Atomgewicht des Lanthans durch Analyse des wasserfreien Chlorids Neubestimmt. Die Reindarstellung wurde von den beiden Mitarbeitern unabhängig voneinander durch fraktionierte Krystallisation der Ammoniumdoppelnitrate der gemischten Erden ausgeführt und so lange fortgesetzt, bis die schwerst löslichen Fraktionen sich frei von Ce und Praseodym erwiesen. Dieser Befund wurde durch Aufnahme des Bogenspektrums sichergestellt.

Die Darstellung des Chlorids geschah über das Oxalat durch wiederholte Umfällung und Abscheidung aus der konz. salzsauren Lösung durch Einleiten von gasförmiger HCl bei 0°. Für die Entwässerung ist es, gleichwie schon bei der Entwässerung des Praseodymchlorids<sup>35)</sup> gezeigt wurde, von größter Wichtigkeit, daß das Wasser möglichst vollständig bei niedriger Temperatur entfernt wird, bevor Schmelzung erfolgt, weil sonst Beimengung von basischem Chlorid unvermeidlich ist. Man vertreibt dementsprechend die ersten 5 Mol. Wasser unterhalb 85°, das letzte Mol.

<sup>33)</sup> II. Bericht, B. 55, A., S. XXXXV [1922].

<sup>34)</sup> Am. Soc. 43, 1080 [1921]; siehe hierzu die Druckfehlerberichtigung Am. Soc. 44, 328 [1922].

<sup>35)</sup> Am. Soc. 37, 527 [1915].

bei 130°, erhöht dann die Temperatur auf 360° und schmilzt schließlich schnell bei 1000°. Die Silberfällung wurde in der üblichen Weise nach der Vorschrift der Harvard-Schule ausgeführt.

In den nachfolgenden Bestimmungen, die mit verschiedenen Endfraktionen ausgeführt wurden, sind die Korrekturen für Ag, die die nephelometrische Prüfung ergibt, fortgelassen; ebenso bei der Bestimmung des Verhältnisses  $\text{LaCl}_3 : 3\text{AgCl}$  die Korrekturen für die Gewichtsverluste beim Schmelzen des  $\text{AgCl}$  und die für das gelöst bleibende  $\text{AgCl}$ . Der Verlust für das in den Waschwässern bleibende  $\text{AgCl}$  wurde erfahrungsgemäß mit 0.00120 g für den Liter in Rechnung gesetzt.

LaCl <sub>3</sub> : 3 Ag				LaCl <sub>3</sub> : 3 AgCl				
LaCl <sub>3</sub>	Ag	LaCl <sub>3</sub> : 3 Ag	At.-Gew.	Nr.	LaCl <sub>3</sub>	AgCl	LaCl <sub>3</sub> : 3AgCl	At.-Gew.
3.45559	4.55950	0.757888	138.912	7.	3.67748	6.44558	0.570543	138.969
5.75303	7.59134	0.757841	138.897	8.	5.33464	9.35255	0.570394	138.905
8.18782	10.80361	0.757878	138.909	9.	5.75303	10.08611	0.570391	138.904
6.80122	8.97359	0.757915	138.921	10.	8.18782	14.35625	0.570331	138.878
6.73670	8.88829	0.757930	138.925	11.	6.80122	11.92332	0.570413	138.913
5.43254	7.16772	0.757917	138.921	12.	6.73670	11.80952	0.570447	138.927
	Mittel	0.757895	138.914	13.	5.43254	9.52463	0.570368	138.898
						Mittel	0.570413	138.913

Die gefundene Zahl **138.91** ist nicht unwesentlich niedriger als die in die Tabelle aufgenommene 139.0. Die Arbeit wird aber von den Autoren als eine vorläufige bezeichnet, so daß zu einer Änderung des geltenden Wertes noch keine Veranlassung vorliegt<sup>36)</sup>.

### Thallium.

Hönigschmid, Birckenbach und Kothe<sup>37)</sup> bestimmten das Atomgewicht des Thalliums durch Analyse des Thallochlorids. Sie besprechen zunächst die vor 50 Jahren ausgeführte klassische Untersuchung von Crookes<sup>38)</sup>, die Synthese von Tallonitrat aus metallischem Thallium, und kommen zu dem Schluß, daß sie Fehlerquellen aufweist, denen nicht genügende Beachtung geschenkt wurde.

Als Ausgangsmaterial diente metallisches Thallium, das in verd. Schwefelsäure gelöst und als Sulfat wiederholt umkrystallisiert wurde. Die dritte Mutterlauge war bereits vollkommen frei von Blei. Aus der verd. Lösung des Sulfats wurde das Chlorid gefällt und 3- bis 5-mal aus Wasser umkrystallisiert. Das dreimal krystallisierte Chlorid gab bei der Analyse die gleichen Werte wie das fünfmal krystallisierte.

Das reine Chlorid wurde im Quarzapparat im Stickstoff-Strom destilliert und geschmolzen. Bei der Destillation hinterblieb ein schwarzer Rückstand, bestehend aus verkohltem Laboratoriumstaub, der trotz aller Vorsichtsmaßregeln während des Umkrystallisierens in die Lösung gelangt war.

Das gewogene Chlorid löste sich vollkommen klar in heißem Wasser. Die Bestimmung der beiden Verhältnisse  $\text{TlCl} : \text{Ag} : \text{AgCl}$  erfolgte in üblicher Weise nach den Methoden der Harvard-Schule. Alle Wägungen wurden mit Gegengewichten durch Substitution ausgeführt und auf das Vakuum reduziert.

<sup>36)</sup> Eine Neubestimmung von Hopkins und Driggs (Am. Soc. 44, 1927 [1922]) bildet eine Bestätigung des obigen Wertes von Baxter, Tani und Chapin. 10 Bestimmungen des Verhältnisses  $\text{LaCl}_3 : 3\text{Ag}$  ergaben im Mittel das Atomgewicht 138.89, so daß wohl die Zahl 138.9 der Wahrheit näher kommen dürfte als die höhere 139.0.

<sup>37)</sup> Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1922, 179.

<sup>38)</sup> Phil. Trans. 163, 277 [1873].

Nr.	TlCl : Ag			At.-Gew.	Nr.	TlCl : AgCl			At.-Gew.
	TlCl	Ag	TlCl:Ag			TlCl	AgCl	TlCl:AgCl	
1.	4.54695	2.04516	2.22327	204.39	2a.	4.87772	2.91508	1.67327	204.38
2.	4.87772	2.19400	2.22320	204.38	3a.	4.44375	2.65516	1.67362	204.43
3.	4.44375	1.99880	2.22320	204.38	4a.	4.73108	2.82758	1.67319	204.37
4.	4.73108	2.12806	2.22318	204.38	5a.	4.70255	2.81039	1.67327	204.39
5.	4.70255	2.11521	2.22321	204.38	6a.	4.81477	2.87677	1.67367	204.44
6.	4.81477	2.16565	2.22324	204.39	7a.	4.75748	2.84329	1.67323	204.38
7.	4.75748	2.13955	2.22358	204.42	8a.	4.76741	2.84883	1.67346	204.41
8.	4.76741	2.14415	2.22344	204.41	9a.	4.64623	2.77697	1.67313	204.36
9.	4.64623	2.09013	2.22294	204.35	11a.	4.07035	3.43251	1.67331	204.39
10.	4.95373	2.22829	2.22310	204.37	12a.	5.43917	3.25060	1.67328	204.39
11.	4.07035	1.83075	2.22332	204.40	13.	6.36696	3.80514	1.67325	204.38
12.	5.43917	2.44658	2.22317	204.38	14.	4.94141	2.95334	1.67316	204.37
	<u>56.75019</u>	<u>25.52633</u>	<u>2.22324</u>	<u>204.39</u>		<u>58.55888</u>	<u>34.99566</u>	<u>1.67332</u>	<u>204.39</u>

$P_1 : P_2 = 1 : 1.6$ ;  $A = 3.5 : 10000$ ;  $A_1 = 2.5 : 10000$ ;  $A_2 = 0.35 : 10000$ .

Der Mittelwert dieser Analysen ergibt das Atomgewicht Tl = 204.39. Dasselbe ist um 0.39 Einheiten höher als das derzeit gültige Atomgewicht des Thalliums 204.0. In die Tabelle wird die Zahl 204.4 aufgenommen.

### Germanium.

John H. Muller<sup>39)</sup> erörtert in seiner Mitteilung über eine Revision des Atomgewichts des Germaniums zunächst die hierfür angewandten oder versuchten Methoden, verwirft die Standardmethode, die Titration der Tetrahalogenide mit Silber, als zu schwierig durchführbar, die gravimetrische Wägung des gefällten AgCl als unbrauchbar, da dieses stets Germaniumdioxid okkludiert, desgleichen die Bestimmung des Verhältnisses Oxyd zu Metall, da letzteres stets unverändertes Oxyd einschleife und Germanium im Wasserstoff-Strom verflüchtigt werde. Er studierte deshalb die Eigenschaften des Kaliumfluogermanats,  $K_2GeF_6$ , und fand es sehr beständig und von konstanter Zusammensetzung, weshalb ihm die Bestimmung des Verhältnisses dieser Verbindung zu KCl, das aus ersterer durch Erhitzen im Chlorwasserstoff gewonnen werden kann, als geeignete Methode zur Bestimmung erschien. Das Komplexsalz krystallisiert wasserfrei und widersteht einer Temperatur von 500°, ohne Gewichtsverlust zu erleiden, andererseits ist die Zersetzung in HCl schon bei 400° vollständig und in Gegenwart von Wasser sogar schon bei 100°, so daß alle Vorbedingungen für die Brauchbarkeit der Methode gegeben zu sein scheinen.

Als Ausgangsmaterial diente germanium-haltiges Zinkoxyd. Die Isolierung des Ge erfolgte durch wiederholte Sulfid-Fällung und die Reinigung durch Destillation der salzsauren Lösung des durch Abrösten des Sulfids erhaltenen Oxyds im Chlor-Strom, wodurch zwar Sn und  $SiO_2$  entfernt werden, nicht aber die letzten Spuren As. Zur Beseitigung derselben diente fraktionierte Krystallisation der wäßrigen Lösung des schon vorgereinigten Oxyds. Dabei wird einerseits das leichter lösliche Arsenoxyd entfernt und andererseits auch das schwerer lösliche  $SnO_2$  und die  $SiO_2$ . Aus dem reinsten Germaniummaterial wurde durch Abrauchen desselben mit Flußsäure und Zusatz von KF das Doppelfluorid dargestellt. Alle benutzten Reagenzien waren nach den üblichen Harvard-Methoden gereinigt.

Als Reaktionsgefäß zur Umwandlung des Fluogermanats in KCl diente ein langhalsiger Platinkolben mit einem Gaseinleitungsrohr aus Platin. Das

<sup>39)</sup> Am. Soc. 43, 1085 [1921]

Fluogermanat wurde in dem leer mit Gegengewicht gewogenen Platinkolben durch mehrstündiges Erhitzen bei langsam bis zu 450° gesteigerter Temperatur zur Gewichtskonstanz gebracht. Nach der Wägung wurde unter Einleiten von HCl der größte Teil des Germaniums bei 100—150° verflüchtigt, dann nach Zusatz von etwas Wasser und Verdampfen desselben die Temperatur auf kurze Zeit bis 500° und schließlich bis zum Schmelzpunkt des KCl gesteigert. Die ganze Operation wurde mehrere Male wiederholt, bis Gewichtskonstanz erreicht war. Die Analyse 1 wurde ohne Zusatz von Wasser ausgeführt.

Nr.	K <sub>2</sub> GeF <sub>6</sub>	KCl	Atomgewicht
1.	1.94831	1.09814	72.37
2.	3.09380	1.74350	72.41
3.	2.10784	1.18774	72.44
4.	2.36113	1.33044	72.44
5.	4.38070	2.46863	72.42
6.	1.52575	0.85970	72.45
7.	4.00100	2.25483	72.40

Mittel **72.418**

Als Mittel der 7 Bestimmungen des Verhältnisses von Kaliumfluogermanat zu Kaliumchlorid ergibt sich der Wert  $\text{Ge} = 72.418$ , wobei  $\text{Cl} = 35.46$ ,  $\text{F} = 19.00$  und  $\text{K} = 39.10$  angenommen werden.

Eine Änderung des Wertes der Tabelle 72.5 erscheint nicht angebracht, ehe weitere Bestätigungen der niedrigeren Zahl vorliegen.

### Antimon.

Willard und Mc Alpine<sup>40)</sup> bestimmten das Atomgewicht des Antimons durch die Analyse des Antimontribromids. In einer historischen Einleitung verweisen die Verfasser darauf, daß die bisher ausgeführten Bestimmungen sich in zwei Gruppen einordnen lassen, welche annähernd die Werte 120 resp. 122 ergaben. Der derzeit gültige Wert 120.2 ist abgeleitet aus den sehr gut übereinstimmenden Resultaten von Cooke<sup>41)</sup>, welcher die Synthese von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und die Analyse von  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{SbBr}_3$  ausführte. Als beweisend für den niedrigeren Wert können die Bestimmungen von Cooke jedenfalls nicht angesehen werden, da andere ebenfalls vertrauenswürdige Untersuchungen, so namentlich auch neuere Untersuchungen über die quantitative Bestimmung des Antimons den höheren Wert als wahrscheinlicher erscheinen ließen.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Bromids benutzten die Autoren reines Antimon. Für die Reingewinnung desselben erwies sich fraktionierte Destillation des Pb. Als wirksam erwies sich die Krystallisation des  $\text{HSbCl}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  nach Materialverluste verursacht, während die fraktionierte Krystallisation von Brechweinstein wohl die rasche Entfernung von Cu, Fe, Sn und As gestattet, jedoch nicht die des Pb. Als wirksam erwies sich die Krystallisation des  $\text{HSbCl}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  nach Groschuff resp. Weinland und Schmid aus konz. Salzsäure unter Kühlung. Die reinen Krystalle wurden hydrolysiert und das erhaltene Oxyd nach zwei Methoden zu Metall reduziert, entweder mit Wasserstoff im Quarztiegel resp. auf einer Unterlage aus reinem Kalk oder mit NaCN im Porzellantiegel. Das pulverisierte Metall wurde mit trockenem Brom in Bromid verwandelt und dieses zweimal im Stickstoff bei

<sup>40)</sup> Am. Soc. 43, 797 [1921].

<sup>41)</sup> Proc. Am. Acad. 13, 1 [1877], 15, 251 [1880], 17, 1 [1881].

5–10 mm destilliert und dann ein drittes Mal bei einem Druck von weniger als 1 mm, wobei das Destillat in einer Reihe kleiner Glaskugeln gesammelt wurde, die jede einzeln abgeschmolzen werden konnten. Die Kugeln mit dem Bromid wurden in einem evakuierten Wägegglas mit Gegengewicht gewogen.

Zur Auflösung des Bromids wurden die Kugeln in dickwandigem Becherglas unter einer frisch bereiteten Weinsäure-Lösung, die 3–4 g der Säure für 1 g Bromid enthielt, zerbrochen, nach vollendeter Auflösung die Glassplitter im Platin-Gooch-Tiegel gesammelt und gewogen. Im Filtrat wurden nach der üblichen Harvard-Methode die beiden Verhältnisse  $\text{Sb Br}_3 : 3 \text{ Ag} : 3 \text{ Ag Br}$  ermittelt. Es konnte dabei gezeigt werden, daß die Anwesenheit der Weinsäure die volumetrische Bestimmung des Brom-Ions nicht stört. Das erhaltene Bromsilber erschien oft nach dem Schmelzen nicht ganz rein, wies vielmehr schwarze Flecken auf, über deren Natur sich die Autoren nicht ganz im klaren sind. Alle zu der Untersuchung verwendeten Reagenzien waren nach den besten Methoden gereinigt. Die Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt und auf das Vakuum reduziert.

Drei definitive Reihen von Analysen, ausgeführt mit den drei verschieden dargestellten Metallproben, gaben die folgenden Resultate:

Probe B (mit Wasserstoff reduziert).

Nr.	Sb Br <sub>3</sub> : 3 Ag			Sb Br <sub>3</sub> : 3 Ag Br			
	Sb Br <sub>3</sub>	Ag	Sb Br <sub>3</sub> : 3 Ag At.-Gew.	Ag Br	Sb Br <sub>3</sub> : 3 Ag Br	At.-Gew.	
1.	4.17410	3.73672	1.11705	121.771	6.50517	0.641659	121.774
3.	4.97693	4.45524	1.11710	121.787	7.75589	0.641697	121.775
4.	5.97344	5.34702	1.11715	121.803	9.30873	0.641703	121.759
5.	5.65589	5.06310	1.11708	121.781	8.81443	0.641663	121.756
		Mittel	1.117095	<b>121.786</b>		0.641680	<b>121.766</b>

Probe C (mit Cyanid reduziert).

1.	3.64686	3.26462	1.11709	121.784	5.68301	0.641713	121.784
3.	3.64435	3.26258	1.11701	121.758	5.67970	0.641645	121.746
4.	3.35749	3.00574	1.11703	121.765	5.23284*	0.641619*	(121.731)
5.	2.92082	2.61469	1.11712	121.794	4.55149	0.641728*	121.793
		Mittel	1.117063	<b>121.777</b>		0.641679	<b>121.764</b>

Probe D (mit Wasserstoff reduziert).

1.	3.39050	3.03541	1.11699	121.752	5.28506*	0.641525*	(121.678)*
2.	4.32024	3.86739	1.11709	121.784	6.73334*	0.641619*	(121.731)*
3.	4.70518	4.21221	1.11703	121.765	7.33279	0.641663	121.756
		Mittel	1.117037	<b>121.767</b>		0.641602	<b>121.722</b>

\* das geschmolzene Ag Br zeigte schwarze Flecken.

Als Mittel der 11 volumetrischen Bestimmungen des Verhältnisses  $\text{Sb Br}_3 : 3 \text{ Ag}$  ergibt sich das Atomgewicht zu 121.777. Scheidet man unter den 11 Bestimmungen des Verhältnisses  $\text{Sb Br}_3 : 3 \text{ Ag Br}$  die drei Analysen aus, bei welchen das geschmolzene Ag Br verunreinigt erschien, so ergeben die übrigen 8 das Atomgewicht 121.768. Als Mittelwert der 11 volumetrischen und 8 gravimetrischen Analysen folgt für das gesuchte At.-Gew. der Wert  $\text{Sb} = 121.773$ . Für das Verhältnis  $\text{Ag} : \text{Ag Br}$  ergibt sich im Mittel aus Probe B: 0.574418, aus C: 0.574433, aus D: 0.574377.

Angesichts der Sorgfalt und Gründlichkeit, mit welcher bei der hier besprochenen Untersuchung von einem mit der Methode vollkommen vertrauten Forscher alle Fehlerquellen aufgedeckt und vermieden werden, muß dieselbe viel höher gewertet werden als die analogen Bestimmungen von Cooke, weshalb auch der neuermittelte höhere At.-Gew.-Wert **121.773** als der derzeit wahrscheinlichste erscheint. In der Tabelle wird die Zahl **121.8** aufgenommen.

## Wismut.

Hönigschmidt und Birckenbach<sup>42)</sup> haben ihre schon im letzten Bericht<sup>43)</sup> besprochene Revision des Atomgewichtes des Wismuts fortgesetzt und die Untersuchung auch auf die Analyse des BiBr<sub>3</sub> ausgedehnt. Sie berichten nunmehr zusammenhängend über das Gesamtergebnis. Was die im letzten Bericht bereits mitgeteilten Analysen betrifft, so wäre besonders darauf hinzuweisen, daß dieselben einen konstanten Fehler aufweisen, da es sich herausgestellt hatte, daß das verwendete Wasser, das mittels eines Silberkühlers destilliert worden war, stets silberhaltig war, weshalb für die Titration scheinbar zu wenig Ag benötigt wurde, woraus sich ein zu hoher Atomgewichtswert ergab. Es zeigten sich namentlich bei den Analysen des BiBr<sub>3</sub> beträchtliche Differenzen zwischen den Resultaten der Titration und den rein gravimetrischen Bestimmungen, die zur Aufdeckung der Fehlerquelle führten. Der Silbergehalt des Wassers wurde in einer längeren Reihe von Blindversuchen auf nephelometrischem Wege ermittelt und die bis dahin mitgeteilten Analysen des Chlorids unter Berücksichtigung einer entsprechenden Korrektur neu umgerechnet. Nachdem die Silberkühler durch solche aus reinem Zinn ersetzt worden waren, wurde eine neue Analysenreihe des BiCl<sub>3</sub> ausgeführt, deren Ergebnisse mit den korrigierten Werten der ersten Reihe genau übereinstimmen.

Weiter wurde das BiBr<sub>3</sub> in ähnlicher Weise wie das Chlorid mittels der ausführlich beschriebenen Quarzapparatur dargestellt und analysiert. Die Autoren geben eine ausführliche Beschreibung ihrer Arbeitsweise zur Darstellung und Analyse der Wismuthalogenide sowie zur Reinigung der verwendeten Reagenzien. Da auch die Analysen des Bromids in stark salpetersauren Lösungen erfolgen mußten, so zeigten sie durch vergleichende Analysen von KBr in neutraler und 2-n. salpetersaurer Lösung, daß in beiden Fällen das gleiche Atomgewicht des Kaliums gefunden wird, d. h., daß die das übliche Maß überschreitende Menge Salpetersäure in der Lösung die Analysenresultate also nicht zu beeinflussen vermag.

## 1. Reihe

BiCl <sub>3</sub> : 3 Ag					BiCl <sub>3</sub> : 3 AgCl				
r.	BiCl <sub>3</sub>	Ag korr.	BiCl <sub>3</sub> :3 Ag	At.-Gew.	Nr.	BiCl <sub>3</sub>	AgCl	BiCl <sub>3</sub> :3AgCl	At.-Gew.
6.	3.29894	3.88572	0.974369	208.97	6a.	3.29894	4.49789	0.733442	209.02
7.	3.54331	3.63644	0.974390	208.98	7a.	3.54331	4.83067	0.733503	209.04
8.	4.74125	4.86573	0.974417	208.99	8a.	4.74125	6.46455	0.733423	209.01
9.	2.64020	2.70984	0.974301	208.95	9a.	2.64020	3.59956	0.733479	209.03
0.	4.49476	4.61253	0.974467	209.01	10a.	4.49476	6.12841	0.733430	209.01
1.	5.19912	5.33556	0.974428	208.99	11a.	5.19912	7.08896	0.733411	209.00
2.	4.99471	5.12592	0.974402	208.99	12.	4.36220	5.94742	0.733461	209.03
3.	5.29284	5.43179	0.974419	208.99	13.	4.42249	6.02960	0.733463	209.03
4.	4.62983	4.75126	0.974442	209.00	14.	4.82566	6.57976	0.733408	209.00
5.	5.67213	5.82103	0.974420	208.99	15a.	4.99471	6.80969	0.733471	209.03
6.	5.69460	5.84417	0.974407	208.99	16a.	5.29284	7.21652	0.733434	209.01
7.	5.96312	6.11973	0.974409	208.99	17a.	4.62983	6.31252	0.733436	209.02
8.	6.24054	6.40429	0.974431	208.99	18a.	5.67213	7.73383	0.733418	209.01
9.	6.30709	6.47269	0.974416	208.99	19a.	5.69460	7.76479	0.733388	208.99
0.	4.46068	4.57809	0.974354	208.97	20a.	5.96312	8.13087	0.733393	209.00
<hr/>					<hr/>				
73.17312	75.09479	0.974406	<b>208.99</b>		21.	5.57877	7.60652	0.733419	209.01
					22a.	6.24054	8.50911	0.733395	209.00
					23a.	6.30709	8.60003	0.733380	208.99
					24.	5.88272	8.02168	0.733352	208.98
					25a.	4.46068	6.08213	0.733407	209.00
					<hr/>				
					98.24496	133.95441	0.733426	<b>209.01</b>	

$$P_1 : P_2 = 1 : 2.4; \Delta = 4 : 10.000; \Delta_2 = 1 : 10.000; \Delta_3 = 0.3 : 10.000.$$

<sup>42)</sup> B. 54, 1873 [1921].<sup>43)</sup> II. Bericht, B. 55, A., S. LXXIV [1922].

## II. Reihe

BiBr <sub>3</sub> : 3 Ag					BiBr <sub>3</sub> : 3 AgBr				
Nr.	BiBr <sub>3</sub>	Ag korr.	BiBr <sub>3</sub> :3Ag	At.-Gew.	Nr.	BiBr <sub>3</sub>	Ag Br	BiBr <sub>3</sub> :3AgBr	At.-Gew.
5.	5.60993	4.04608	1.386512	208.98	1.	7.29339	9.15727	0.796458	208.97
6.	4.31679	3.11345	1.386497	208.98	2.	5.39630	6.77528	0.796468	208.97
7.	6.08198	4.38645	1.386538	208.99	3.	3.70766	4.65512	0.796469	208.97
8.	5.79839	4.18189	1.386547	208.99	5a.	5.60993	7.04331	0.796490	208.99
10.	5.57802	4.02293	1.386556	209.00	6a.	4.31679	5.41993	0.796466	208.97
11.	6.12608	4.41819	1.386558	209.00	7a.	6.08198	7.63592	0.796496	208.99
12.	5.94212	4.28542	1.386589	209.01	8a.	5.79839	7.27982	0.796501	208.99
13.	5.36148	3.86663	1.386603	209.01	9.	5.49745	6.90203	0.796498	208.99
14.	5.44985	3.93049	1.386557	209.00	12a.	5.94212	7.46066	0.796460	208.97
15.	5.02784	3.62606	1.386584	209.01	13a.	5.36148	6.73168	0.796454	208.97
16.	5.05097	3.64271	1.386596	209.01	15a.	5.02784	6.31276	0.796457	208.97
17.	3.91823	2.82605	1.386469	208.97	17a.	3.91823	3.91968	0.796440	208.96
19.	6.40360	4.61829	1.386574	209.00	18.	4.90320	6.15616	0.796470	208.97
70.66428	50.96464	1.386552	<b>209.00</b>		19a.	6.40360	8.03956	0.796511	209.00
					75.25836	94.48918	0.796474	<b>208.98</b>	

$P_1 : P_2 = 1 : 1.85$ ;  $\Delta = 2.5 : 10.000$ ;  $\Delta_2 = 0.8 : 10.000$ ;  $\Delta_3 = 0.3 : 10.000$ .

## III. Reihe

BiCl <sub>3</sub> : 3 Ag					BiCl <sub>3</sub> : 3 AgCl				
Nr.	BiCl <sub>3</sub>	Ag	BiCl <sub>3</sub> :3Ag	At.-Gew.	Nr.	BiCl <sub>3</sub>	Ag Cl	BiCl <sub>3</sub> :3AgCl	At.-Gew.
1.	5.92659	6.08198	0.974451	209.00	1a.	5.92659	8.08075	0.733429	209.01
2.	5.67415	5.82301	0.974436	209.00	2a.	5.67415	7.73633	0.733442	209.02
3.	5.67569	5.82448	0.974454	209.00	3a.	5.67569	7.73886	0.733401	209.00
4.	6.01087	6.16839	0.974467	209.00	4a.	6.01087	8.19606	0.733385	208.99
5.	3.99300	4.09773	0.974441	209.00	5a.	3.99300	5.44469	0.733375	208.99
6.	6.69026	6.86567	0.974451	209.00	6a.	6.69026	9.12219	0.733405	209.00
7.	6.06332	6.22248	0.974421	208.99	7a.	6.06332	8.26735	0.733405	209.00
8.	6.26505	6.42952	0.974419	208.99	8a.	6.26505	8.54321	0.733337	208.97
9.	4.82012	4.94648	0.974454	209.00	9a.	4.82012	6.57250	0.733376	208.99
10.	6.44339	6.61235	0.974448	209.00	11a.	6.04882	8.24779	0.733387	208.99
11.	6.04882	6.20743	0.974448	209.00	12a.	1.77359	2.41846	0.733355	208.98
12.	1.77359	1.82015	0.974419	208.99	13.	6.42838	8.76453	0.733454	209.02
65.38485	67.09967	0.974442	<b>209.00</b>		14.	3.58931	4.89385	0.733432	269.01
					15.	4.91588	6.70282	0.733404	209.00
					16.	5.70608	7.78038	0.733393	209.00
					79.58111	108.50977	0.733399	<b>209.00</b>	

$P_1 : P_2 = 1 : 3.7$ ;  $\Delta = 2.5 : 10.000$ ;  $\Delta_2 = 0.5 : 10.000$ ;  $\Delta_3 = 0.2 : 10.000$ .

## IV. Reihe

BiBr <sub>3</sub> : 3 Ag					BiBr <sub>3</sub> : 3 AgBr				
Nr.	BiBr <sub>3</sub>	Ag	BiBr <sub>3</sub> :3Ag	At.-Gew.	Nr.	BiBr <sub>3</sub>	Ag Br	BiBr <sub>3</sub> :3AgBr	At.-Gew.
1.	7.64984	5.51723	1.386536	208.99	3a.	6.74400	8.46713	0.796491	208.99
2.	5.73427	4.13564	1.386549	209.00	4a.	5.69756	7.15302	0.796525	209.01
3.	6.74400	4.86378	1.386575	209.00	5a.	3.11177	3.90698	0.796464	208.97
4.	5.69756	4.10915	1.386554	209.00	11.	5.35474	6.72284	0.796500	208.99
5.	3.11177	2.24420	1.386546	208.99	20.90807	26.24997	0.796495	<b>208.99</b>	
6.	5.91488	4.26588	1.386555	209.00					
7.	7.07209	5.10050	1.386521	208.99					
8.	3.91069	2.82047	1.386538	208.99					
9.	4.59461	3.31368	1.386558	209.00					
10.	7.07280	5.10087	1.386587	209.01					
57.50251	41.47140	1.386552	<b>209.00</b>						

$P_1 : P_2 = 1 : 2.45$ ;  $\Delta = 2 : 10.000$ ;  $\Delta_2 = 0.5 : 10.000$ ;  $\Delta_3 = 0.27 : 10.000$ .

Die Ergebnisse ihrer zahlreichen Analysen sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt. Alle Wägungen wurden mit Gegengewichten durch Substitution ausgeführt und auf den luftleeren Raum reduziert. In den Tabellen sind die unkorrigierten Silberwerte fortgelassen.

Aus diesen Analysenserien ergeben sich folgende acht unabhängige Werte für das At.-Gew. des Wismuts:

I. Serie:	BiCl <sub>3</sub> :3 Ag	208.99
	BiCl <sub>3</sub> :3 Ag Cl	209.00
II. Serie:	BiBr <sub>3</sub> :3 Ag	209.00
	BiBr <sub>3</sub> :3 Ag Br	208.98
III. Serie:	BiCl <sub>3</sub> :3 Ag	209.00
	BiCl <sub>3</sub> :3 Ag Cl	209.00
IV. Serie:	BiBr <sub>3</sub> :3 Ag	209.00
	BiBr <sub>3</sub> :3 Ag Br	208.99
	Mittel	208.996

Als Gesamtmittel aller ausgeführten Serien ergibt sich für das At. Gew. der Wert Bi = 208.996. Die Titrationsen der Serien I und II leiden unter der kleinen Unsicherheit der notwendigen Korrektur für die verbrauchte Silbermenge. Läßt man sie beiseite, so geben die übrigen sechs Serien als Mittel den Wert 208.997 oder abgerundet 209.00.

Als die besten und zuverlässigsten aller ausgeführten Analysen betrachten die Autoren die Titrationsen der Serien III und IV. Es liegen da 22 Bestimmungen vor, in welchen die maximale Differenz der Einzelwerte 0.5:10 000 beträgt.

Das so ermittelte Atomgewicht Bi = 209.00 wurde im Vorjahre von der Kommission in die Tabelle aufgenommen.

Eine weitere Untersuchung über das Atomgewicht des Wismuts wurde von Classen und Ney<sup>44)</sup> ausgeführt, und zwar durch Umwandlung des Wismuttriphenyls in Oxyd.

Sie gewannen das Wismuttriphenyl über die Grignardsche Reaktion durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf zweimal destilliertes BiBr<sub>3</sub> und reinigten es durch zweimalige Krystallisation aus alkoholischer Lösung und nachfolgende Destillation im Vakuum, die gleichfalls zweimal wiederholt wurde. Zur Umwandlung des gewogenen Wismuttriphenyls bedienten sie sich einer von ihnen entdeckten Reaktion, die darin besteht, daß die Triphenylverbindung durch Säuren glatt zum entsprechenden Wismutsalz und Benzol zersetzt wird. Nach vielen Vorversuchen fanden sie, daß sich Oxalsäure für diesen Zweck am besten eignet, zumal das Wismutoxalat leicht durch Erhitzen in das Oxyd übergeführt werden kann. Gewogenes Bi-triphenyl wurde im Porzellantiegel mit wasserfreier Oxalsäure gemischt, das Gemisch mit Alkohol durchfeuchtet und zunächst auf 80–85° erhitzt, wobei die Bildung des Oxalats erfolgt und der Alkohol abdestilliert. Bei 230–250° wurde das Oxalat zersetzt zu Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das dann im Sauerstoff bei 700–750° zur Gewichtskonstanz gebracht wurde. Alle benutzten Reagenzien, wie auch der Alkohol und die Oxalsäure wurden sorgfältig gereinigt. Die Wägungen erfolgten direkt ohne Gegengewichte.

Bi(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 Bi(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> :Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Atomgewicht	
			unkorr.	korr.
5.45873	2.89068	1.88954	208.941	208.854
6.80350	3.67026	1.88962	208.920	208.834
3.51096	1.85942	1.88936	208.987	208.902
4.56421	2.41757	1.88909	209.059	208.972
5.17839	2.74216	1.88960	208.925	208.839
3.41677	1.80968	1.88921	209.027	208.941
2.34627	1.24281	1.88904	209.072	208.985
4.49340	2.38032	1.88933	208.996	208.909
4.55905	2.41489	1.88905	209.069	208.983
3.64677	1.93129	1.88942	208.971	208.886
			Mittel 208.997	208.910

Zur Berechnung ihrer Analysenresultate verwendeten die Autoren die Atomgewichte H = 1.008 und C = 12.005. Wir haben ihre Resultate außerdem

44) Z. a. Ch. 115, 253 [1921].

mit den richtigen Werten  $H=1.0077$  und  $C=12.001$  berechnet und die so korrigierten genauen Zahlen in der letzten Kolonne der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Als Mittelwert dieser 10 Analysen ergibt sich das Atomgewicht Bi = 208.91, das mit Classens früherem Werte aus dem Verhältnis  $2\text{Bi}:\text{Bi}_2\text{O}_3$  vollkommen übereinstimmt, jedoch um 0.09 niedriger ist als der von Hönigschmid und Birckenbach ermittelte Wert. Eine Erklärung für diese Differenz läßt sich vorläufig nicht geben. Da jedoch die maximale Abweichung der Einzelresultate der Analysen von Classen und Ney 0.15 Einheiten, d. h. 7.5:10 000 beträgt, erscheint ihr Mittelwert nicht besonders gut gesichert, und die erwähnte Differenz verliert damit an Bedeutung. Jedenfalls bestätigt das Ergebnis der besprochenen Untersuchung den neuen von Hönigschmid und Birckenbach ermittelten Atomgewichtswert 209.00.

### Nickel.

Baxter und Parsons<sup>45)</sup> verglichen die Atomgewichte von gewöhnlichem und meteorischem Nickel. Als analytische Methode wählten sie die Reduktion des Oxyds, die den Vorteil bietet, daß das Verhältnis von Ni:O direkt ermittelt wird. Dabei sollte auch der von Richards und Cushman durch Analyse des Bromids gefundene Wert  $\text{Ni}=58.678$  kontrolliert werden. Die von Baxter und Hoover bei der Reduktion von Ferrioxyd mit Wasserstoff gemachten Erfahrungen kamen der vorliegenden Untersuchung zugute, die im wesentlichen in derselben Weise durchgeführt wurde. Während jedoch Ferrioxyd durch Glühen des Nitrats praktisch frei von okkludierten Gasen gewonnen werden kann, enthält das Nickeloxyd bis zu 0.1% okkludierten Sauerstoff und Stickstoff. Es gelang jedoch, den Betrag an diesen Gasen zu bestimmen und eine entsprechende Korrektur anzubringen.

Die Reinigung des irdischen Nickelmaterials erfolgte durch wiederholte Krystallisation von Nickelammoniumnitrat, elektrolytische Abscheidung des Metalls aus ammoniakalischer Lösung, Auflösen desselben in Salpetersäure und Krystallisation des Nitrats.

Das meteorische Nickel stammte aus dem Campas-Meteoriten, der 81% Fe neben ca. 12% Ni und Co enthält. Zur Entfernung der Hauptmenge des Eisens wurde die salpetersaure Lösung des Meteoriten eingedampft, bis das Ferrinitrat auskrystallisierte. Der Rest des Eisens wurde mit überschüssigem Ammoniak ausgefällt, das Nickel darauf als Sulfid abgeschieden und dieses in Salpetersäure gelöst. Die weitere Reinigung erfolgte wie beim terrestrischen Nickel. Das gereinigte Nickelnitrat war frei von Co, da die letzten Mutterlaugen gegen Vogels Reagens vollkommen negativ reagierten.

Es wurden zunächst die Bedingungen ermittelt, unter welchen das NiO rein und trocken erhalten werden kann. Dabei ergab sich, daß bei 1000° noch keine Dissoziation des Oxyds stattfindet und andererseits beim Erhitzen im Sauerstoff keine merkliche Bildung von höheren Oxyden erfolgt.

Die angewandte Analysenmethode bestand in der Reduktion des aus Nitrat durch Glühen bei 1000° dargestellten Nickeloxys in einem mit Platinblech ausgefüllten Platinschiffchen in elektrolytischem Wasserstoff. Da das Nickeloxyd immer Gase einschließt, so wurde ein größerer Vorrat von möglichst einheitlichem Oxyd dargestellt und davon einzelne Proben für die Reduktion, andere für die quantitative Bestimmung der okkludierten Gase verwendet.

Vor der Reduktion wurde das Oxyd 1—2 Stdn. bei 800° im gewogenen Platinschiffchen erhitzt und dann erst gewogen. Vollständige Reduktion erfolgte durch

<sup>45)</sup> Am. Soc. 43, 507 [1921].

50-stündiges Erhitzen im Wasserstoff bei 900°. Eine Okklusion von Wasserstoff durch das Nickelmetall erfolgt nicht. Zur Bestimmung der okkludierten Gase wurde das Oxyd in Salzsäure gelöst, die entwickelten Gase gemessen, der Sauerstoff absorbiert und der Gasrest neuerdings gemessen.

Alle Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und auf das Vakuum reduziert. (T = terrestrisches, M = meteorisches Ni.)

Nr.	Probe	NiO	okkl. Gase	NiO korr.	Ni	Ni:O	At.-Gew.
1.	T <sub>1</sub>	6.11685	0.00723	6.10962	4.80103	3.66886	58.702
2.	T <sub>1</sub>	6.42056	0.00760	6.41296	5.03963	3.66964	58.714
3.	T <sub>1</sub>	6.91857	0.00820	6.91037	5.43008	3.66825	58.692
4.	T <sub>1</sub>	4.60629	0.00546	4.60083	3.61530	3.66838	58.694
5.	T <sub>2</sub>	5.57759	0.00654	5.57105	4.37793	3.66931	58.709
6.	T <sub>2</sub>	5.59888	0.00664	5.59224	4.39444	3.66876	58.700
					Mittel	3.66887	<b>58.702</b>
7.	M <sub>1</sub>	6.66401	0.00732	6.65669	5.23021	3.66650	58.664
8.	M <sub>2</sub>	4.46324	0.00705	4.45619	3.50201	3.67018	58.723
9.	M <sub>3</sub>	4.65291	0.00483	4.64808	3.65209	3.66680	58.669
					Mittel	3.66783	<b>58.685</b>
				Mittel aller 9 Analysen		3.66852	<b>58.696</b>

Für irdisches Nickel ergibt sich das At.-Gew. **58.702** und für meteorisches Nickel das At.-Gew. **58.685**. Die kleine Differenz dieser beiden Zahlen von 0.017 kann keineswegs als ein Beweis für die Verschiedenheit der beiden Materialproben angesehen werden, liegt vielmehr innerhalb der Fehlergrenzen der Methode.

## II. Tabelle der chemischen Elemente und Atomarten in der Reihenfolge der Ordnungszahlen.

In dieser Tabelle sind vor allem entsprechend der schnellen Entwicklung, die die Elementuntersuchung nach den Methoden der »Kanalstrahlen-Analyse« genommen hat, eine ganze Reihe von Änderungen vorzunehmen.

Änderungen wurden durchgeführt beim

Beryllium, Aluminium, Chlor, Calcium, Zink, Selen, Zinn, Antimon, Xenon, Protaktinium.

Beryllium scheint nach den Untersuchungen von G. P. Thomson<sup>46)</sup> eine einheitliche Atomart zu sein. Die neue von der Ganzzahligkeit nur unwesentlich abweichende Zahl 9.02 bildet eine willkommene Bestätigung dieses Befundes.

Desgleichen besteht das Aluminium nach Aston aus einer einzigen Atomart Al<sub>27</sub><sup>47)</sup>.

Beim Chlor ist nach dem gleichen Autor die früher mit Vorbehalt angegebene Atomart Cl<sub>39</sub> zu streichen<sup>47)</sup>.

Calcium und Zink wurden von Dempster einer eingehenden Untersuchung unterworfen<sup>48)</sup>; Calcium enthält außer der Atomart Ca<sub>40</sub> in sehr geringer Menge Ca<sub>44</sub>, was mit dem praktischen Atomgewicht des Ca von 40.07 in guter Übereinstimmung ist.

Zink besteht aus 4 verschiedenen Isotopen mit den Atomgewichten 64, 66, 68, 70. Sehr komplexe Isotopenmischungen sind die Elemente

<sup>46)</sup> G. P. Thomson, Phil. Mag. **42**, 857 [1921].

<sup>47)</sup> F. W. Aston, Nature **110**, 664 [1922].

<sup>48)</sup> A. J. Dempster, Phys. Rev. **20**, 631–638 [1922].

Selen<sup>47)</sup> und Zinn<sup>48)</sup>. Beim Selen wurden 6, beim Zinn sogar mindestens 7, wahrscheinlich 8 verschiedene Atomarten festgestellt.

Die Atomgewichte der Selen-Isotopen sind die folgenden:

$$\begin{array}{cccccc} 74, & 76, & 77, & 78, & 80, & 82. \\ f & c & e & b & a & d. \end{array}$$

Die darunter stehenden Buchstaben bedeuten die relative Stärke der Komponenten, wobei a die stärkste, f die schwächste bedeutet.

Bei den zahlreichen Isotopen des Zinns tritt insofern eine Merkwürdigkeit auf, als zwar die Differenzen in den Atomgewichten der einzelnen Glieder genau ganzzahlig sind, die Atomgewichte selbst aber von der Ganzzahligkeit um 0.2—0.3 Einheiten abzuweichen scheinen. Unter diesem Vorbehalt werden als Atomgewichte der Zinn-Isotopen angegeben die Werte:

$$\begin{array}{ccccccccc} 116, & 117, & 118, & 119, & 120, & 121?, & 122, & 124 \\ c & f & b & e & a & h & g & d \end{array}$$

Die Buchstaben haben wieder dieselbe Bedeutung wie oben.

Interessant ist das Resultat der Untersuchung des Antimons<sup>50)</sup>. Der bisherige viel zu niedrige Wert von 120.2 wird auch mittels des Massenspektrographen eindeutig als falsch erkannt; die zwei das Element Antimon zusammensetzenden Atomarten haben die Atomgewichte 121 und 123; also schon die niedrigere Komponente hat ein höheres Atomgewicht, als früher dem Mischelement zugeschrieben wurde. Auch beim Antimon scheinen, wie im Falle des Zinns, die Einzelatomgewichte außerhalb der Meßfehler von der Ganzzahligkeit abzuweichen; die Atomgewichtsdifferenzen betragen zwei volle Einheiten.

Beim Xenon wurden zwei bisher als fraglich bezeichnete Isotopen  $Xe_{128}$  und  $Xe_{130}$  als sicher vorhanden festgestellt<sup>51)</sup>, außerdem zwei neue, äußerst schwache Komponenten vom At.-Gew. 124 und 126 aufgefunden<sup>52)</sup>, so daß das Xenon zurzeit das isotopenreichste Element vorstellt.

Durch die neuen, im Obigen mitgeteilten Befunde am Calcium, Selen, Zinn und Xenon wurden nun auch bei den gewöhnlichen chemischen Elementen sogenannte »isobare Atomarten« nachgewiesen. Isobare Atomarten sind solche, die bei verschiedener Ordnungszahl, also verschiedenen chemischen Eigenschaften gleiches Atomgewicht besitzen.

Unter den radioaktiven Atomarten sind solche Isobaren seit langem bekannt. Sie kommen überall da vor, wo ein Radioelement sich durch Emission eines  $\beta$ -Strahls in ein Zerfallsprodukt mit einer um 1 Einheit höheren Ordnungszahl bei gleichbleibendem Atomgewicht umwandelt.

Als isobare inaktive Atomarten sind also jetzt festgestellt:

$$\begin{array}{ccc|cc|cc|cc} Ar_{40} & Se_{78} & Se_{80} & Se_{82} & Sn_{124} & Sb_{121} ? \\ Ca_{40} & Kr_{78} & Kr_{70} & Kr_{82} & Xe_{124} & Sb_{121} \end{array}$$

Die einzige Veränderung bei den radioaktiven Atomarten besteht in der Aufnahme des neuen Protaktinium-Isotops Uran Z, dessen Eigenschaften und Stellung zu den übrigen Radioelementen eindeutig aufgeklärt wurden<sup>53)</sup>.

Die Tabelle entspricht dem Stande der Forschung am 1. Januar 1923.

<sup>49)</sup> F. W. Aston, Nature 109, 813 [1922].

<sup>50)</sup> F. W. Aston, Nature 110, 732 [1922].

<sup>51)</sup> F. W. Aston, Nature 109, 813 [1922].

<sup>52)</sup> F. W. Aston, Nature 110, 664 [1922].

<sup>53)</sup> O. Hahn, B. 54, 1131 [1921]; Ph. Ch. 103, 461 [1923].

Ordnungszahl	Symbol	Bezeichnung des Elementes	»Praktisches Atomgewicht«	Bezeichnung der Atomart	Atomzeichen	»Einzel-Atomgewicht«, soweit bisher festgestellt
1	H	Wasserstoff . . . . .	1.008	Wasserstoff . . . . .	H	1.008
2	He	Helium . . . . .	4.00	Helium . . . . .	He	4.0
3	Li	Lithium . . . . .	6.94	Lithium <sub>6</sub> . . . . .		6.0 b
				Lithium <sub>7</sub> . . . . .		7.0 a
4	Be	Beryllium . . . . .	9.02	Beryllium . . . . .	Be	9.0
5	B	Bor . . . . .	10.82	Bor <sub>10</sub> . . . . .		10.0 b
				Bor <sub>11</sub> . . . . .		11.0 a
6	C	Kohlenstoff . . . . .	12.00	Kohlenstoff . . . . .	C	12.0
7	N	Stickstoff . . . . .	14.008	Stickstoff . . . . .	N	14.0
8	O	Sauerstoff . . . . .	16.000	Sauerstoff . . . . .	O	16.000
9	F	Fluor . . . . .	19.00	Fluor . . . . .	F	19.0
10	Ne	Neon . . . . .	20.2	Neon <sub>20</sub> . . . . .		20 a
				Neon <sub>21</sub> ? . . . . .		21 ?
				Neon <sub>22</sub> . . . . .		22 b
11	Na	Natrium . . . . .	23.00	Natrium . . . . .		23
12	Mg	Magnesium . . . . .	24.32	Magnesium <sub>24</sub> . . . . .		24 a
				Magnesium <sub>25</sub> . . . . .		25 b
				Magnesium <sub>26</sub> . . . . .		26 c
13	Al	Aluminium . . . . .	27.1	Aluminium . . . . .	Al	27
14	Si	Silicium . . . . .	28.3	Silicium <sub>28</sub> . . . . .		28.0 a
				Silicium <sub>29</sub> . . . . .		29.0 b
				Silicium <sub>30</sub> ? . . . . .		30.0 ?
15	P	Phosphor . . . . .	31.04	Phosphor . . . . .	P	31.0
16	S	Schwefel . . . . .	32.07	Schwefel . . . . .	S	32.0
17	Cl	Chlor . . . . .	35.46	Chlor <sub>35</sub> . . . . .		35.0 a
				Chlor <sub>37</sub> . . . . .		37.0 b
18	Ar	Argon . . . . .	39.88	Argon <sub>36</sub> . . . . .		36.0 b
				Argon <sub>40</sub> . . . . .		40.0 a
19	K	<i>Kalium</i> . . . . .	39.10	<i>Kalium</i> <sub>39</sub> <sup>54)</sup> . . . . .		39 a
				<i>Kalium</i> <sub>41</sub> . . . . .		41 b
20	Ca	Calcium . . . . .	40.07	Calcium <sub>40</sub> . . . . .		40 a
				Calcium <sub>44</sub> . . . . .		44 b
21	Sc	Scandium . . . . .	45.10			
22	Ti	Titan . . . . .	48.1			
23	V	Vanadium . . . . .	51.0			
24	Cr	Chrom . . . . .	52.0			
25	Mn	Mangan . . . . .	54.93			
26	Fe	Eisen . . . . .	55.84			
27	Co	Kobalt . . . . .	58.97			
28	Ni	Nickel . . . . .	58.68	Nickel <sub>58</sub> . . . . .		58 a
				Nickel <sub>60</sub> . . . . .		60 b
29	Cu	Kupfer . . . . .	63.57			

<sup>54)</sup> Die Bestimmung der »Einzel-Atomgewichte« bis zum Quecksilber geschah nach den Methoden der »Kanalstrahlen-Analyse«. Die Buchstabenindices bei den Einzelatomgewichten geben nach Aston die relative Beteiligung der betr. Atomart in dem Mischelement an (a = stärkste, b = schwächere Komponente usw.).

Die kursiv gedruckten Elemente und Atomarten sind radioaktiv; die kursiv gedruckten Atomgewichte sind auf Grund feststehender genetischer Zusammenhänge berechnet, die eingeklammerten kursiven Zahlen sind hypothetisch.

<sup>55)</sup> Es ist nicht entschieden, ob beide oder nur eine der beiden Atomarten des Kaliums radioaktiv sind. Dasselbe gilt für Rubidium.

Ordnungszahl	Symbol	Bezeichnung des Elementes	»Praktisches Atomgewicht«	Bezeichnung der Atomart	Atomzeichen	»Einzel-Atomgewicht«, soweit bisher festgestellt
30	Zn	Zink . . . . .	65.37	Zink <sub>64</sub> . . . . . Zink <sub>66</sub> . . . . . Zink <sub>68</sub> . . . . . Zink <sub>70</sub> . . . . .		64 a 66 b 68 c 70 d
31	Ga	Gallium . . . . .	69.9			
32	Ge	Germanium . . . . .	72.5			
33	As	Arsen . . . . .	74.96	Arsen . . . . .	As	75.0
34	Se	Selen . . . . .	79.2	Selen <sub>74</sub> . . . . . Selen <sub>76</sub> . . . . . Selen <sub>77</sub> . . . . . Selen <sub>78</sub> . . . . . Selen <sub>80</sub> . . . . . Selen <sub>82</sub> . . . . .		74 f 76 c 77 e 78 b 80 a 82 d
35	Br	Brom . . . . .	79.92	Brom <sub>79</sub> . . . . . Brom <sub>81</sub> . . . . .		79.0 a 81.0 b
36	Kr	Krypton . . . . .	82.9	Krypton <sub>78</sub> . . . . . Krypton <sub>80</sub> . . . . . Krypton <sub>82</sub> . . . . . Krypton <sub>83</sub> . . . . . Krypton <sub>84</sub> . . . . . Krypton <sub>86</sub> . . . . . Rubidium <sub>85</sub> <sup>56)</sup> . . . . . Rubidium <sub>87</sub> . . . . .		78.0 f 80.0 e 82.0 c 83.0 d 84.0 a 86.0 b 85 a 87 b
37	Rb	Rubidium . . . . .	85.5			
38	Sr	Strontium . . . . .	87.6			
39	Y	Yttrium . . . . .	88.7			
40	Zr	Zirkonium . . . . .	90.6			
41	Nb	Niobium . . . . .	93.5			
42	Mo	Molybdän . . . . .	96.0			
43	—	—	—			
44	Ru	Ruthenium) . . . . .	101.7			
45	Rh	Rhodium . . . . .	102.9			
46	Pd	Palladium . . . . .	106.7			
47	Ag	Silber . . . . .	107.88			
48	Cd	Cadmium . . . . .	112.4			
49	In	Indium . . . . .	114.8			
50	Su	Zinn . . . . .	118.7	Zinn <sub>116</sub> . . . . . Zinn <sub>117</sub> . . . . . Zinn <sub>118</sub> . . . . . Zinn <sub>119</sub> . . . . . Zinn <sub>120</sub> . . . . . Zinn <sub>121</sub> ? . . . . . Zinn <sub>122</sub> . . . . . Zinn <sub>124</sub> . . . . .		116 c 117 f 118 b 119 e 120 a 121 h ? 122 g 124 d
51	Sb	Antimon . . . . .	121.8	Antimon <sub>121</sub> . . . . . Antimon <sub>123</sub> . . . . .		121 a 123 b
52	Te	Tellur . . . . .	127.5			
53	J	Jod . . . . .	126.92	Jod . . . . .	J	127

56) vergl. Anm. beim Kalium.

Ordnungszahl	Symbol	Bezeichnung des Elementes	»Praktisches Atomgewicht«	Bezeichnung der Atomart	Atomzeichen	»Einzel-Atomgewicht«, soweit bisher festgestellt
54	X	Xenon . . . . .	130.2	Xenon <sub>124</sub> . . . . . Xenon <sub>126</sub> . . . . . Xenon <sub>128</sub> . . . . . Xenon <sub>129</sub> . . . . . Xenon <sub>130</sub> . . . . . Xenon <sub>131</sub> . . . . . Xenon <sub>132</sub> . . . . . Xenon <sub>134</sub> . . . . . Xenon <sub>136</sub> . . . . . Cäsium . . . . .		124 126 128 129 a 130 131 c 132 b 134 d 136 e 133
55	Cs	Cäsium . . . . .	132.8		Cs	
56	Ba	Barium . . . . .	137.4			
57	La	Lanthan . . . . .	139.0			
58	Ce	Cer . . . . .	140.2			
59	Pr	Praseodym . . . . .	140.9			
60	Nd	Neodym . . . . .	144.3			
61	—	—	—			
62	Sm	Samarium . . . . .	150.4			
63	Eu	Europium . . . . .	152.0			
64	Gd	Gadolinium . . . . .	157.3			
65	Tb	Terbium . . . . .	159.2			
66	Dy	Dysprosium . . . . .	162.5			
67	Ho	Holmium . . . . .	163.5			
68	Er	Erbium . . . . .	167.7			
69	Tu	Thulium . . . . .	169.4			
70	Yb	Ytterbium . . . . .	173.5			
71	Lu	Lutetium . . . . .	175.0			
72	Hf	Hafnium <sup>57)</sup> . . . . .	—			
73	Ta	Tantal . . . . .	181.5			
74	W	Wolfram . . . . .	184.0			
75	—	—	—			
76	Os	Osmium . . . . .	190.9			
77	Ir	Iridium . . . . .	193.1			
78	Pt	Platin . . . . .	195.2			
79	Au	Gold . . . . .	197.2			
80	Hg	Quecksilber . . . . .	200.6	Quecksilber <sub>197-200</sub>  Quecksilber <sub>202</sub> . . . . . Quecksilber <sub>204</sub> . . . . .		197—200 (noch nicht aufgelöst) 202 204
81	Tl	Thallium . . . . .	204.4	<i>Aktinium C'</i> . . . . . <i>Thorium C''</i> . . . . . <i>Radium C'''</i> . . . . .	<i>Ac''</i> <i>ThC''</i> <i>RaC'''</i>	(206) 208 210
82	Pb	Blei . . . . .	207.2	Radium G (Uranblei) <i>Aktinium D</i> . . . . . Thorium D (Thorblei) <i>Radium D</i> . . . . . <i>Aktinium B</i> . . . . . <i>Thorium B</i> . . . . . <i>Radium B</i> . . . . .	Ra G Th D <i>Ra D</i> <i>Ac B</i> <i>Th B</i> <i>Ra B</i>	206 (206) 208 210 (210) 212 214

<sup>57)</sup> bei der Korrektur eingefügt.

Ordnungszahl	Symbol	Bezeichnung des Elementes	»Praktisches Atomgewicht«	Bezeichnung der Atomart	Atomzeichen	»Einzel-Atomgewichte«, soweit bisher festgestellt
83	Bi	Wismut . . . . .	209.0			
				<i>Radium E</i> . . . . .	<i>Ra E</i>	210
				<i>Aktinium C</i> . . . . .	<i>Ac C</i>	(210)
				<i>Thorium C</i> . . . . .	<i>Th C</i>	212
				<i>Radium C</i> . . . . .	<i>Ra C</i>	214
84	Po	Polonium . . . . .				
				<i>Polonium (Radium F)</i>	<i>Po (Ra F)</i>	210
				<i>Aktinium C'</i> . . . . .	<i>Ac C'</i>	(210)
				<i>Thorium C'</i> . . . . .	<i>Th C'</i>	212
				<i>Radium C'</i> . . . . .	<i>Ra C'</i>	214
				<i>Aktinium A</i> . . . . .	<i>Ac A</i>	(214)
				<i>Thorium A</i> . . . . .	<i>Th A</i>	216
				<i>Radium A</i> . . . . .	<i>Ra A</i>	218
85	—	—	—			
86	Em	<i>Emanation</i> . . . . .	222			
				<i>Aktinium-Emanation</i>	<i>Ac Em</i>	(218)
				<i>Thorium-Emanation</i>	<i>Th Em</i>	220
				<i>Radium-Emanation</i>	<i>Ra Em</i>	222 <sup>58)</sup>
87	—	—	—			
88	Ra	<i>Radium</i> . . . . .	226.0			
				<i>Aktinium X</i> . . . . .	<i>Ac X</i>	(222)
				<i>Thorium X</i> . . . . .	<i>Th X</i>	224
				<i>Radium</i> . . . . .	<i>Ra</i>	226.0
				<i>Mesothorium 1</i> . . . . .	<i>Ms Th<sub>1</sub></i>	228
89	Ac	<i>Aktinium</i> . . . . .				
				<i>Aktinium</i> . . . . .	<i>Ac</i>	(226)
				<i>Mesothorium 2</i> . . . . .	<i>Ms Th<sub>2</sub></i>	228
90	Th	<i>Thorium</i> . . . . .	232.1			
				<i>Radioaktinium</i> . . . . .	<i>Ra Ac</i>	(226)
				<i>Radiothorium</i> . . . . .	<i>Ra Th</i>	228
				<i>Ionium</i> . . . . .	<i>Io</i>	230 <sup>59)</sup>
				<i>Uran Y</i> . . . . .	<i>U Y</i>	(230)
				<i>Uran X<sub>1</sub></i> . . . . .	<i>U X<sub>1</sub></i>	234
91	Pa	<i>Protaktinium</i> . . . . .				
				<i>Protaktinium</i> . . . . .	<i>Pa</i>	(230)
				<i>Uran X<sub>2</sub></i> . . . . .	<i>U X<sub>2</sub></i>	234
				<i>Uran Z</i> . . . . .	<i>UZ</i>	234
92	U	<i>Uran</i> . . . . .	238.2			
				<i>Uran II</i> . . . . .	<i>UII</i>	234
				<i>Uran I</i> . . . . .	<i>UI</i>	238

<sup>58)</sup> Der Wert wurde durch direkte Dichte-Bestimmung innerhalb der Versuchsfehler bestätigt.

<sup>59)</sup> Der Wert wurde durch experimentelle Atomgewichtsbestimmung eines Ionium-Thorium-Gemisches gestützt.