

Vierter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.

In der Zeit vom Juli 1922 bis November 1923 veröffentlichte Abhandlungen.

(Eingegangen am 19. November 1923.)

Auf Grund der in der Berichtsperiode ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen wurden folgende Änderungen der bisher geltenden Atomgewichte notwendig: Gallium 69.72 statt 69.9; Lanthan 138.9 statt 139.0 und Silicium 28.06 statt 28.3.

1923. 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 | O | Sauerstoff | 16.000 |
| 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 |
| Cp | Cassiopeium | 175.0 | Rh | Rhodium | 102.9 |
| Cr | Chrom | 52.0 | Ru | Ruthenium | 101.7 |
| Cs | Cäsium | 132.8 | S | Schwefel | 32.07 |
| Cu | Kupfer | 63.57 | Sb | Antimon | 121.8 |
| Dy | Dysprosium | 162.5 | Sc | Scandium | 45.10 |
| Em | Emanation | 222 | Se | Selen | 79.2 |
| Er | Erbium | 167.7 | Si | Silicium | 28.06 |
| Eu | Europium | 152.0 | Sm | Samarium | 150.4 |
| F | Fluor | 19.00 | Sn | Zinn | 118.7 |
| Fe | Eisen | 55.84 | Sr | Strontium | 87.6 |
| Ga | Gallium | 69.72 | Ta | Tantal | 181.5 |
| Gd | Gadolinium | 157.3 | Tb | Terbium | 159.2 |
| Ge | Germanium | 72.5 | Te | Tellur | 127.5 |
| H | Wasserstoff | 1.008 | Th | Thorium | 232.1 |
| He | Helium | 4.00 | Ti | Titan | 48.1 |
| Hg | Quecksilber | 200.6 | Tl | Thallium | 204.4 |
| Ho | Holmium | 163.5 | Tu | Thulium | 169.4 |
| In | Indium | 114.8 | U | Uran | 238.2 |
| Ir | Iridium | 193.1 | V | Vanadium | 51.0 |
| J | Jod | 126.92 | W | Wolfram | 184.0 |
| K | Kalium | 39.10 | X | Xenon | 130.2 |
| Kr | Krypton | 82.9 | Y | Yttrium | 88.7 |
| La | Lanthan | 138.9 | Yb | Ytterbium | 173.5 |
| Li | Lithium | 6.94 | Zn | Zink | 65.37 |
| Mg | Magnesium | 24.32 | Zr | Zirkonium | 90.6 |
| Mn | Mangan | 54.93 | | | |

Der eingehenden Besprechung der einzelnen Abhandlungen schicken wir in diesem Jahre einleitend eine Erörterung über die Frage der Entdeckung des Hafniums (72) und die hiermit zusammenhängende Frage der Namengebung der beiden Komponenten des alten Ytterbiums (70, 71): Ytterbium-Lutetium oder Aldebaranium-Cassiopeium voraus. Die Kommission glaubte zu dem Streit der Meinungen, der sich im In- und Auslande über diese Fragen erhoben hat, Stellung nehmen zu müssen. Sie kommt zu dem Ergebnis für das Element mit der Ordnungszahl 72 den Namen Hafnium anzunehmen und entscheidet sich im Falle der Elemente 70 und 71 für die Namen Ytterbium und Cassiopeium.

Im zweiten Teile des Berichts, der die »Tabelle der chemischen Elemente und Atomarten« behandelt, wird in diesem Jahre nur über die Isotopie bei den »gewöhnlichen« Elementen, mit Ausschluß der radioaktiven berichtet, weil wesentliche neue Forschungsergebnisse bei letzteren nicht vorliegen.

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

1. Hafnium.

Das Berichtsjahr brachte die Entdeckung des Elementes der Ordnungszahl 72. Schon früher glaubte man Andeutungen, die allerdings mißverständlich gedeutet wurden, für seine Existenz erhalten zu haben, so daß manche Zusammenstellungen des unter Zugrundelegung der Ordnungszahlen angeordneten periodischen Systems die Stelle 72 ausgefüllt zeigten, und zwar entweder durch das Thulium II von Auer oder das Celtium von Urbain. Ziemlich allgemein stand die Meinung fest, daß dieses Element der Gruppe der seltenen Erden angehöre und den Abschluß derselben bilde.

Als nun Bohr¹⁾ in Verfolgung seiner quantentheoretischen Vorstellungen über die Atomstruktur zu einer Theorie des periodischen Systems gelangte, die zu dem zwingenden Schluß führte, daß das Element 72 keine 3-wertige seltene Erde, sondern ein 4-wertiges Homologes des Zirkoniums sein müsse, haben Coster und v. Hevesy²⁾ von der naheliegenden Annahme ausgehend, daß das gesuchte Element in der Natur wohl als Begleiter des Zirkoniums anzutreffen sein werden, Zirkoniumminerale und präparate röntgenspektrographisch untersucht mit dem Erfolg, daß sie neben dem Zirkonium-Spektrum mit aller Schärfe überall auch Linien konstatieren konnten, welche den für die L-Serie zu erwartenden des Elementes 72 entsprachen. Sie gaben dem so charakterisierten Element den Namen Hafnium, nachdem es ihnen auch gelungen war, dasselbe auf chemischem Wege durch fraktionierte Krystallisation der Kalium- und Ammonium-Doppelfluoride anzureichern, d. h. von Zirkonium zu trennen, da das Hafniumsalz als das leichter lösliche in den Mutterlaugen bleibt. Bald konnten auch annähernde Atomgewichtsbestimmungen mit einem ca. 95-proz. Präparat aus-

¹⁾ N. Bohr, Ztschr. f. Physik 9, 1 [1922]. Drei Aufsätze über Spektren und Atombau (Vieweg, Braunschweig 1922) und »Über den Bau der Atome« (Nobel Vortrag), Naturwissenschaften 11, 606 [1923].

²⁾ D. Coster und G. v. Hevesy, Nature 111, 20. Jan., 10. Febr., 24. Febr., 7. April [1923]; Naturwissenschaften 11, 133 [1923].

geführt werden, die einen für die noch vorhandenen 5—6% Zr korrigierten Wert von 178.4—180.2 ergaben. Auch das optische Spektrum des neuen Elements wurde von Hansen und Werner³⁾ mittels eines 90-proz. Hafniumpräparates im Bereich zwischen 2500—3500 A. E. untersucht und dabei 52 Linien, die keinem bisher bekannten Element angehören, als Hafniumlinien festgestellt^{3a)}. Einige derselben sind identisch mit schwachen Linien, welche bisher irrtümlich dem Zirkonium zugeschrieben wurden und die sich im Spektrum hafnium-freier Zirkoniumpräparate nicht mehr vorfinden.

In seinen chemischen Eigenschaften zeigt sich das Hafnium als dem Zirkonium sehr nahestehend, so daß es äußerst schwer ist, es von den letzten Spuren Zr zu befreien, während es ziemlich leicht gelingt, vollkommen hafnium-freies Zirkonium darzustellen.

Alle Zirkoniummineralien enthalten das neue Element meist in Mengen von 1—5%, ausnahmsweise, wie z. B. gewisse Proben von Alvit, bis zu 15%. Das Hafnium gehört somit keineswegs zu den seltenen chemischen Elementen, und es ist erstaunlich, daß es bisher der Aufmerksamkeit der Chemiker entgehen konnte.

An die Entdeckung des Hafniums knüpft sich ein Prioritätsstreit, der einen so beträchtlichen Umfang angenommen hat, daß sich die Kommission veranlaßt sieht, ihrerseits zu dieser Frage Stellung zu nehmen, zumal der Verlauf der Erörterung zur Klärung einer anderen sich seit Jahren unentschieden hinziehenden Streitfrage betreffend die Erstentdeckung des Elementes 71 beigetragen hat.

Gleich nach dem Erscheinen der ersten Mitteilung von Coster und v. Hevesy machte Urbain⁴⁾ die Priorität der Entdeckung des Elementes 72 für sich geltend, indem er darauf hinwies, daß Dauvillier⁵⁾ bereits 1922 zwei schwache Linien dieses Elements im Röntgen-Spektrum seines Celtiums festgestellt hatte, was ihn in seiner ursprünglichen Annahme bestärkte, daß er tatsächlich bereits 1911 das Element 72 entdeckt habe. Diesem Prioritätsanspruch liegen folgende Tatsachen zugrunde.

Im Jahre 1911 teilte Urbain⁶⁾ mit, daß er bei weiterer Fraktionierung seiner Lutetiumpräparate ein neues Element entdeckt habe, eine seltene Erde, die er durch das optische Spektrum und durch magnetische Messungen charakterisierte und Celtium nannte. Das Spektrum wies eine Reihe starker Linien auf, die bis dahin bei keinem anderen Element beobachtet worden waren, so daß er sich zu der Annahme berechtigt glaubte, eine konz. Fraktion des neuen Elements in Händen zu haben. Bereits 1914 untersuchte Moseley⁷⁾ auf Urbains Veranlassung das Celtiumpräparat röntgenspektrographisch, ohne eine Spur der erwarteten Linien des Elementes 72 feststellen zu können. Das Präparat enthielt nach seinen An-

³⁾ H. M. Hansen und S. Werner, *Nature* 111, 10. März und 7. April [1923].

^{3a)} Während der Drucklegung dieses Berichts erschien eine neue Mitteilung von Hansen und Werner, *Nature* 111, 27. Oktober [1923], der zufolge sie mit Hilfe eines hochgereinigten Hf-Präparates, das nur 1% Zr enthielt, im Bereiche von 2500—3500 A. E. gegen 300 Linien beobachtet und gemessen haben, die dem Hafnium angehören.

⁴⁾ G. Urbain und A. Dauvillier, *Nature* 111, 218 [1923].

⁵⁾ A. Dauvillier, *C. r.* 174, 1347 [1922], 176, 676 [1923].

⁶⁾ G. Urbain, *C. r.* 152, 141 [1911], 174, 1349 [1922], 176, 496 [1923].

⁷⁾ H. G. J. Moseley, *Nature* 94, 353 [1914].

gaben nur ein Gemisch schon bekannter seltener Erden. In den auf die vermeintliche Entdeckung folgenden Vorkriegsjahren verlautete nichts mehr davon, und das Celtium geriet allmählich in Vergessenheit. Erst 1922 ließ Urbain durch Dauvillier eine neue röntgenspektrographische Untersuchung seiner »Celtiumpräparate« vornehmen, und das Resultat derselben war die Auffindung zweier äußerst schwacher Linien, die man dem Element 72 zuschreiben zu müssen glaubte. Daraufhin erklärte Urbain, sein bereits 1911 entdecktes Celtium sei also tatsächlich das Element 72, ohne daß er eine einleuchtende Erklärung dafür geben konnte, daß im Röntgen-Spektrum nur Andeutungen der stärksten Linien zu erkennen waren, obwohl das fragliche Element dem optischen Spektrum zufolge in hoher Konzentration vorliegen mußte.

Als nun Werner und Hansen gelegentlich der Untersuchung des optischen Hafnium-Spektrums zeigten, daß Hafnium und Celtium keine einzige Linie gemeinsam haben, also verschiedene Elemente seien und als sie weiter nachwiesen, daß fast alle Linien des angeblichen Celtium-Spektrums dem von Eder⁸⁾ 1915 und von Exner und Haschek⁹⁾ 1911 mit Hilfe reiner Auerscher Präparate untersuchten Cassiopeium-Spektrum angehören, das Celtium demnach nichts anderes sei als ein reineres Lutetium (Cassiopeium), gab zwar Urbain¹⁰⁾ die Richtigkeit dieses Befundes zu und damit auch seinen Irrtum bezüglich des Celtiums aus dem Jahre 1911, beanspruchte aber nichtsdestoweniger neuerdings die Priorität der Entdeckung des Elementes 72 unter Berufung auf Dauvilliers Untersuchung und damit auch das Recht der Namengebung. Der schon einmal gewählte Namen »Celtium« sollte dem Element 72 erhalten bleiben.

Dies die vorliegenden Tatsachen. Nachdem Urbains Irrtum bezüglich seines »Celtiums« aus dem Jahre 1911 erwiesen worden war, blieb ihm zur Begründung seines Anspruchs nur der dürftige Befund Dauvilliers betreffend die Auffindung zweier nach seinen eigenen Angaben »außerordentlich schwacher« Linien, die er als die β_2 - und α_1 -Linie der L-Serie des Röntgen-Spektrums des Elementes 72 ansprechen zu dürfen glaubte. Die Berechtigung dieser Annahme erscheint aus mehreren Gründen sehr zweifelhaft. Erstens stimmen die von ihm angegebenen Wellenlängen der beiden Linien nicht mit den späteren genauen Messungen der Hafniumlinien von Coster und v. Hevesy überein, und die Abweichung von 4 X-Einheiten = $4 \cdot 10^{11}$ cm, was mehr als 0.6 mm auf Dauvilliers photographischen Platten entspricht, liegt schon außerhalb der zulässigen Fehlergrenze, so daß es sich sehr wahrscheinlich um Linien höherer Ordnung irgend einer Verunreinigung handeln dürfte. Es wäre auch unverständlich, weshalb in Dauvilliers Aufnahmen die Linie $L\beta_2$ noch herauskommen sollte, während die stärkste $L\alpha_1$ gerade noch sichtbar ist¹¹⁾. Im übrigen würde in keinem Falle die Auffindung zweier so schwacher Linien als Beweis für die Entdeckung eines neuen Elements ausreichen. Ohne die planmäßige

⁸⁾ J. M. Eder, Wiener Sitzb. 124, Abt. II b, 712 [1915].

⁹⁾ F. Exner und Haschek, »Die Spektren der Elemente« [1911] Bd. 1, 7 und Bd. 2, 3.

¹⁰⁾ G. Urbain, C. r. 176, 496 [1923] und Journ. Chem. Indust. August 1923.

¹¹⁾ Bezüglich der Linie $L\beta_1$ kann hier nur auf die Diskussion zwischen Dauvillier (C. r. 176, 676 [1923]) und Coster (Phil. Mag., 46, 932 [1923]) hingewiesen werden.

Untersuchung von Coster und v. Hevesy, die von der theoretischen Überlegung Bohrs ausgingen, wüßten wir heute, auf die Arbeit der beiden französischen Forscher angewiesen, über das neue Element sicherlich nichts mehr, als was Dauvilliers erste Mitteilung darüber enthielt, d. h. eigentlich nichts. Es wäre im Gegenteil durch seinen Befund nur die irrtümliche Annahme, daß das gesuchte Element noch zur aperiodischen Gruppe der seltenen Erden gehöre, gestärkt und damit seine Auffindung sicherlich nicht gefördert worden. In dem Material, von dem Urbain bei der Isolierung seiner Ytterbin-Erden ausging, konnte das Hafnium nur als zufällige Verunreinigung neben Zirkonium vorhanden und mußte gleichzeitig mit diesem entfernt worden sein, so daß die leichtest-löslichen Lutetium-Fractionen, die nach Urbains eigenen Angaben von Zirkonium befreit worden waren, auch keine Spur des Elementes 72 enthalten konnten¹²⁾.

Es sind deshalb ganz zweifellos Coster und v. Hevesy als die Entdecker des neuen Elements anzusehen, und ihnen gebührt das Recht der Namensgebung, weshalb die Kommission für das Element 72 den von den beiden genannten Forschern vorgeschlagenen Namen Hafnium mit dem Symbol Hf annimmt. Von einer Aufnahme des angenäherten Atomgewichts, welches die vorläufigen Bestimmungen mit 95-proz. Präparaten ergeben hatten, wird Abstand genommen, bis genauere Bestimmungen vorliegen.

2. Lutetium-Cassiopeium.

Wie schon oben erwähnt, förderte die eben besprochene Polemik einige Tatsachen zutage, die geeignet sind, zur Klärung einer anderen ähnlichen Streitfrage beizutragen, nämlich des Jahre andauernden und bisher unbefriedigend gelösten Prioritätsstreits zwischen Auer v. Welsbach und Urbain, betreffend die Zerlegung des Ytterbiums von Marignac. Die Kommission sieht sich deshalb veranlaßt, auch zu dieser Frage Stellung zu nehmen. Der Tatbestand ist der folgende:

Im Jahre 1905 teilte Auer v. Welsbach¹³⁾ der Wiener Akademie mit, daß es ihm gelungen sei, den Nachweis zu erbringen, daß das von Marignac entdeckte Ytterbium aus zwei Elementen besteht, deren Tren-

¹²⁾ Es sei hierzu noch eine allgemeine Bemerkung gestattet: Es entspricht nicht dem im allgemeinen früher befolgten Gebrauche, einem neu entdeckten Elemente einen endgültigen Namen zu geben, solange nur Anzeichen für seine Existenz vorliegen, seine Abscheidung in einer zur näheren Charakterisierung einigermaßen ausreichenden Konzentration aber noch nicht geglückt ist. Ein Abweichen von diesem Grundsatz hat wiederholt zu nachträglichen Berichtigungen und Streichungen voreilig erteilter Namen geführt, wie die Entdeckungsgeschichte der seltenen Erden zeigt (Philippium, Decipium usw.). Gerade die Klassiker haben in dieser Beziehung eine bemerkenswerte Zurückhaltung geübt. Es sei in diesem Zusammenhange z. B. daran erinnert, daß das aus dem alten Cleveschen Samarium gewonnene Europium, das erst 1904 von Urbain und Lacombe mit Hilfe ihrer schönen Wismut-Methode rein dargestellt wurde, von seinem Entdecker Demarçay zunächst im Jahre 1896 als »Σ« bezeichnet wurde und erst 5 Jahre später seinen endgültigen Namen erhielt, als seine Individualität außer Zweifel stand und es mit den von Lecoq de Boisbaudran und von Crookes auf Grund spektroskopischer Beobachtungen vorhergesagten Erden »Z« und »S« identisch befunden worden war. Welche Verwirrung wäre entstanden, wenn die genannten Entdecker sofort das Recht der Namensgebung ausgeübt und dann Prioritätsansprüche gegeneinander geltend gemacht hätten!

¹³⁾ C. Auer v. Welsbach, Anzeiger der Wiener Akad. 1905, Nr. 10.

nung verhältnismäßig leicht gelingt. Die Spektren der beiden Elemente seien Teile des bisherigen Ytterbium-Spektrums. Im folgenden Jahre 1906¹⁴⁾ teilte er das Trennungsverfahren mit, das in einer Fraktionierung der Doppel-Ammoniumoxalate bestand und verwies darauf, daß die Spektren der beiden Elemente im Gebiet der längeren Wellen von 7000—5000 A. E. bei okularer Beobachtung sich als vollkommen verschieden erwiesen, während im ultravioletten Teil die Unterschiede stark zurücktraten, da die stärksten Linien des einen als schwache Linien im anderen auftraten. Durch diese Mitteilungen glaubte Auer seine Priorität und das Anrecht auf ungestörte Fortsetzung seiner Untersuchung gewahrt zu haben¹⁵⁾, doch sah er vorläufig von näheren Mitteilungen über die gemessenen Wellenlängen der Spektren und die bereits bestimmten Atomgewichte der beiden Elemente ab. Wie F. Wenzel¹⁶⁾ mitteilte, gab ihm Auer auf briefliche Anfrage bezüglich der neuen Elemente im Jahre 1906 bekannt: »Ytterbium besteht aus Cassiopeium, Cp = 174.28, und Aldebaranium, Ad = 172.52«.

Am 4. November 1907 legte Urbain¹⁷⁾ der Pariser Akademie eine Abhandlung über: »Ein neues Element: »Lutetium«, erhalten durch Zerlegung des Ytterbiums von Marignac« vor. Durch fraktionierte Krystallisation von Ytterbiumnitrat erhielt er nach Verwerfung der schwer löslichen Fraktionen, die hauptsächlich Thulium enthielten, scheinbar reines Ytterbium; da aber bei fortgesetzter Krystallisation Fraktionen lieferte, die bedeutende Unterschiede im Atomgewichte aufwiesen, und zwar Schwankungen von 169.9—173.8. Die spektroskopische Untersuchung ließ im Spektrum der leichtest löslichen Fraktion zahlreiche Linien erkennen, die im Spektrum der schwer löslichen fehlten oder nur abgeschwächt auftraten. Er gibt 31 Linien an, von denen er annimmt, daß sie dem neuen Element, das sich in der leichtest löslichen Fraktion findet, angehören, und schlägt für dieses den Namen Lutetium vor und für das andere in der schwer löslichen Fraktion enthaltene den Namen Neo-Ytterbium. Er nimmt an, daß das Atomgewicht des Neo-Ytterbiums ca. 170 und das des Lutetiums nicht viel über 174 betragen werde.

Am 19. Dezember 1907, also 44 Tage nach der Sitzung der Pariser Akademie, legte Auer v. Welsbach¹⁸⁾ eine ausführliche Mitteilung über seine die Zerlegung des Ytterbiums betreffenden Untersuchungen der Wiener Akademie vor, die alle Einzelheiten über die durchgeführte Trennung, die Eigenschaften der beiden Elemente und ihre Spektren enthielt. Er schlägt für die beiden Elemente, in welche er das alte Ytterbium zerlegen konnte, die Namen Aldebaranium und Cassiopeium vor und gibt für jedes drei Atomgewichtsbestimmungen bekannt, als deren Mittelwerte sich Ad = 172.90 und Cp = 174.23 ergeben.

Auf die Mitteilung Auers folgte eine Entgegnung Urbains¹⁹⁾, der Anspruch auf die Priorität der Entdeckung und auf das Recht der Namen-

¹⁴⁾ C. Auer v. Welsbach, Sitzber. Wiener Akad. 115, Abt. IIb, 11 [1906] A 351, 464 [1906].

¹⁵⁾ C. Auer v. Welsbach, Sitzber. Wien. Akad. 118, Abt. IIb, 509 [1909].

¹⁶⁾ F. Wenzel, Z. a. Ch. 64, 119 [109].

¹⁷⁾ G. Urbain, C. r. 145, 759 [1907].

¹⁸⁾ C. Auer v. Welsbach, Sitzber. Wien. Akad. 116, Abt. IIb, 1425 [1907] und M. 29, 181 [1908].

¹⁹⁾ G. Urbain, C. r. 146, 406 [1908]; Ch. Z. 32, 730 [1908].

gebung erhebt, was wiederum eine Entgegnung Auers²⁰⁾ veranlaßt, in welcher er die historische Entwicklung der ganzen Frage darlegt und Urbains Prioritätsanspruch bekämpft.

Vor dieser Sachlage stand im Jahre 1909 die Internationale Atomgewichts-Kommission, welcher einer der Prioritätsbewerber, nämlich Urbain als Mitglied angehörte. Die Kommission hielt sich bei der Entscheidung der Frage lediglich an die aus dem Jahre 1907 stammenden Mitteilungen der beiden Forscher, ohne Auers frühere Mitteilungen zu beachten, und erkannte deshalb Urbains Prioritätsanspruch als berechtigt an, indem sie die von ihm vorgeschlagenen Namen für die beiden Elemente annahm.

In den auf diese Entscheidung folgenden Jahren setzte Urbain die Fraktionierung seiner Lutetiumpräparate fort und teilte 1911 mit, daß es ihm gelungen sei, aus denselben ein neues Element aus der Gruppe der seltenen Erden abzuscheiden, das er Celtium benannte. Er charakterisierte es durch das optische Spektrum, von welchem er 24 Linien angibt, die keinem der bisher bekannten Elemente angehören, und durch seine spezifische magnetische Suszeptibilität, die er zu 4.1 bestimmte.

Dieses Celtium war, wie vor kurzem Hansen und Werner²¹⁾ zeigten, nichts anderes als ein reineres Lutetium. Es waren also durch die fortgesetzte Fraktionierung und die dadurch bewirkte Reinigung des Präparates die spektralen und magnetischen Eigenschaften der Lutetiumpräparate so grundsätzlich verändert worden, daß Urbain zu dem Glauben verführt wurde, es mit einem ganz neuen Element zu tun zu haben. Dies führt zwangsläufig zu dem Schluß, daß seine ursprünglichen Lutetiumpräparate aus dem Jahre 1907 nur relativ geringe Anreicherungen dieses Elements darstellen.

Wenn wir auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials die Frage der Priorität der Zerlegung des Marignacschen Ytterbiums untersuchen, so kommen wir zu dem Ergebnis, daß die beiden Forscher ziemlich gleichzeitig das Problem erfolgreich bearbeiteten; nur war Auer nach seinen allgemein gehaltenen Mitteilungen an die Wiener Akademie bereits 1905 so weit gelangt, daß er sagen konnte, daß das Ytterbium ein Gemisch zweier Elemente sei. Er unterließ es jedoch, die beiden Elemente näher zu kennzeichnen. Im gleichen Jahre begann Urbain nach seinen eigenen Angaben mit der Reindarstellung des Ytterbiums, die ihn im Laufe von zwei Jahren bis zum Nachweis der Zerlegung desselben in zwei Elemente und damit zur Entdeckung seines Lutetiums führte. Gleich nach dem Erscheinen der Urbainschen Mitteilung veröffentlichte Auer endlich sein ganzes viel umfangreicheres Versuchsmaterial, das in der wesentlichen Frage sich mit dem Urbainschen deckte, aber in der erreichten Reinheit der beiden Endfraktionen eine ersichtliche Überlegenheit zeigte.

Auer konnte schon damals die Atomgewichte angeben, und zwar für Ad 172.90 und für Cp 174.23, während die heute gültigen Werte 173.5 und 175.0 sich aus späteren von ihm und Urbain mit reinerem Material ausgeführten Bestimmungen ergeben. Urbain hingegen konnte 1907 nur angeben, daß die At.-Geww. seiner Fraktionen von 169.9—173.8 ansteigen, so daß seine reinste Lutetium-Fraktion noch nicht das von Auer gleichzeitig für Cp angegebene At.-Gew. erreicht, somit auch nicht den gleichen Rein-

²⁰⁾ C. Auer v. Welsbach, Sitzber. Wien. Akad. 118, Abt. IIb, 507 [1909].

²¹⁾ H. M. Hansen und S. Werner, Nature 111, 7. April [1923].

heitsgrad. Dazu kommt noch, daß St. Meyer²²⁾ bereits 1908 für Auer's Cp-Präparat die mol.-magnetische Suszeptibilität zu 3.78 bestimmte, während Urbain erst 1911 für sein hochgereinigtes Lutetium, das er als Celtium ansah, einen Wert von ca. 1.6 findet. Er hatte zwar schon 1907²³⁾ die magnetischen Eigenschaften der beiden Elemente bestimmt, gab jedoch keine Absolutwerte an, sondern nur das Verhältnis der magnetischen Suszeptibilitäten zu 53/13. Aus seiner Angabe jedoch, daß der Magnetisierungs-Koeffizient des Celtiums 3—4-mal kleiner sei als der des Lutetiums aus dem Jahre 1907, läßt sich die mol.-magnetische Suszeptibilität des damaligen Lu₂O₃ zu ca. 5.—6.5 berechnen, welcher der von St. Meyer bestimmte niedrigere Wert des Auer'schen Cp₂O₃ von 3.78 gegenübersteht. Es ist dies ein Beweis für die geringere Konzentration der Lutetiumpräparate, verglichen mit dem Cassiopeium von Auer aus dem gleichen Jahre.

Zu einer ähnlichen Schlußfolgerung führt auch das Studium des »Celtium«-Spektrums durch Hansen und Werner, die sich die Frage vorlegten, weshalb Urbain nicht schon früher die dem »Celtium« zugeschriebenen Linien in seinem Lutetium-Spektrum beobachtet habe. Sie konnten zeigen, daß die fraglichen Linien diffus seien und nur bei Untersuchung hochkonzentrierter Präparate sichtbar werden, während z. B. ein Gemisch von 10% Lu und 90% Sc keine Spur derselben erkennen läßt.

Angesichts der dargestellten Sachlage muß man es bedauern, daß die beiden hervorragenden Forscher, denen die Chemie der seltenen Erden so große und wertvolle Ergebnisse verdankt, seinerzeit nicht zu einer gütlichen Vereinbarung über die Namensgebung der von ihnen ziemlich gleichzeitig entdeckten Elemente gelangt sind. Wenn nun von dritter Seite die Entscheidung getroffen werden soll, so können wir uns bei Würdigung der historischen Entwicklung der Frage und der im letzten Jahre erlangten Erkenntnisse nicht der Entscheidung der früheren Internationalen Atomgewichts-Kommission anschließen und müssen Auer v. Welsbach die Priorität der Zerlegung des Ytterbiums von Marignac zugestehen, weil seine ausführlichen Veröffentlichungen über die Uneinheitlichkeit des Ytterbiums seine Behauptung aus den Jahren 1905 und 1906 bestätigen, und weil er zur Zeit der ersten Veröffentlichung Urbains ganz offensichtlich mit der Reindarstellung der beiden Ytterbium-Komponenten weiter gelangt war als dieser.

Die Kommission wählt deshalb für das Element 71 den von Auer vorgeschlagenen Namen Cassiopeium mit dem Symbol Cp, behält aber für das Element 70 den Namen Ytterbium bei, welchen Marignac dem von ihm entdeckten Elementen-Gemisch gegeben hat. Sie folgt hiermit der alten und historisch berechtigten Tradition, einen einmal erteilten Namen nicht aussterben, sondern ihn in einer der Komponenten eines als uneinheitlich erkannten Erdgemisches wieder aufleben zu lassen. Die Befolgung dieser Tradition empfiehlt sich in dem vorliegenden Falle um so mehr, als sie eine Huldigung an das Andenken Marignacs, eines der größten Forscher auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, bedeutet.

²²⁾ St. Meyer, M. 29, 1017 [1908] und Sitzber. Wien. Akad. 117, Abt. II b, 955 [1908].

²³⁾ G. Urbain, C. r. 145, 759 [1907].

I. Physiko-chemische Arbeiten zur Bestimmung von Atomgewichten.

Die Ausbeute in der Berichtsperiode ist gering. Moles und Crespi veröffentlichten eine Neubestimmung der Dichte des Sauerstoffs, Batuecas brachte Mitteilungen über die Kompressibilität einiger Gase, Magnus und Schmidt endlich beschrieben eine Methode der Dampfdichtebestimmung zur Bestimmung von Atomgewichten.

Die Bestimmung von Moles und Crespi²⁴⁾ ermittelte das Litergewicht von Sauerstoff, der aus reinstem Kaliumpermanganat entwickelt wurde. Neu ist an ihr nur die quantitative Bestimmung der in diesem Sauerstoff stets enthaltenen merklichen Menge Kohlensäure von 0.016—0.02 %, ein Gehalt, der gerade dem bei einzelnen älteren Messungen (Jaquerod und Scheuer) erhaltenen zu hohen Werte für L_0 entspricht.

Hier lieferte der Gewichtsverlust des Permanganat-Rohrs (unter Berücksichtigung des Gewichts der Kohlensäure und der Wasserspuren) und eine Messung des Sauerstoffvolums die Werte $L_0 = 1.42894$ und 1.42895 , in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem von Moles²⁵⁾ aus allen modernen Messungen berechneten Mittel 1.42892 .

Batuecas²⁶⁾ hat die im vorigen Bericht (Seite V) referierten Messungen der Kompressibilität fortgesetzt. Außer den bereits besprochenen Bestimmungen an Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure und Äthylen hat er solche an Stickstoffoxydul, Stickoxyd und Methyläther ausgeführt.

Stickstoffoxydul.

Herstellung I: $\text{NH}_2 \cdot \text{OH} + \text{NaNO}_2$, Reinigung durch konz. KOH, —80°, KOH in Stücken, P_2O_5 , kondensiert und fraktioniert.

Herstellung II: Zersetzung von NH_4NO_3 , Reinigung ebenso. Ergebnisse²⁷⁾:

| Fällung | Herstellung I | Herstellung II | $1 + \lambda = 1.00789$ |
|---------|------------------------|------------------------|---------------------------------|
| 1 | 1.00724 } 726 728 } | 1.00788 } 777 766 } | $\Delta_1 = 8.9 \times 10^{-4}$ |
| 2 | 756 } 744 737 } | 726 } 713 699 } | $\Delta_2 = 4.9 \times 10^{-4}$ |
| 3 | 789 } 727 717 } | 733 } 748 763 } | $\Delta_3 = 0.7 = 10^{-4}$ |

Mit dem Mittel der Litergewichte von Lord Rayleigh, Guye und Pintza und Leduc ($L_0 = 1.9778$) liefert dies das Molekulargewicht

$$M = \frac{22.414 \times 1.9778}{1.00789} = 44.005,$$

und für Stickstoff das Atomgewicht

$$N = 14.002.$$

Stickstoffoxyd.

Das Gas wurde nur nach einer Methode erzeugt (aus nitrosor Schwefelsäure und Quecksilber) und auf physikalischem Wege gereinigt.

²⁴⁾ An. Socied. Espan. Fis. Quim. 20, 190 [1922].

²⁵⁾ III. Bericht, B. 56, A, S. VII [1923].

²⁶⁾ An. Socied. Espan. Fis. Quim. 20, 441 [1922].

²⁷⁾ Anordnung und Bezeichnungen wie im vorigen Bericht, S. V.

nach Guye und Dávila²⁸⁾, die 1908 sein L_0 bestimmten. Die Abweichung von den Gasgesetzen ergab sich:

| Füllung | $1 + \lambda$ | $1 + \lambda = 1.00112$ |
|---------|---------------|----------------------------|
| 1 | 1.00110 } 113 | $A_1 = 4.7 \times 10^{-4}$ |
| | 116 } | |
| 2 | 094 } 102 | $A_2 = 2.9 \times 10^{-4}$ |
| | 110 } | |
| 3 | 141 } 122 | $A_3 = 0.6 \times 10^{-4}$ |
| | 108 } | |

Mit $L_0 = 1.3402$ (Guye und Dávila, Gray) ergibt sich

$$M = \frac{22.414 \times 1.3402}{1.00112} = 30.006,$$

und daraus

$$N = 14.006.$$

Über die Bestimmungen am

Methyläther

hier zu berichten, erübrigt sich. Sie erweisen, daß das Gas zu leicht kondensierbar ist. Die Abweichungen von den Gasgesetzen sind zu groß, ihre Bestimmung nach der benutzten Methode nicht genau genug und wahrscheinlich auch noch durch Adsorption an den Glaswänden gefälscht.

Magnus und Schmidt²⁹⁾ haben die Methode von Gay-Lussac-Hofmann zur Dampfdichtebestimmung so verfeinert und erweitert, daß sie mit großer Genauigkeit das Litergewicht von Benzol und Chloroform bei der Temperatur des siedenden Wassers ergab, und zwar nicht nur für einen Druck, sondern (in Anlehnung an die Messungen der Kompressibilität der permanenten Gase) gleichzeitig für drei Drucke. Diese Dichten ließen sich, im Gegensatz zu älteren Beobachtungen von Ramsay und Steele³⁰⁾, in der Abhängigkeit vom Druck durch gerade Linien darstellen, daher ohne Schwierigkeit auf den idealen Gaszustand extrapolieren. Die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen gegen die geradlinige Kurve betragen beim Benzol meist unter 0.5‰, in einzelnen Fällen bis 1.2‰, beim Chloroform 0.8 bzw. 2.4‰. Bei der letzteren Substanz ist ein Präparat verdächtig, das durchweg ausnehmend hohe Werte gab. Läßt man die mit ihm ausgeführten Messungen beiseite, so erhält man

Mol.-Gew. Benzol. Gef. 78.096.

Mol.-Gew. Chloroform. Gef. 119.380.

$\text{CHCl}_3 - \frac{1}{6} \text{C}_6\text{H}_6 = 3 \text{Cl}$ ergibt sich demnach zu 106.364, das Atomgewicht des Chlors also zu 35.455 — in guter Übereinstimmung mit dem modernen Wert 35.457.

Die Verfasser meinen, es läge hier vielleicht eine Zufälligkeit vor, die Methode sei aber noch der Verfeinerung fähig und werde dann eine willkommene Bereicherung der Methodik unserer Arbeit bilden können. Dem ist grundsätzlich sicher zuzustimmen. Fraglich erscheint es aber doch wohl, ob die so viel schwierigeren Messungen Ergebnisse liefern werden, die die vermehrte Mühe lohnen.

²⁸⁾ Mém. Soc. Phys. et Hist. Nat. 35, 615 [1908].

²⁹⁾ Z. a. Ch. 120, 232 [1922].

³⁰⁾ Ph. Ch. 44, 348 [1903].

II. Nach chemisch-gravimetrischen Verfahren bestimmte Atomgewichte.

Natrium.

Moles und Clavera³¹⁾ versuchten eine Neubestimmung des At.-Gew. des Natriums durch Umwandlung des Natriumazids in Natriumnitrat auf nassem Wege. Eine Nachprüfung dieses At.-Gew. erschien ihnen notwendig, da eine gewisse Unsicherheit bezüglich des genauen Wertes dieser Konstante zu bestehen scheint. Während die modernen Bestimmungen von Richards und Wells (1905) sowie Goldbaum (1911) zu den Werten $\text{Na} = 22.997$ bzw. 22.998 führten, benutzten Richards und Hoover (1915) bei ihrer Neubestimmung der At.-Geww. von Kohlenstoff und Schwefel durch Umwandlung von Natriumcarbonat in Bromid bzw. Sulfat als Basis für die Berechnung der Resultate den niedrigeren Wert $\text{Na} = 22.995$, ohne hierfür eine Erklärung zu geben, und kommen so zu den At.-Geww. $\text{C} = 12.005$ und $\text{S} = 32.060$, die beide im Widerspruche stehen mit den zuverlässigsten Bestimmungen³²⁾.

Da das Natrium nach den Untersuchungen von Aston ein Reinelement ist mit der Masse 23.00, bezogen auf $\text{O} = 16.000$, so kann sein At.-Gew. nicht so stark von der ganzen Zahl abweichen, wie es Richards annimmt.

Moles und Clavera gingen von käuflichem Natriumazid aus, das sie durch 50–60-malige fraktionierte Krystallisation aus kalter wäßriger Lösung reinigten. Das reine Azid trockneten sie über P_2O_5 . Eine gewogene Menge desselben wurde in einem Quarz- oder Platintiegel, der in einem weiten Wägeglase stand, mit reiner Salpetersäure ($D. = 1.4$) umgesetzt und die überschüssige Säure durch Erhitzen mittels eines elektrisch geheizten Ofens in einem trocknen Luftstrom verdampft. Die Temperatur wurde auf $160\text{--}180^\circ$ gehalten. Die Säure wurde mehrere Male erneuert und jedesmal unter Durchleiten trockner Luft so lange erhitzt, bis Gewichtskonstanz erreicht war. Es wurde davon Abstand genommen, das Nitrat zu schmelzen, da auch das Azid in Pulverform gewogen werden mußte.

Alle Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und für das Vakuum korrigiert, wofür das spec. Gew. des NaN_3 unter Toluol zu 1.81 bestimmt wurde.

| Nr. | Verhältnis $\text{NaNO}_3 : \text{NaN}_3$ | | | At.-Gew. |
|-----|---|-----------------|--------------------------------|---------------|
| | NaN_3 | NaNO_3 | $\text{NaNO}_3 : \text{NaN}_3$ | |
| 1 | 0.31576 | 0.41281 | 1.30735 | 22.996 |
| 2 | 0.20814 | 0.27211 | 1.30734 | 22.999 |
| 3 | 0.47658 | 0.62307 | 1.30738 | 22.990 |
| 5 | 0.20767 | 0.27150 | 1.30733 | 23.001 |
| 6 | 0.29891 | 0.39977 | 1.30731 | 23.005 |
| 9 | 0.30490 | 0.39862 | 1.30738 | 22.990 |
| 10 | 0.23004 | 0.30074 | 1.30734 | 22.999 |
| 11 | 0.20916 | 0.27344 | 1.30732 | 23.003 |
| 12 | 0.21966 | 0.28717 | 1.30734 | 22.999 |
| 13 | 0.18391 | 0.24043 | 1.30732 | 23.003 |
| 14 | 0.24672 | 0.32256 | 1.30737 | 22.992 |
| | | | | Mittel 22.998 |

$$A = 6.5 : 10000; \quad A_1 = 2.3 : 10000; \quad A_2 = 0.8 : 10000.$$

³¹⁾ Moles und Clavera, An. Soc. Espan. 20, 550 [1922].

³²⁾ vergl. II. Bericht, B. 55, A., S. LVI und LXXVII [1922].

Als Mittel der letzten acht Bestimmungen, welche die Autoren als die zuverlässigsten betrachten, da die ersten drei dem Studium der Methode dienten, ergibt sich das At.-Gew. des Natriums für $N = 14.008$ zu $Na = 22.999$ mit einer Unsicherheit von 0.0018. Diese Bestimmung würde also zugunsten des höheren At.-Gew. für Natrium sprechen.

Quecksilber.

Eine Neubestimmung des At.-Gew. des Quecksilbers wurde von Hönigschmid, Birckenbach und Steinheil³³⁾ durch Analysen von Mercurichlorid und -bromid ausgeführt. Grundsätzlich befolgten die Autoren die schon von Easley³⁴⁾ ausgearbeitete Arbeitsweise, indem sie die reinen Mercurihalogenide mit Hydrazin in alkalischer Lösung unter Abscheidung von metallischem Quecksilber reduzierten und die erhaltene Lösung analysierten.

Sie gingen vom käuflichen Quecksilber aus, das nach den üblichen Methoden durch Behandlung mit Mercuronitrat und Salpetersäure im Apparat von Lothar Meyer und Karsten, sowie durch 3-malige Destillation im Vakuum gereinigt worden war. Es wurde durch Erhitzen im Quarzrohr in einem Strom des Halogens in das Mercurihalogenid verwandelt und ein größerer Vorrat des sublimierten Salzes gesammelt. Die für die einzelnen Analysen bestimmten Mengen wurden in dem von Hönigschmid schon wiederholt beschriebenen Quarzapparat einer neuen Sublimation unterworfen, das Sublimat in einem gewogenen Quarzröhrchen gesammelt und geschmolzen. Die so erhaltenen Mercurihalogenide waren stets durchsichtig und vollkommen farblos, ein Zeichen für ihre Reinheit, da sich Verunreinigungen, die gefärbte Halogenverbindungen geben, auch dann noch durch eine Verfärbung des Präparates zu erkennen geben, wenn ihre Menge so gering ist, daß sie das At.-Gew. des Hg nicht zu beeinflussen vermag.

Das gewogene Halogenid wurde in ammoniakalischer Lösung mit halogen-freiem Hydrazin bei Wasserbad-Temperatur in einem Rundkolben aus Jenaglas mit geeignetem Destillationsaufsatz reduziert, der ein Verstäuben der Lösung durch die Gasentwicklung verhinderte. Die Reduktion wurde so geleitet, daß sich das Quecksilber in einem großen Tropfen sammelte, von welchem die klare Lösung gefahrlos abgehoben werden konnte, so daß ein Filtrieren nicht nötig war. Der Überschuß von Hydrazin war vorher durch H_2O_2 oxydiert worden.

In der erhaltenen klaren Lösung von Ammoniumchlorid oder -bromid wurde das Halogen durch nephelometrische Titration mit der berechneten und genau aus-gewogenen Menge Silber in üblicher Weise bestimmt und das Verhältnis $HgCl_2$ bzw. $HgBr_2:2Ag$ ermittelt, das erhaltene Halogensilber jedoch nicht gewogen, da anzunehmen war, daß es gefällte Kieselsäure enthalten mußte, die bei der lang-andauernden Reduktion in alkalischer Lösung aus dem Glaskolben aufgenommen und beim nachfolgenden Ansäuern wieder ausgefällt worden war.

Alle verwendeten Reagenzien waren auf das sorgfältigste gereinigt worden, namentlich waren das Hydrazin und Ammoniak absolut halogen-frei, so daß irgend-welche Korrekturen für Halogen-Gehalt dieser Reagenzien, wie sie Easley anzu-bringen genötigt war, sich erübrigten. Alle Wägungen wurden durch Substitution mit geeichten Gewichten ausgeführt und für das Vakuum korrigiert.

³³⁾ O. Hönigschmid, L. Birckenbach und M. Steinheil, B. 56. 1212 [1923].

³⁴⁾ Easley, Am. Soc. 31, 1207 [1909], 32, 1117 [1910], 34, 137 [1912].

| Ag 107.88 | | Verhältnis HgCl ₂ : 2 Ag | | Cl 35.457 |
|-----------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------|
| Nr. | HgCl ₂ | Ag | HgCl ₂ : 2 Ag | At.-Gew. |
| 1 | 2.13713 | 1.69819 | 1.258475 | 200.61 |
| 2 | 3.85034 | 3.05962 | 1.258437 | 200.61 |
| 3 | 1.68604 | 1.33978 | 1.258445 | 200.61 |
| 4 | 4.51718 | 3.58910 | 1.258583 | 200.64 |
| 5 | 4.45234 | 3.53761 | 1.258573 | 200.64 |
| 6 | 1.75819 | 1.39716 | 1.258403 | 200.60 |
| 7 | 5.21426 | 4.14336 | 1.258462 | 200.61 |
| 8 | 3.26948 | 2.59801 | 1.258456 | 200.61 |
| 9 | 5.56053 | 4.41849 | 1.258468 | 200.61 |
| 10 | 3.40487 | 2.70561 | 1.258448 | 200.61 |
| 11 | 6.63476 | 5.27207 | 1.258473 | 200.61 |
| 12 | 5.88367 | 4.67531 | 1.258456 | 200.61 |
| | <u>48.36879</u> | <u>38.43431</u> | <u>1.258473</u> | <u>Mittel 200.61</u> |

Verhältnis $\frac{42.36879}{38.43431} = 1.258479$, woraus Hg = 200.61.

$P_1 : P_2 = 1 : 3.93$; $\Delta = 1.95 : 10000$; $\Delta_1 = 0.57 : 10000$; $\Delta_2 = 0.17 : 10000$.

| Ag 107.88 | | Verhältnis HgBr ₂ : 2 Ag | | Br 79.916 |
|-----------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------|
| Nr. | HgBr ₂ | Ag | HgBr ₂ : 2 Ag | At.-Gew. |
| 1 | 3.97757 | 2.38097 | 1.670567 | 200.61 |
| 2 | 5.05162 | 3.02390 | 1.670565 | 200.61 |
| 3 | 3.01322 | 1.80372 | 1.670559 | 200.61 |
| 4 | 4.42861 | 2.65096 | 1.670568 | 200.61 |
| 5 | 5.17631 | 3.09854 | 1.670564 | 200.61 |
| 6 | 3.93433 | 2.35515 | 1.670522 | 200.60 |
| 7 | 3.14061 | 1.87997 | 1.670564 | 200.61 |
| 8 | 6.41435 | 3.83957 | 1.670591 | 200.61 |
| | <u>35.13662</u> | <u>21.03278</u> | <u>1.670563</u> | <u>Mittel 200.61</u> |

Verhältnis $\frac{35.13662}{21.03278} = 1.670564$, woraus Hg = 200.61.

$P_1 : P_2 = 1 : 2.1$; $\Delta = 0.75 : 10000$; $\Delta_1 = 0.2 : 10000$; $\Delta_2 = 0.07 : 10000$.

Die Resultate der beiden unabhängigen Analysenserien von insgesamt 20 Einzelbestimmungen stimmen vollkommen überein, so daß sich die Autoren für berechtigt halten, den ermittelten Wert

Hg = 200.61

als das derzeit wahrscheinlichste At.-Gew. des Quecksilbers anzusehen, wenn Ag = 107.88, Cl = 35.457 und Br = 79.916 angenommen werden. Dieser Wert stimmt mit dem derzeit gültigen internationalen At.-Gew. des Quecksilbers vollkommen überein.

Quecksilber-Isotope.

Nachdem die komplexe Natur des Quecksilbers durch Aston mit Hilfe der Massenspektroskopie festgestellt worden war, erzielten Brönstedt und v. Hevesy³⁵⁾ die partielle Trennung seiner Isotopen durch ideale Destillation in hohem Vakuum. Die spez. Gewichte ihrer extremsten Fraktionen wiesen einen Unterschied von 0.49 ‰ auf, der einer Änderung des At.-Gew. von 0.1 Einheiten entspricht.

³⁵⁾ Brönstedt und v. Hevesy, Ph. Ch. 99, 189 [1921].

Zu dem gleichen Resultate gelangten Harkins und Madorsky³⁶⁾ bei Verwendung einer großen nach dem gleichen Prinzip arbeitenden Apparatur. Sie erzielten einen Unterschied der Dichten von 480 Tln. pro Million, was einer At.-Gew.-Differenz von ca. 0.1 Einheiten entspricht. Die Zunahme des At.-Gew. der schweren Fraktion beträgt 0.052 und die Abnahme für die leichtere 0.044 Einheiten, so daß sich die At.-Geww. der extremen Fraktionen zu 200.650 bzw. 200.556 ergeben, wenn das At.-Gew. des gewöhnlichen Hg zu 200.60 angenommen wird.

Während in diesen beiden Fällen die At.-Geww. der bei der idealen Destillation erhaltenen Hg-Fraktionen nur indirekt aus den spez. Gewichten erschlossen wurden, haben Hönigschmid und Birckenbach³⁷⁾ an dem Material von Brönstedt und v. Hevesy direkte At.-Gew.-Bestimmungen durch Analyse der beiden Mercurihalogenide, Chlorid und Bromid, ausgeführt. Es standen ihnen zwei Quecksilberproben zur Verfügung, mit den durch die Physikal.-techn. Reichsanstalt kontrollierten spez. Gewichten 1.00023 und 0.99974, wobei das spez. Gew des gewöhnlichen Hg = 1.00000 gesetzt ist.

Aus dem im Vakuum nochmals destillierten Metall, dessen Reinheit auch durch die Bestimmung der spez. Leitfähigkeit von der Reichsanstalt bestätigt worden war, wurden in der im vorstehenden Referat über die von denselben Forschern ausgeführten Neubestimmung des At.-Gew. des Quecksilbers beschriebenen Weise die beiden Mercurihalogenide dargestellt und die Verhältnisse HgCl₂ bzw. HgBr₂:2Ag mit Hilfe der nephelometrischen Titration ermittelt.

Leichte Fraktion, Spez. Gew. 0.999824.

| Ag 107.88 | | Verhältnis HgCl ₂ : 2 Ag | | Cl 35.457 |
|-----------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------|
| Nr. | HgCl ₂ | Ag | HgCl ₂ : 2 Ag | At.-Gew. |
| 1 | 4.29696 | 3.41502 | 1.258253 | 200.566 |
| 2 | 4.34231 | 3.45108 | 1.258246 | 200.565 |
| 3. | 3.84344 | 3.05453 | 1.258275 | 200.571 |
| | <u>12.48271</u> | <u>9.92063</u> | <u>1.258258</u> | <u>200.567</u> |

Verhältnis $\frac{12.48271}{9.92063} = 1.258258$, woraus Hg = **200.568**.

| Ag 107.88 | | Verhältnis HgBr ₂ : 2 Ag | | Br 79.916 |
|-----------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------|
| Nr. | HgBr ₂ | Ag | HgBr ₂ : 2 Ag | At.-Gew. |
| 4 | 2.98314 | 1.78600 | 1.670291 | 200.550 |
| 5 | 2.65486 | 1.58936 | 1.670396 | 200.573 |
| 6 | 3.51638 | 2.10515 | 1.670370 | 200.567 |
| 7 | 3.13551 | 1.87718 | 1.670330 | 200.558 |
| | <u>12.28989</u> | <u>7.35769</u> | <u>1.670347</u> | <u>200.562</u> |

Verhältnis $\frac{12.28989}{7.35769} = 1.670346$, woraus Hg = **200.562**.

P = 1:1.7; $\mathcal{A} = 1:10000$; $\mathcal{A}_1 = 0.4:10000$; $\mathcal{A}_2 = 0.15:10000$.

Gesamtmittel: Hg = 200.564 ± 0.006.

³⁶⁾ Harkins und Madorsky, Am. Soc. 45, 591 [1923].

³⁷⁾ Hönigschmid und Birckenbach, B. 56, 1219 [1923].

Schwere Fraktion, Spez. Gew. 1.000164.

| Ag 107.88 | | Verhältnis HgCl ₂ : 2 Ag | | Cl 35.457 |
|-----------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------|
| Nr. | HgCl ₂ | Ag | HgCl ₂ : 2 Ag | At.-Gew. |
| 8 | 4.01298 | 3.18853 | 1.258567 | 200 634 |
| 9 | 2.90295 | 2.30650 | 1.258595 | 200 640 |
| 10 | 4.34190 | 3.44981 | 1.258591 | 200 637 |
| | <u>11.25783</u> | <u>8.94484</u> | <u>1.258584</u> | <u>200,637</u> |

$$\text{Verhältnis } \frac{11.25783}{8.94484} = 1.258584, \text{ woraus Hg} = \mathbf{200.638}.$$

| Ag 107.88 | | Verhältnis HgBr ₂ : 2 Ag | | Br 79.916 |
|-----------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------|
| Nr. | HgBr ₂ | Ag | HgBr ₂ : 2 Ag | At.-Gew. |
| 11 | 5.82553 | 3.48708 | 1.670604 | 200 618 |
| 12 | 7.87234 | 4.71220 | 1.670629 | 200 623 |
| 13 | 6.73210 | 4.02945 | 1.670724 | 200 643 |
| 14 | 5.74331 | 3.43775 | 1.670660 | 200 629 |
| | <u>26.17328</u> | <u>15.66648</u> | <u>1.670654</u> | <u>200,628</u> |

$$\text{Verhältnis } \frac{26.17328}{15.66648} = 1.670655, \text{ woraus Hg} = \mathbf{200.628}.$$

$$P = 1 : 2.7; \quad \Delta = 1.2 : 10000; \quad \Delta_1 = 0.45 : 10000; \quad \Delta_2 = 0.17 : 10000.$$

$$\text{Gesamtmittel: Hg} = 200.632 \pm 0.007.$$

Aus diesen Analysen ergibt sich für die leichte Fraktion das At.-Gew. **200.564** und für die schwere **200.632**, d. h. eine Differenz von 7 Einheiten der zweiten Dezimale, genau wie sie sich aus dem spez. Gewichten berechnen läßt. Damit ist auch durch direkte At.-Gew.-Bestimmung der Beweis für die gelungene partielle Trennung der Quecksilber-Isotopen erbracht.

Quecksilber verschiedener Herkunft.

Im Zusammenhang mit den oben besprochenen Isotopenfragen sei auch noch über eine Untersuchung von Brönstedt und v. Hevesy⁸⁸⁾ berichtet, in der die beiden Forscher durch Bestimmung der Dichten die Frage entscheiden, ob Quecksilberproben verschiedener Herkunft gleiche At.-Geww. zeigen, d. h. ob das Mischungsverhältnis der Isotopen in allen Fällen das gleiche ist.

Es wurden 7 Proben von natürlichem Zinnober aus Spanien, Deutschland, Dalmatien, Nordamerika, Italien, Tunis und Ungarn, sowie je eine Probe von Calomel und Quecksilberoxychlorid aus Nordamerika und schließlich künstlicher Zinnober unbekannter Herkunft untersucht.

Nach Reduktion mit Eisen und wiederholter Destillation des Metalls im Vakuum wurde die Dichte bestimmt, wobei in keinem Falle eine größere Differenz festgestellt werden konnte, als sie durch die zulässigen Versuchsfehler gerechtfertigt erscheint, die 2—6 pro Million betragen, entsprechend einer At.-Gew.-Differenz von 0.0004—0.0012.

Bei Berücksichtigung des verschiedenen geologischen und geographischen Ursprungs der untersuchten Quecksilberproben glauben die Autoren zu dem Schlusse berechtigt zu sein, daß irdisches Quecksilber stets die gleiche Isotopen-Mischung darstellt.

⁸⁸⁾ Brönstedt und v. Hevesy, Z. a. Ch. 124, 22 [1922].

Bor.

A. Stock und E. Kuss³⁹⁾ bestimmten das At.-Gew. des Bors durch Zersetzung von sorgfältig gereinigtem und gewogenem Diboran B_2H_6 mit Wasser nach der Gleichung $B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$ und Messung des entwickelten Wasserstoffs.

Nach einer historischen Einleitung, betreffend die modernen Bestimmungen dieser Konstante, besprechen die Autoren die Darstellung des Borhydrids B_4H_{10} durch Zersetzen von Magnesiumborid mit Salzsäure und dessen Reinigung durch fraktionierte Destillation. Durch Erhitzen im Einschlußrohr auf 95° erfolgte die Zersetzung dieses Hydrids in Diboran B_2H_6 . Zur Reinigung desselben diente wiederholte fraktionierte Kondensation, die zu einem vollkommen silicium-freien Produkt führte, dessen Reinheit durch Tensionsmessung und quantitative Silicium-Bestimmung erwiesen wurde.

Zum Wägen des reinen B_2H_6 diente ein kugelförmiges Glasgefäß mit Hahn- und Quecksilberschluß, das mittels Schliffes an die Vakuumapparatur angesetzt werden konnte. Das Auswägen des Gefäßes erfolgte mit Hilfe eines gleichschweren Gegengewichtes von gleicher Form und gleichem Volum. Alle hierbei möglichen Fehlerquellen, wie Volumänderung des Gefäßes beim Evakuieren, Gewichtsschwankungen veranlaßt durch das Fetten des Hahns, wurden überprüft und nötigenfalls durch Korrekturen ausgeglichen.

Das Wägegefäß wurde an der Vakuumapparatur mit einer gemessenen Menge des Borhydrids gefüllt, das bei dieser Gelegenheit einer nochmaligen fraktionierten Destillation unterworfen und so in 6 Fraktionen zerlegt wurde, die bei den nachfolgenden Analysen vollkommen identische Werte gaben, ein Zeichen für die Einheitlichkeit des schon durch Tensionsmessung als rein erkannten Materials. Ein Mitdestillieren von Quecksilber beim Einfüllen des Borhydrids wurde durch Einschalten eines auf -80° gekühlten U-Rohres zwischen Wägegefäß und Vakuumapparatur verhindert.

Das unter Beobachtung aller gebotenen Vorsichtsmaßregeln gewogene Hydrid wurde wieder mit Hilfe der Vakuumapparatur in das Zersetzungsgefäß übergeführt, das einen Fassungsraum von ca. 600 ccm besaß und mit 5–10 ccm entlüfteten Wassers beschickt war. Dieses wurde vor Einführung des Hydrids durch starke Unterkühlung gefroren. Nach der Beschickung wurde das Zersetzungsgefäß zugeschmolzen und 12 Stdn. auf $80-90^\circ$ im Ölbad erhitzt. Der entwickelte Wasserstoff wurde mit Hilfe einer selbsttätigen Töpler-Luftpumpe abgepumpt und über Quecksilber in einem geeigneten Meßgefäß auf etwa 0.05 ccm genau gemessen, wobei Temperatur und Barometerstand entsprechende Berücksichtigung fanden.

Zu jeder Bestimmung wurden etwa 110 mg B_2H_6 verwendet und bis auf $1/100$ mg genau gewogen. Die abzumessende Wasserstoffmenge betrug etwa 500 ccm. Aus dem gemessenen Volumen des Wasserstoffs wurde sein Gewicht berechnet, wobei sein Litergewicht zu 0.089873 und sein At.-Gew. zu 1.0077 angenommen wurde.

| Nr. | B_2H_6 mg | H_2 entwickelt mg | H_2 in B_2H_6 mg | B in B_2H_6 mg | At.-Gew. |
|-----|----------------|------------------------|-------------------------|---------------------|----------|
| 1 | 109.510 | 47.865 | 23.934 | 85.577 | 10.810 |
| 2 | 105.465 | 46.116 | 23.058 | 82.407 | 10.804 |
| 3 | 112.181 | 49.054 | 24.527 | 87.654 | 10.803 |
| 4 | 104.359 | 45.642 | 22.820 | 81.539 | 10.802 |
| 5 | 108.708 | 47.514 | 23.757 | 84.951 | 10.810 |
| 6 | 110.924 | 48.505 | 24.253 | 86.672 | 10.804 |

Mittel 10.806

$P : P_1 = 1 : 1$; $d = 5 : 10000$; $d_1 = 3.6 : 10000$; $d_2 = 1.5 : 10000$.

³⁹⁾ A. Stock und E. Kuss, Z. a. Ch. 128, 49 [1923]; B. 56, 314 [1923].

Aus diesen sechs Bestimmungen ergibt sich für das At.-Gew. des Bors der Wert **10.806**, der nur um weniges niedriger ist als der im Vorjahre auf Grund der Bestimmungen von Baxter und Scott sowie von Hönigschmid und Birckenbach in die Tabelle aufgenommene 10.82. Zu einer Änderung derselben liegt vorläufig kein Grund vor.

Hönigschmid und Birckenbach veröffentlichten im Berichtsjahre ihre schon 1922 in den spanischen Annalen erschienenen Analysen des BCl_3 , nunmehr auch in deutscher Sprache⁴⁰⁾. Die Besprechung dieser Untersuchung erfolgte schon im vorjährigen Bericht.

Baxter und Scott⁴⁰⁾ veröffentlichten ausführlich ihre Analysen von Bortrichlorid und -tribromid, als deren vorläufiges Resultat schon 1921 der At.-Gew.-Wert $B = 10.83 \pm 0.01$ mitgeteilt worden war.

In der Einleitung unterziehen sie die seinerzeit hoch eingeschätzte Untersuchung von van Haagen und Smith, die zu dem international angenommenen Wert 10.900 führte, einer Kritik und heben hervor, daß diese Autoren keinen Beweis dafür erbracht haben, daß ihr Borax vollkommen definiert war und nicht Spuren von stärker saurem Salz eingeschlossen habe, wodurch eine Erhöhung des Atomgewichtes bewirkt würde.

Die für die vorliegende Untersuchung benötigten Halogenide wurden durch Synthese aus den Elementen gewonnen, wofür das Bor nach der Methode von Moissan durch Reduktion von Bortrioxyd durch Magnesium dargestellt worden war. Bei der Darstellung des Borbromids wurde mit Bromdampf gesättigtes Helium über das Bor geleitet, da Stickstoff, der für gewöhnlich als inertes Gas für diesen Zweck verwendet wird, mit Bor reagiert.

Die größte Sorgfalt wurde auf die Reinigung der Roh-Halogenide verwendet, wobei es sich um die Entfernung der möglichen Nebenprodukte der Synthese bzw. um Hydrolysenprodukte der Borhalogenide handelte, als welche überschüssiges Halogen, Halogenwasserstoff und die Halogenide von Silicium bzw. Kohlenstoff in Betracht kamen. Überschüssiges Halogen wurde durch Schütteln mit Quecksilber beseitigt und die übrigen Verunreinigungen durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum in einem ganz aus Glas bestehenden Apparate, in welchem Hempel'sche Destillationskolonnen zur Verwendung kamen, die sich bei dieser und anderen ähnlichen Untersuchungen in Baxters Laboratorium auf das beste bewährten und eine rasche und zuverlässige Fraktionierung des Rohproduktes gestatteten. Infolge der großen Unterschiede in den Siedepunkten der Borhalogenide und der möglichen Verunreinigungen gelingt die Abtrennung der leichtest flüchtigen Anteile, welche die Halogenwasserstoffe, und der schwerer flüchtigen, welche die Halogenide von Silicium und Kohlenstoff enthalten. Die reinen Fraktionen der beiden Borhalogenide wurden in kleinen Glaskugeln kondensiert und diese abgeschmolzen. Für die Analysen wurden nur jene Fraktionen verwendet, die sicher silicium-frei waren, was dadurch erwiesen werden konnte, daß vorhergehende, weniger reine Fraktionen keine Spur von Kieselsäure als Produkt der Hydrolyse hinterließen.

Die Kugeln mit dem Borhalogenid wurden in Luft und zur Bestimmung des Auftriebs auch unter Wasser gewogen und dann in einem starkwandigen Kolben mit genau eingeschliffenem Stopfen unter verd. Ammoniak zerbrochen. Diese Operation bereitete bei der Verarbeitung des Chlorids keinerlei Schwierigkeiten, während die Zersetzung des Bromids oft mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgte, so daß einige der starkwandigen Kolben zersprengt wurden.

⁴⁰⁾ O. Hönigschmid und L. Birckenbach, B. 56, 1467 [1923].

^{40a)} G. P. Baxter und A. F. Scott, Proc. Am. Acad. 59, 21 [1923]; vergl. Science, N. S. 54, 524 [1921].

Die erhaltenen Scherben der Glaskugeln wurden auf einem Papierfilter gesammelt, sehr gut ausgewaschen, mit dem Filter in einem gewogenen Platintiegel getrocknet und das Filter schließlich vorsichtig verascht. Durch Blindversuche mit gewogenen leeren Glaskugeln, die in einer Lösung der Borhalogenide zerbrochen wurden, ließ sich die Brauchbarkeit dieser Methode erweisen.

In der filtrierten Lösung der Borhalogenide wurde nephelometrisch das Verhältnis BCl_3 bzw. $\text{BBr}_3:3\text{Ag}$ bestimmt und in einzelnen Analysen auch das gefällte Halogensilber gewogen, wodurch gleichzeitig auch das Verhältnis BCl_3 bzw. $\text{BBr}_3:3\text{AgCl}$ ermittelt wurde. Die Ausführung dieser Bestimmungen erfolgte nach der üblichen Harvard-Methode.

Verhältnis $\text{BCl}_3:3\text{Ag}:3\text{AgCl}$.

Serie I. Probe I.

| Nr. | Frakt. | BCl_3 | Ag | $\text{BCl}_3:3\text{Ag}$ | At.-Gew. | AgCl | $\text{BCl}_3:3\text{AgCl}$ | At.-Gew. |
|-----|--------|----------------|----------|---------------------------|----------|------|-----------------------------|----------|
| 1 | 6 | 4.84825 | 13.39060 | 0.363063 | 10.804 | | | |
| 2 | 4 | 3.80944 | 10.51949 | 0.362132 | 10.826 | | | |
| 3 | 8 | 5.67738 | 15.68073 | 0.362060 | 10.803 | | | |
| 4 | 5 | 5.28752 | 14.60378 | 0.362065 | 10.805 | | | |
| 5 | 7 | 2.86895 | 7.92365 | 0.362074 | 10.808 | | | |
| | | | | Mittel | 0.362079 | | | 10.809 |

Serie II. Probe II.

| | | | | | | | | |
|----|----|---------|----------|----------|----------|----------|----------|--------|
| 1 | 25 | 6.63574 | 18.32385 | 0.362136 | 10.828 | | | |
| 2 | 1 | 6.36923 | 17.58466 | 0.362204 | 10.850 | | | |
| 3 | 24 | 6.37226 | 17.59666 | 0.362129 | 10.825 | | | |
| 4 | 2 | 5.87852 | 16.23129 | 0.362172 | 10.839 | | | |
| 5 | 3 | 3.73634 | 10.31798 | 0.362119 | 10.822 | | | |
| 6 | 21 | 3.95311 | 10.91751 | 0.362089 | 10.812 | 11.50552 | 0.272525 | 10.816 |
| 7 | 4 | 3.53556 | 9.76236 | 0.362162 | 10.836 | 12.97045 | 0.272586 | 10.842 |
| 8 | 5 | 3.55078 | 9.80556 | 0.362119 | 10.822 | 13.02621 | 0.272587 | 10.842 |
| 9 | 19 | 3.45120 | 9.53188 | 0.362069 | 10.806 | 12.66480 | 0.272503 | 10.806 |
| 10 | 7 | 3.59682 | 9.93339 | 0.362094 | 10.814 | 13.19789 | 0.272530 | 10.818 |
| 11 | 9 | 4.33672 | 11.97678 | 0.362094 | 10.814 | | | |
| 12 | 16 | 3.07091 | 8.48131 | 0.362080 | 10.810 | 11.26819 | 0.272529 | 10.817 |
| 13 | 11 | 3.70594 | 10.23547 | 0.362068 | 10.806 | | | |
| 14 | 14 | 3.17865 | 8.77862 | 0.362090 | 10.813 | 11.66282 | 0.272546 | 10.825 |
| 15 | 6 | 4.35457 | 12.02629 | 0.362088 | 10.912 | | | |
| 16 | 18 | 4.10982 | 11.35029 | 0.362089 | 10.812 | | | |
| 17 | 12 | 3.62520 | 10.01172 | 0.362096 | 10.815 | | | |
| | | | | Mittel | 0.362112 | | | 10.820 |

Verhältnis $\text{BBr}_3:3\text{Ag}:3\text{AgBr}$.

| Nr. | Frakt. | BBr_3 | Ag | $\text{BBr}_3:3\text{Ag}$ | At.-Gew. | |
|-----|--------|----------------|----------|---------------------------|----------|--------|
| 1 | 24 | 11.94682 | 15.42731 | (0.774394) | (10.877) | |
| 2 | 22 | 16.70949 | 21.58273 | 0.774207 | 10.816 | |
| 3 | 18 | 10.62202 | 13.71957 | 0.774224 | 10.822 | |
| 4 | 20 | 5.72663 | 7.39671 | 0.774213 | 10.818 | |
| 5 | 4 | 8.72710 | 11.27173 | 0.774247 | 10.829 | |
| 6 | 3 | 8.01796 | 10.35513 | 0.774298 | 10.846 | |
| 7 | 5 | 7.99444 | 10.32583 | 0.774218 | 10.820 | |
| 8 | 6 | 7.05884 | 9.11662 | 0.774283 | 10.841 | |
| 9 | 15 | 10.56234 | 13.64271 | 0.774211 | 10.818 | |
| 10 | 14 | 7.92601 | 10.23726 | 0.774232 | 10.824 | |
| 11 | 13 | 9.11150 | 11.76933 | 0.774173 | 10.805 | |
| 12 | 8 | 10.45731 | 13.50655 | 0.774240 | 10.827 | |
| 13 | 9 | 9.20250 | 11.88559 | 0.774257 | 10.833 | |
| 14 | 10 | 8.85374 | 11.43655 | 0.774162 | 10.802 | |
| 15 | 11 | 4.75503 | 6.14211 | 0.774169 | 10.804 | |
| | | | | Mittel | 0.774224 | 10.822 |

| Verhältnis B Br ₃ : 3 Ag Br. | | | | | |
|---|--------|------------------|----------|---------------------------|----------|
| Nr. | Frakt. | BBr ₃ | AgBr | BBr ₃ : 3 AgBr | At.-Gew. |
| 1 | 10 | 8.85374 | 19.90883 | 0.444714 | 10.799 |
| 2 | 8 | 10.45731 | 23.51219 | 0.444761 | 10.825 |
| | | | | Mittel 0.444738 | 10.812 |

Als Gesamtmittel aller Analysen ergibt sich das At.-Gew. des Bors zu
B = 10.82

in vollkommener Übereinstimmung mit dem von Hönigschmid und Birckenbach durch Analyse des Chlorids gefundenen Wert, der im Vorjahr in die Tabelle aufgenommen wurde.

Ordnet man die Resultate in der Reihenfolge abnehmender Flüchtigkeit der einzelnen Fraktionen, so ist kein »Gang« der Resultate zu erkennen, was für die Einheitlichkeit des Analysenmaterials spricht.

Die Autoren erörtern auch die Möglichkeit einer partiellen Trennung der Isotopen des Bors bzw. der Halogene durch die fraktionierte Destillation der Borhalogenide und kommen zu dem Schluß, daß sich aus den Ergebnissen ihrer Analysen keine Andeutung für eine solche Trennung ergibt.

Bor verschiedener Herkunft.

Nach Aston besteht das Element Bor aus zwei Isotopen mit den At.-Gew. 10 und 11. A. D. Monro⁴¹⁾ prüfte die Frage, ob das aus dem »praktischen« At.-Gew. des Bors sich ergebende Isotopen-Verhältnis im Bor verschiedenen Ursprungs stets das gleiche sei. Es wurde Borsäure aus einer heißen Quelle in Neu-Seeland, den Hanmer-Hot-Springs mit 47.46 g Na₂B₄O₆ pro Liter, verglichen mit dem Bor aus europäischem Borax von E. Merck. Die Isolierung der Borsäure aus dem Wasser erfolgte durch Fällung als Silberborat und dessen Zersetzung mit Salzsäure. Die aus der Lösung gewonnene und mehrfach umkrystallisierte Borsäure wurde durch Schmelzen mit einer nicht ausreichenden Menge Soda in Tetraborat übergeführt und dieses durch Krystallisation gereinigt. Der Vergleich wurde durch Titration der geschmolzenen Tetraborate mit HCl unter Anwendung von Methylorange als Indicator durchgeführt. Hierbei wurden alle Vorsichtsmaßregeln in bezug auf Reinheit des Wassers und der Salzsäure beobachtet, die bei exakten At.-Gew.-Bestimmungen geboten sind. Die Ergebnisse der je sechs angeführten Bestimmungen werden in Normalitäten, bezogen auf die verbrauchte Salzsäure, angegeben. Hierbei ergibt sich als Mittel für europäisches Borat 10279.7 + 2.5 × 10⁻⁵, für das neu-seeländische 10279.7 ± 2.0 × 10⁻⁵, also der gleiche Wert. Daraus folgt, daß das praktische At.-Gew. in beiden Proben dasselbe ist und dementsprechend auch das Isotopen-Verhältnis.

Gallium.

Richards und Craig⁴²⁾ haben ihre schon 1919 mit Sameshima⁴³⁾ begonnene Bestimmung des At.-Gew. des Galliums durch Analyse des GaCl₃ zu Ende geführt und berichten ausführlich über die befolgte Arbeitsweise und die erhaltenen Ergebnisse.

Das Gallium wurde aus Retortenrückständen von der Zink-Destillation gewonnen, die hauptsächlich aus Blei bestanden und nur 0.1% Ga enthielten. Nach Ent-

⁴¹⁾ A. D. Monro, Soc. 121, 986 [1922].

⁴²⁾ T. W. Richards und M. Craig, Am. Soc. 45, 1155 [1923].

⁴³⁾ T. W. Richards, M. Craig und Sameshima, Am. Soc. 41, 131 [1919].

ferung des Bleis durch Fällung als Sulfat und Sulfid wurde mit NH_3 ein Roh-Galliumhydroxyd ausgefällt, das noch reichlich Zn und In enthielt. Diese wurden aus ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ elektrolytisch ausgeschieden, wobei sich ein schon sehr reines basisches Gallium-Ammoniumsulfat feinkristallin abschied, das in Kalilauge gelöst und zur Abscheidung des Metalls elektrolysiert wurde. Die letzten Spuren von Zn und In, die dem so gereinigten Ga-Metall hartnäckig anhaften, wurden sowohl durch fraktionierte Krystallisation des geschmolzenen Metalls, wie durch Erhitzen im Vakuum bis auf 850° entfernt, bei welcher Temperatur wohl die Verunreinigungen, nicht aber das Gallium selbst flüchtig ist.

Aus diesem so gereinigten Metall wurde durch Einwirkung von Chlorgas in einer ganz aus Glas bestehenden Apparatur das Chlorid dargestellt und durch wiederholte fraktionierte Destillation zunächst im Chlor-, dann im Stickstoff-Strom und schließlich im Vakuum gereinigt. Die 3-mal wiederholte Destillation im Chlor-Strom erschien notwendig, um die vollständige Umwandlung etwa gebildeten Dichlorids in Tetrachlorid zu verbürgen. Das gelöst gebliebene überschüssige Chlor wurde durch wiederholtes Schmelzen und Erstarrenlassen im langsamen Stickstoff-Strom ausgetrieben. Schließlich wurde das rein weiße Chlorid im Vakuum in kleine, mit zwei Ansatzröhrchen versehene Glaskugeln destilliert und diese zugeschmolzen.

Die Glaskugeln mit dem Chlorid wurden sowohl in Luft wie auch zur Bestimmung des Auftriebes unter Wasser gewogen. Um bei jeder Auflösung des Chlorids eine zu heftige Reaktion zu verhüten, wurde das Lösungswasser in einem starkwandigen, mit gut eingeschliffenem Stopfen versehenen Kolben durch Abkühlung mit einer Kältemischung gefroren, die Kugeln auf das Eis gelegt, durch Schütteln die angeritzten Ansatzröhrchen abgebrochen und dann erst das Eis langsam zum Schmelzen gebracht. Die Zersetzung ging unter diesen Versuchsbedingungen so langsam vor sich, daß dabei keine Nebelbildung zu beobachten war, alle Verluste an HCl also vermieden wurden. Die Glasscherben wurden auf einem Pt-Neubauer-Tiegel gesammelt und darin gewogen. Die filtrierte Lösung wurde mit genau ausgewogenem Silber gefällt und in üblicher Weise mit Hilfe des Nephelometers das Verhältnis $\text{GaCl}_3 : 3\text{Ag}$ ermittelt. Die Wägungen, durch Substitution mit Gegengewichte ausgeführt, wurden auf das Vakuum reduziert.

Die sechs 1919 veröffentlichten Analysen sind als Vorversuche anzusehen. Die endgültigen vier Analysen, mit reinstem Material und unter Benutzung aller gesammelten Erfahrungen ausgeführt, ergaben die folgenden Resultate:

| Nr. | GaCl_3 | Ag | $\text{GaCl}_3 : 3\text{Ag}$ | At.-Gew. |
|-----|-----------------|---------|------------------------------|----------|
| 1 | 3.40649 | 6.26079 | 0.544099 | 69.718 |
| 2 | 4.56208 | 8.38446 | 0.544111 | 69.722 |
| 3 | 2.55769 | 4.70108 | 0.544064 | 69.707 |
| 7 | 3.27022 | 6.02688 | 0.544099 | 69.718 |

Mittel 69.716

Der Mittelwert dieser Bestimmungen

Ga 69.72

ist als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Galliums anzusehen und wird deshalb in die Tabelle aufgenommen.

Lanthan.

Eine Neubestimmung dieses At.-Gew. haben Hopkins und Driggs⁴⁴⁾ durch Bestimmung des Verhältnisses $\text{LaCl}_3 : 3\text{Ag}$ ausgeführt. Die Reinigung des Materials⁴⁵⁾ erfolgte durch fraktionierte Krystallisation der Ammonium-

⁴⁴⁾ S. Hopkins und F. H. Driggs, Am. Soc. 44, 1927 [1922].

⁴⁵⁾ von Ce befreit nach Hopkins und Kremers, Bur. Standards Sci. Pap.

Doppelnitrate der nur La und Pr enthaltenden seltenen Erden, die so lange fortgesetzt wurde, bis die ersten 20 Fraktionen auch nicht die leiseste Spur des Absorptionsspektrums des Praseodyms zeigten. Aus dem Doppelnitrat wurde zwecks weiterer Reinigung 4-mal abwechselnd Oxalat und Hydroxyd gefällt und das schließlich erhaltene Oxyd spektroskopisch auf Reinheit geprüft, wobei keine einem fremden Element angehörenden Linien festgestellt werden konnten.

Zur Darstellung des wasserfreien Chlorids dienten zwei Methoden. Nach der ersten wurde die salzsaure Lösung des Oxyds in einem Reaktionskolben aus Quarz unter Durchleiten eines Gemisches von Luft und HCl bis zur beginnenden Krystallisation eingengt, dann der Luftstrom abgestellt und nun HCl eingeleitet, wobei die Temperatur mittels eines elektrischen Ofens unter 85° gehalten wurde, bis die ersten 5 Mol. Krystallwasser ausgetrieben waren. Dann wurde die Temperatur allmählich bis 125° gesteigert. Sobald das letzte Molekül Wasser abgegeben war, wurde die Temperatur auf 350° gebracht und dabei 1 Stde. erhalten, worauf das Salz mittels eines Bunsen-Brenners rasch geschmolzen wurde.

Nach der zweiten Methode wurde für die letzten 5 Bestimmungen die Lösung auf ein kleines Volumen verdampft, das Salz durch Sättigen der Lösung mit HCl abgeschieden, die abfiltrierten wasserhaltigen Krystalle getrocknet, im Achatmörser zerstoßen und im Exsiccator über geschmolzenem KOH aufbewahrt. Für jede Bestimmung wurde ein Teil des Salzes in dem Reaktionskolben in der vorbeschriebenen Weise vollständig entwässert und geschmolzen.

Nach dem Schmelzen des Chlorids wurde der Kolben mit trockner Luft gefüllt, die Gascin- und -ableitungsröhren mit Kappen verschlossen und der ganze Apparat gewogen. Das Chlorid wurde in reinstem Wasser gelöst, und in dieser Lösung in üblicher Weise mit gewogenem Silber unter Benutzung des Nephelometers das Verhältnis $\text{LaCl}_3 : 3\text{Ag}$ bestimmt. Alle verwendeten Reagenzien, wie auch das Silber, waren nach den üblichen Methoden gereinigt worden. Die Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und auf das Vakuum reduziert.

| Nr. | LaCl_3 | Ag | $\text{LaCl}_3 : 3\text{Ag}$ | At.-Gew. |
|-----|-----------------|---------|------------------------------|---------------|
| 1 | 0.60680 | 0.80078 | 0.75776 | 138.87 |
| 2 | 0.73504 | 0.96987 | 0.75787 | 138.91 |
| 3 | 1.02450 | 1.35189 | 0.75794 | 138.89 |
| 4 | 0.92965 | 1.22654 | 0.75794 | 138.93 |
| 5 | 1.84436 | 2.43317 | 0.75807 | 138.97 |
| 6 | 0.72863 | 0.96164 | 0.75769 | 138.85 |
| 7 | 0.59234 | 0.78180 | 0.75766 | 138.84 |
| 8 | 0.98017 | 1.29330 | 0.75788 | 138.91 |
| 9 | 1.02852 | 1.35729 | 0.75778 | 138.88 |
| 10 | 0.85193 | 1.12428 | 0.75775 | 138.87 |
| | | | | Mittel 138.89 |

Das Mittel der zehn Bestimmungen $\text{La} = 138.89$ steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Baxter, Tani und Chapin⁴⁶⁾ bestimmten Wert 138.91. Der Mittelwert dieser beiden mit modernen Mitteln ausgeführten Bestimmungen

$\text{La} = 138.9$

wird in die Tabelle aufgenommen an Stelle des bisherigen höheren 139.0.

⁴⁶⁾ Baxter, Tani und Chapin, vergl. III. Bericht, B. 56, A., S. XX [1923].

Silicium.

Baxter, Weatherill und Scripture⁴⁷⁾ berichten ausführlich über die von ihnen ausgeführte Revision des At.-Gew. des Siliciums durch Analyse des SiCl_4 und SiBr_4 , deren vorläufige Ergebnisse sie schon 1920⁴⁸⁾ mitgeteilt haben.

Das Siliciumchlorid wurde teils durch Einwirkung von Chlor auf technisches Silicium dargestellt, teils als farbloses Handelsprodukt bezogen. In beiden Fällen wurde es zwecks Entfernung der möglichen Verunreinigungen, wie überschüssigen Chlors, niedrigerer Chloride des Siliciums und Hydrolysenprodukten des Tetrachlorids, sowie TiCl_4 und CCl_4 , einer mehrmaligen fraktionierten Destillation im Hochvakuum unter Benutzung von Hempelschen Destillationsaufsätzen unterworfen. Proben verschiedener Fraktionen wurden in Glaskugeln eingeschmolzen und analysiert.

Die Zersetzung des analysenreinen Chlorids wurde durch überschüssige Natronlauge bewirkt, welche durch wiederholte Krystallisation von Natriumhydroxyd bis zur Halogenfreiheit gereinigt worden war. Die gewogene Glaskugel mit dem Chlorid wurde in üblicher Weise im verschlossenen starkwandigen Glaskolben unter der Natronlauge zerbrochen und der Kolben erst nach mehrstündigem Stehen geöffnet, nachdem die Lösung vollkommen klar geworden war. Einige wenige Versuche, bei welchen durch Hydrolyse gebildete Kieselsäure auch nach langem Stehen nicht verschwand, wurden als unbrauchbar verworfen, d. h. die Analyse nicht weiter geführt. Zur Bestimmung des Gewichtes der leeren Glaskugel wurden die Glasscherben auf einem Papierfilter gesammelt, dieses gut gewaschen, in einem Pt-Tiegel bei möglichst niedriger Temperatur verascht und der Tiegel mit Filterasche und Scherben gewogen. Bei Blindversuchen zeigte es sich, daß das Natriumsilicat vom Filtrierpapier so hartnäckig adsorbiert wird, daß es sich nicht vollständig auswaschen läßt, da das Gewicht der Filterasche stets eine Zunahme von ca. 0.2 mg zeigte. Es wurde deshalb bei jenen Analysen, bei welchen diese Arbeitsweise befolgt worden war, eine negative Korrektur von 0.2 mg am Gewicht der Glasscherben angebracht. Bei weiteren Blindversuchen zeigte es sich, daß beim nachträglichen Waschen des Papierfilters, durch welches die alkalische Natriumsilicat-Lösung filtriert worden war, mit verd. Salpetersäure ein geringeres Aschengewicht erhalten wurde, als zu erwarten war, da offenbar durch die Säure anorganische Bestandteile des Filters gelöst wurden. In allen Analysen, bei denen die Glasscherben mit Säure gewaschen wurden, wurde nach Subtraktion des Aschengewichtes eine positive Korrektur von 0.07 resp. 0.03 mg, je nach der benutzten Filtersorte angebracht. Baxter bevorzugt immer diese etwas umständliche Methode der Wägung der Glasscherben nach Filtration durch ein Papierfilter, während andere Forscher hierzu die Pt-Neubauer-Tiegel erfolgreich benutzen.

Die weitere Analyse der filtrierten Chlorid-Lösung erfolgte in üblicher Weise durch Bestimmung des Verhältnisses $\text{SiCl}_4:4\text{Ag}$ mit Hilfe des Nephelometers.

Das Siliciumbromid wurde durch Erhitzen von Silicium in einem mit Brom beladenen Stickstoff-Strom dargestellt, durch Schütteln mit Hg im Vakuum von überschüssigem Brom befreit und einer ähnlichen fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen wie das Chlorid. Die Analyse des Bromids erfolgte in gleicher Weise, wie beim Chlorid beschrieben. Alle benutzten Reagenzien waren nach den bewährten Methoden der Harvard-Schule auf das sorgfältigste gereinigt. Die Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und für das Vakuum korrigiert. Zur Bestimmung des Auftriebs wurden die Kugeln sowohl in Luft wie unter Wasser gewogen.

Es wurden vier Proben von Chlorid analysiert, die sich hauptsächlich durch die Darstellungsmethode und die Ausdehnung der Fraktionierung unterschieden.

47) G. P. Baxter, Ph. P. Weatherill und E. W. Scripture, Proc. Am. Acad. 58, 245 [1923].

48) Baxter, Weatherill und Holmes, Am. Soc. 42, 1194 [1920]; vergl. II. Bericht, B. 55, A., S. LVII [1922].

Verhältnis $\text{SiCl}_4 : 4 \text{Ag}$.

Serie I. Probe I.

| Nr. | Fraktion | SiCl_4 | Ag | $\text{SiCl}_4 : 4 \text{Ag}$ | At.-Gew. |
|-----|----------|-----------------|----------|-------------------------------|----------|
| 1 | 12 | 10.43530 | 26.49523 | 0.393856 | 28.129 |
| 2 | 3 | 5.97853 | 15.18304 | 0.393764 | 28.089 |
| 3 | 9 | 8.79053 | 22.32131 | 0.393818 | 28.112 |
| 4 | 6 | 6.83524 | 17.35617 | 0.393822 | 28.114 |
| | | | | Mittel 0.393815 | 28.111 |

Serie II. Probe II.

| | | | | | |
|---|----|---------|----------|--------------------------------|----------|
| 5 | 7 | 5.68295 | 14.43153 | 0.393787 | 28.099 |
| 6 | 13 | 5.01510 | 12.73571 | 0.393783 | 28.097 |
| 7 | 1 | 3.73771 | 9.49172 | 0.393786 | 28.099 |
| 8 | 20 | 7.58979 | 19.26875 | (0.393891) | (28.144) |
| | | | | Mittel ohne Analyse 8 0.393787 | 28.099 |

Serie III. Probe III.

| | | | | | |
|----|----|---------|----------|---------------------------------|----------|
| 9 | 1 | 2.97268 | 7.54940 | 0.393764 | 28.089 |
| 10 | 21 | 2.49266 | 6.32800 | (0.393910) | (28.152) |
| 11 | 13 | 4.38690 | 11.14090 | 0.393765 | 28.090 |
| 12 | 16 | 4.23780 | 10.76595 | 0.393630 | 28.031 |
| | | | | Mittel ohne Analyse 10 0.393711 | 28.070 |

Serie IV. Probe IV.

| | | | | | |
|----|----|---------|----------|-----------------|--------|
| 13 | 1 | 6.32161 | 16.05604 | 0.393722 | 28.071 |
| 14 | 10 | 2.50810 | 6.37059 | 0.393700 | 28.061 |
| 15 | 4 | 6.30110 | 16.00456 | 0.393707 | 28.064 |
| 16 | 8 | 7.02208 | 17.83531 | 0.393717 | 28.069 |
| 17 | 11 | 4.14551 | 10.52942 | 0.393707 | 28.065 |
| 18 | 12 | 6.43140 | 16.33552 | 0.393707 | 28.064 |
| 19 | 14 | 6.17527 | 15.68425 | 0.393724 | 28.072 |
| 20 | 6 | 6.56940 | 16.68571 | 0.393714 | 28.068 |
| | | | | Mittel 0.393712 | 28.067 |

Verhältnis $\text{SiBr}_4 : 4 \text{Ag}$.

Serie V

| Nr. | Fraktion | SiBr_4 | Ag | $\text{SiBr}_4 : 4 \text{Ag}$ | At.-Gew. |
|-----|----------|-----------------|----------|---------------------------------|----------|
| 21 | 1 | 6.29408 | 7.81075 | 0.805823 | 28.064 |
| 22 | 8 | 7.08409 | 8.79042 | (0.805888) | (28.093) |
| 23 | 2 | 8.75434 | 10.86387 | 0.805821 | 28.064 |
| 24 | 4 | 6.09639 | 7.56566 | 0.805797 | 28.054 |
| 25 | 5 | 5.89649 | 7.31754 | 0.805802 | 28.056 |
| 26 | 3 | 5.32962 | 6.61398 | 0.805811 | 28.060 |
| 27 | 7 | 5.87675 | 7.29313 | 0.805792 | 28.052 |
| 28 | 6 | 4.16665 | 5.17067 | 0.805824 | 28.065 |
| | | | | Mittel ohne Analyse 22 0.805810 | 28.059 |

Der besseren Übersicht wegen sind in der folgenden Tabelle die Resultate der Analysen in der Reihenfolge abnehmender Flüchtigkeit der einzelnen Fraktionen von Chlorid und Bromid zusammengestellt.

| SiCl_4 I. | | SiCl_4 II. | | SiCl_4 III. | |
|--------------------|----------|---------------------|----------|----------------------|----------|
| Fraktion | At.-Gew. | Fraktion | At.-Gew. | Fraktion | At.-Gew. |
| 3 | 28.089 | 1 | 28.099 | 1 | 28.089 |
| 6 | 28.114 | 7 | 28.099 | 13 | 28.090 |
| 9 | 28.112 | 13 | 28.097 | 16 | 28.031 |
| 12 | 28.129 | 20 | 28.144 | 21 | 28.152 |

| SiCl ₄ IV. | | SiBr ₄ | |
|-----------------------|----------|-------------------|----------|
| Fraktion | At.-Gew. | Fraktion | At.-Gew. |
| 1 | 28.071 | 1 | 28.064 |
| 4 | 28.064 | 2 | 28.064 |
| 6 | 28.068 | 3 | 28.062 |
| 8 | 28.067 | 4 | 28.054 |
| 10 | 28.063 | 5 | 28.056 |
| 11 | 28.064 | 6 | 28.068 |
| 12 | 28.065 | 7 | 28.054 |
| 14 | 28.071 | 8 | 28.093 |

In den ersten drei Serien zeigen die am wenigsten flüchtigen Fraktionen die höchsten Atomgewichte, offenbar weil sie die weniger flüchtigen Siliciumchloride (z. B. Si₂Cl₆) enthielten. Die Probe IV, bei deren Reinigung die Destillation infolge der Benutzung der Destillationstürme viel wirksamer war, erscheint als die einheitlichste in ihrer Zusammensetzung, da die extremsten Fraktionen 1 und 14 keinen Unterschied im At.-Gew. zeigen. Die Resultate der Analysen dieser Probe verdienen daher auch das meiste Vertrauen.

Ähnliche Einheitlichkeit zeigte auch das analysierte SiBr₄, das in gleicher Weise wie die Probe IV des SiCl₄ fraktioniert worden war, und die Resultate dieser beiden Serien geben auch nahezu identische Werte für das gesuchte At.-Gew., nämlich **Si 28.063**.

Bisher wurden von Aston mit Hilfe der Massenspektroskopie mit Sicherheit nur zwei Isotope des Siliciums mit den At.-Gew. 28 und 29 festgestellt. Unter Voraussetzung der Richtigkeit dieses Befundes ergibt sich das Verhältnis der beiden Isotope 11:1.

Der Wert

Si 28.06

stellt derzeit das wahrscheinlichste Atomgewicht des Siliciums dar und wird in die Tabelle an Stelle des bisher gültigen Si 28.3 aufgenommen.

Titan.

Baxter und Fertig⁴⁹ berichten über vorläufige Resultate, die sie bei der Revision des At.-Gew. des Titans durch Analyse von TiCl₄ erhalten haben.

Sie gingen von käuflichem TiCl₄ aus, das, obwohl rektifiziert, offenbar noch unrein war, da es trübe und braun gefärbt erschien. Dasselbe wurde zwecks Reinigung im absoluten Vakuum in einem ganz aus Glas bestehenden Apparat einer 20-maligen fraktionierten Destillation unterworfen, wobei jedesmal je zwei Proben der leichtest und der schwerst siedenden Fraktion in kleinen Glaskugeln eingeschmolzen wurden, während die Haupt- d. h. die Mittelfraktion für die weitere Fraktionierung unter Benutzung eines mit Glaskugeln gefüllten Destillationsaufsatzes verwendet wurde. Das Material der 20. Destillation wurde in 12 Glaskugeln verteilt. Bei den ersten Destillationen verblieb immer ein kleiner fester Rückstand, der nach der 13. Destillation verschwand. Die ersten Destillate waren noch gelblich gefärbt, doch erschien schon das neunte farblos. Der feste Rückstand der ersten Destillation enthielt, wie die spektroskopische Prüfung zeigte, weder Vanadium noch Zirkonium; auch ließ sich in den ersten Fraktionen kein Silicium spektroskopisch nachweisen.

Die in Luft und zur Bestimmung des Auftriebes auch unter Wasser gewogenen Glaskugeln wurden unter 2-n. Salpetersäure in einer starkwandigen Flasche zerbrochen, die erhaltene klare Lösung von dem Glasscherben mittels eines Papierfilters abfiltriert, die Scherben auf diesem gesammelt und gewogen.

In der Lösung wurde nach der Harvard-Methode mittels genau ausgewogenen Silbers unter Zuhilfenahme des Nephelometers das Verhältnis $\text{TiCl}_4 : 4 \text{ Ag}$ ermittelt.

Alle Wägungen wurden, soweit dies möglich war, durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und auf den leeren Raum reduziert. Die Gewichte waren nach der Methode von Richards geeicht.

| Verhältnis $\text{TiCl}_4 : 4 \text{ Ag}$. | | | | | |
|---|----------|-------------------|---------|--------------------------|----------|
| Nr. | Fraktion | TiCl ₄ | Ag | TiCl ₄ : 4 Ag | At.-Gew. |
| 1 | 6 | 5.3314 | 12.1259 | 0.43967 | 47.89 |
| 2 | 1 | 4.4803 | 10.1909 | 0.43964 | 47.88 |
| 3 | 2 | 4.8304 | 10.9909 | 0.43949 | 47.82 |
| 4 | 5 | 4.5808 | 10.4251 | 0.43940 | 47.78 |
| 5 | 3 | 5.0843 | 11.5655 | 0.43961 | 47.87 |
| 6 | 4 | 4.3018 | 9.7859 | 0.43959 | 47.86 |
| | | | | Mittel 0.43957 | 47.85 |

Obwohl die Resultate keine sehr gute Übereinstimmung zeigen, läßt sich für die Abweichungen kein Gang erkennen, so daß dieselben als zufällige zu betrachten sind. Der abgerundete Wert $\text{Ti} = 47.9$, der nicht wesentlich niedriger ist als der jetzt angenommene 48.1, scheint nach der Meinung der beiden Forscher das bisherige Ergebnis der vorliegenden Untersuchung darzustellen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Mit der wahrscheinlich notwendig werdenden Änderung des At.-Gew. des Titans in der Tabelle muß gewartet werden, bis die endgültigen Ergebnisse der im Gange befindlichen Untersuchung vorliegen.

Antimon verschiedener Herkunft.

Der Vollständigkeit halber sei auch eine Untersuchung von Sheik D. Muzaffar⁵⁰⁾ erwähnt, der für Antimon verschiedener Herkunft stark abweichende Atomgewichtswerte gefunden haben will.

Er hatte Antimonerze aus Ungarn, Borneo, Borneo und Peru zur Verfügung, aus welchen er das Metall isolierte. Eine gewogene Menge desselben wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und die verdünnte und mit Salzsäure versetzte Lösung mit Kaliumbromat titriert. Die Reinheit des KBrO_3 wurde durch Vergleich mit Silber und arseniger Säure festgestellt.

Für die verschiedenen Antimonproben wurden die folgenden At.-Geww. gefunden.

| | Ungarn | Borneo | Peru | Bolivia |
|----------|---------|---------|---------|---------|
| At.-Gew. | 121.144 | 121.563 | 121.720 | 122.374 |

Der Autor will diese Resultate nur als vorläufige angesehen wissen, da er selbst der Meinung ist, daß die erhaltenen Zahlen einer Bestätigung durch weiteres Studium der Reinigungsmethode des Metalls usw. bedürfen. Es erübrigt sich deshalb vorläufig auch jede Stellungnahme zu diesem gewiß überraschenden Befund.

Chlor verschiedener Herkunft.

Ellen Gleditsch studierte die Frage, ob Chlor aus Mineralien, in welchen es einen primären Bestandteil darstellt, dasselbe Isotopen-Verhältnis und damit das gleiche Misch-Atomgewicht besitze wie das gewöhn-

⁵⁰⁾ Sheik D. Muzaffar, Am. Soc. 45, 2009 [1923].

liche Chlor des Laboratoriums, das wohl ausschließlich aus Natriumchlorid, somit aus Seewasser stammt. Als geeignetes chlor-haltiges Mineral erschien vor allem der Apatit von Oedegaarde in Bamle (Norwegen), der der archaischen Periode angehört und sicher aus primärem Magma gebildet wurde, ohne jemals mit Wasser in Berührung gekommen zu sein. Die Analyse des Minerals ergab einen Gehalt von 8.77% CaCl_2 .

Fr. Gleditsch führte nun selbst in Gemeinschaft mit Samdahl⁵¹⁾ eine indirekte At.-Gew.-Bestimmung dieses Chlors aus und veranlaßte andererseits Margot Dorenfeldt⁵²⁾ zu einer ähnlichen Untersuchung nach einer anderen Methode.

In beiden Fällen wurde der Apatit mit 70-proz. H_2SO_4 zersetzt und der entwickelte Chlorwasserstoff in einer reinen Na_2CO_3 -Lösung absorbiert. Das erhaltene NaCl wurde nach verschiedenen Methoden gereinigt, so namentlich durch wiederholte Krystallisation, wobei die gesättigte Lösung mit HCl gefällt wurde, das aus einem Teil des Apatit- NaCl mit konz. H_2SO_4 entwickelt worden war. In ähnlicher Weise wurde auch gewöhnliches NaCl gereinigt.

Die Bestimmungen führten Gleditsch und Samdahl in der Weise aus, daß sie die NaCl -Lösung mit einer unzureichenden Menge Silbernitrat fällten, das Chlorsilber bis zur Gewichtskonstanz bei 160° trockneten und eine gewogene Menge desselben mit Wasserstoff reduzierten. Der sich dabei ergebende Gewichtsverlust gab das Gewicht des Chlors im gewogenen Chlorsilber. Diese Versuche wurden parallel mit gewöhnlichem und Apatit- NaCl ausgeführt.

Die Resultate ließen keine Differenz zwischen den At.-Geww. der beiden Chlorproben erkennen, d. h. die beobachteten Differenzen der Einzelresultate liegen nicht oberhalb der Fehlergrenze dieser recht primitiven Methode.

Zu dem gleichen Ergebnis gelangte auch M. Dorenfeldt, welche die spez. Gewichte der gesättigten Lösungen von gewöhnlichem und dem Apatit- NaCl nach der seinerzeit von Fajans und Lambert⁵³⁾ ausgearbeiteten Methode verglich. Die für beide Lösungen erhaltenen Werte erwiesen sich als identisch, so daß kein Anzeichen für eine Verschiedenheit der At.-Geww. festgestellt werden konnte.

Brom.

Die fundamentalen Atomgewichte von Chlor und Brom, von denen alle übrigen nach den klassischen Methoden bestimmten Atomgewichte abhängen, wurden bisher stets aus den allein mit moderner Genauigkeit ermittelten Verhältnissen $\text{Ag} : \text{AgCl}$ und $\text{Ag} : \text{AgBr}$ berechnet. Eine vollständige Synthese der Silberhalogenide aus direkt gewogenem elementarem Halogen und dazu ausgewogenem reinem Silber, die unmittelbar auf das gesuchte Verhältnis Halogen : Silber führt, ist noch nicht mit neuzeitlichen Hilfsmitteln durchgeführt worden, denn die Bromsilber-Synthese von Stas kann heute nur mehr historisches Interesse für sich in Anspruch nehmen, da sie in bezug auf die Reinheit der Ausgangsmaterialien, wie in bezug auf die Methodik der Kritik nicht mehr Stand halten kann.

Hönigschmid und Zintl⁵⁴⁾ führten deshalb eine Untersuchung aus, deren Zweck eine vollständige Bromsilber-Synthese war, die von gewogenem Brom und gewogenem Silber zu einer gleichfalls gewogenen Menge Brom-

⁵¹⁾ E. Gleditsch und B. Samdahl, C. r. 174, 746 [1922]; Archiv for Mathem. og Naturvid. 38, N. 7 [1923].

⁵²⁾ M. Dorenfeldt, Am. Soc. 45, 1577 [1923].

⁵³⁾ Fajans und Lambert, Z. a. Ch. 95, 297 [1916].

⁵⁴⁾ Hönigschmid und Zintl, A. 433, 201 [1923].

silber führt. Sie sollte mit der zurzeit erreichbaren höchsten Genauigkeit die beiden Verhältnisse $\text{Br} : \text{Ag}$ und $\text{Br} : \text{AgBr}$ direkt festlegen und auf beiden unabhängigen Wegen den bisherigen Wert des Brom-At.-Gew. kontrollieren.

Die Neubestimmung dieser Größe war notwendig, da die nach modernen physikalisch-chemischen Methoden durch Messung der Gasdichte ausgeführten Bestimmungen der Genfer Schule zu Werten für die At.-Geww. der Halogene führten ($\text{Cl} = 35.461$ und $\text{Br} = 79.925$), welche von den nach klassischen Methoden bestimmten ($\text{Cl} = 35.457$ und $\text{Br} = 79.916$) erheblich abweichen. Guye suchte die Erklärung für diesen Unterschied in der von ihm gemutmaßten Unreinheit des Atomgewicht-Silbers, eine Annahme, die durch eine von Baxter⁵⁵⁾ ausgeführte experimentelle Prüfung widerlegt zu sein scheint. Auch in dieser Frage sollte eine vollständige Bromsilber-Synthese die Entscheidung bringen, da im Falle der Reinheit der Komponenten die Summe der Gewichte derselben gleich dem Gewicht des gewogenen Bromsilbers sein mußte.

Silber und Brom wurde nach den üblichen Methoden der Atomgewichtsforschung gereinigt und letzteres einer wiederholten Destillation im Vakuum über P_2O_5 unterworfen und schließlich in Glaskugeln kondensiert, die abgeschmolzen wurden. So gelang es, reines und vollkommen trockenes Brom in den Kugeln zur Wägung zu bringen. Zur Reduktion des Broms diente reine arsenige Säure in ammoniakalischer Lösung. Dieses Reduktionsmittel hatte sich nach zahlreichen Vorversuchen als das geeignetste erwiesen. Die gewogenen Glaskugeln mit dem Brom wurden in einem mit genau eingeschliffenem Stopfen verschlossenen, starkwandigen Kolben unter der Reduktionslösung zerbrochen und nach vollendeter Reaktion die Glasscherben in einem gewogenen Pt-Neubauer-Tiegel gesammelt und gewogen. In der angesäuerten Lösung wurde das Brom-Ion mit der berechneten und genau ausgewogenen Menge Silber gefällt und durch nephelometrische Titration das Verhältnis $\text{Br} : \text{Ag}$ bestimmt. In der Mehrzahl der Analysen wurde auch noch das erhaltene Bromsilber gewogen.

Alle Einzelheiten der Analysenmethode wurden Schritt für Schritt durch Blindversuche kontrolliert, die Wägungen durch Substitution und, wo es anging, mit Gegengewichten ausgeführt und auf das Vakuum reduziert. Hierzu wurden die Glaskugeln zwecks Bestimmung des Auftriebs sowohl in Luft wie auch unter Wasser gewogen. Die verwendeten Quarzgewichte waren nach Richards geeicht. Alle verwendeten Reagenzien waren auf das sorgfältigste gereinigt und besonders auf Halogenfreiheit nephelometrisch geprüft worden.

Die Unschädlichkeit eines Überschusses von arseniger Säure wurde durch Kontrollanalysen von KBr erwiesen, die ohne und mit Zusatz von arseniger und Arsensäure unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt wurden und zu dem Ergebnis führten, daß ein Zusatz von 2g Arsenik keinen Einfluß auf die Bestimmung der Verhältnisse $\text{KBr} : \text{Ag} : \text{AgBr}$ ausübt, wie aus den folgenden Zusammenstellungen hervorgeht.

| | | Verhältnis $\text{KBr} : \text{Ag}$ | | Zugesetzt g | |
|--------------|-------------|-------------------------------------|------------------------|-------------------------|---|
| KBr | Ag | $\text{KBr} : \text{Ag}$ | At.-Gew. d. Kaliums | As_2O_3 | NaH_2AsO_4 + 12 H_2O |
| 3.22161 | 2.92003 | 1.10328 | 39.106 | — | — |
| 5.61118 | 5.08581 | 1.10330 | 39.108 | — | — |
| 4.65376 | 4.21806 | 1.10329 | 39.107 | 2 | 5 |
| 4.64631 | 4.21126 | 1.10331 | 39.109 | 2 | 10 |

55) III. Bericht, B. 56, A., S. III, IV [1923].

Verhältnis KBr:AgBr.

| KBr | AgBr | KBr : AgBr | At.-Gew. d. Kaliums | Zugesetzt g | |
|---------|---------|------------|------------------------|--------------------------------|--|
| | | | | As ₂ O ₃ | NaH ₂ AsO ₄ + 12 H ₂ O |
| 3.22161 | 5.08317 | 0.633780 | 39.105 | — | — |
| 5.61118 | 8.85354 | 0.633778 | 39.105 | — | — |
| 4.65376 | 7.34295 | 0.633773 | 39.104 | 2 | 5 |
| 4.64631 | 7.33116 | 0.663776 | 39.105 | 2 | 10 |

In den folgenden Tabellen sind die Resultate aller ausgeführten Synthesen zusammengestellt.

Verhältnis Br:Ag.

| Nr. | Br | Ag | Br : Ag | At.-Gew. |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 1 | 2.85107 | 3.84869 | 0.740790 | 79.916 |
| 2 | 3.58674 | 4.84186 | 0.740777 | 79.915 |
| 3 | 3.14241 | 4.24203 | 0.740780 | 79.915 |
| 4 | 2.20924 | 2.98220 | 0.740809 | 79.918 |
| 5 | 4.20716 | 5.67931 | 0.740787 | 79.916 |
| 6 | 4.50795 | 6.08542 | 0.740779 | 79.915 |
| 7 | 4.16666 | 5.62468 | 0.740782 | 79.916 |
| 8 | 1.68886 | 2.27984 | 0.740780 | 79.915 |
| 9 | 4.47534 | 6.04125 | 0.740797 | 79.917 |
| 10 | 2.28987 | 3.09116 | 0.740780 | 79.915 |
| | <u>33.12530</u> | <u>44.71644</u> | <u>0.740786</u> | <u>79.916</u> |

Verhältnis $\frac{33.12530}{44.71644} = 0.740786$, woraus $\text{Br} = 79.916 \pm 0.0008$.

$P_1 : P_2 = 1 : 2.7$; $A_1 = 0.38 : 10000$; $A_2 = 0.13 : 10000$; $A_3 = 0.04 : 10000$.

Verhältnis Br:Ag Br.

| Nr. | Br | AgBr | Br : AgBr | At.-Gew. |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| 2 a | 3.58674 | 8.42862 | 0.425543 | 79.915 |
| 3 a | 3.14241 | 7.38447 | 0.425543 | 79.915 |
| 4 a | 2.20924 | 5.19147 | 0.425552 | 79.918 |
| 5 a | 4.20716 | 9.88640 | 0.425550 | 79.917 |
| 6 a | 4.50795 | 10.59330 | 0.425547 | 79.916 |
| 7 a | 4.16666 | 9.79138 | 0.425544 | 79.915 |
| 8 a | 1.68886 | 3.96868 | 0.425547 | 79.916 |
| 9 a | 4.47534 | 10.51660 | 0.425550 | 79.917 |
| | <u>27.98436</u> | <u>65.76092</u> | <u>0.425547</u> | <u>79.916</u> |

Verhältnis $\frac{27.98436}{65.76092} = 0.425547$, woraus $\text{Br} = 79.916 \pm 0.0009$.

$P_1 : P_2 = 1 : 2.7$; $A_1 = 0.38 : 10000$; $A_2 = 0.14 : 10000$; $A_3 = 0.05 : 10000$.

Die Übereinstimmung der beiden aus den Verhältnissen Br:Ag und Br:AgBr gefundenen Werte ist vollkommen; berechnet man Br:AgBr aus Br:Ag = 0.740786, so ergibt sich dafür die Zahl 0.425547, die auch als Mittel der direkten Bestimmungen gefunden wurde.

Für das von Baxter bestimmte Verhältnis Ag:AgBr berechnet sich aus den Analysen der Wert 0.574453, welcher mit der von diesem Forscher gefundenen Zahl vollkommen identisch ist.

Auf Grund dieser Ergebnisse darf wohl das Atomgewicht des Broms

$$\text{Br} = 79.916$$

als vollkommen gesichert gelten, wenn $\text{Ag} = 107.880$ angenommen wird.

Die Genauigkeit der besprochenen Untersuchung läßt sich sehr gut nach der folgenden Tabelle beurteilen, welche die Summe von gewogenem Brom und gewogenem Silber den gefundenen Bromsilber gegenübergestellt

| Nr. | Br | Ag | Br + Ag | AgBr | Differenz |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------|
| 2 | 3.58674 | 4.84186 | 8.42860 | 8.42862 | + 0.00002 |
| 3 | 3.14241 | 4.24203 | 7.38444 | 7.38447 | + 0.00003 |
| 4 | 2.20924 | 2.98220 | 5.19144 | 5.19147 | + 0.00003 |
| 5 | 4.20716 | 5.67931 | 9.88647 | 9.88640 | - 0.00007 |
| 6 | 4.50795 | 6.08542 | 10.59337 | 10.59330 | - 0.00007 |
| 7 | 4.16666 | 5.62468 | 9.79134 | 9.79138 | + 0.00004 |
| 8 | 1.68886 | 2.27984 | 3.96870 | 3.96868 | - 0.00002 |
| 9 | 4.47534 | 6.04125 | 10.51659 | 10.51660 | + 0.00003 |
| | <u>27.98436</u> | <u>37.77659</u> | <u>65.76095</u> | <u>65.76092</u> | - 0.00003 |

Bei der im Laufe von acht Synthesen des Bromsilbers gebildeten Menge von rund 66 g AgBr ergab sich im Mittel ein Gewichtsverlust von 0.03 mg, was dem Versuchsfehler entspricht. Die Fehlergrenze bei Landolts Prüfung des Gesetzes der Erhaltung der Masse war ebenso groß.

Die Untersuchung liefert somit eine Bestätigung für die Reinheit des Atomgewichts-Silbers und des bisher für das At.-Gew. des Broms gültigen Wertes. Guyes Erklärung für die Differenzen der densimetrisch und gravimetrisch bestimmten At.-Geww. der Halogene muß daher abgelehnt werden.

Eisen.

Hönigschmid, Birckenbach und Zeiß⁵⁶⁾ analysierten das Ferri-chlorid zum Zwecke einer Revision des At.-Gew. des Eisens, die ihnen notwendig erschien, weil die modernen Bestimmungen gewisse Zweifel bestehen lassen.

Fünf At.-Gew.-Werte kommen in Betracht:

| | | |
|--|---|---------|
| 1. Richards und Baxter ⁵⁷⁾ (1900) | Verh. Fe ₂ O ₃ : 2 Fe | 55.883. |
| 2. Baxter ⁵⁸⁾ (1912) | » Fe ₂ O ₃ : 2 Fe | 55.847. |
| 3. Baxter ⁵⁹⁾ (1903) | » FeBr ₂ : 2 Ag : 2 AgBr | 55.845. |
| 4. Baxter ⁶⁰⁾ (Meteor) (1911) | » FeBr ₂ : 2 Ag : 2 AgBr | 55.835. |
| 5. Baxter ⁶⁰⁾ (1911) | » FeBr ₂ : 2 Ag : 2 AgBr | 55.838. |

Wenn sich auch gegen die erste Zahl gewisse Einwände erheben lassen, da nicht erwiesen werden konnte, daß die Reduktion vollkommen gelungen war, so scheint die zweite einwandfrei zu sein, zumal Baxter nach der gleichen Methode auch das At.-Gew. des Nickels bestimmte und es in vollkommener Übereinstimmung mit dem nach der Halogenid-Methode ermittelten fand, was für die Zuverlässigkeit der Reduktionsmethode spricht. Gegen die drei Ferrobromid-Werte ließe sich höchstens einwenden, daß das Analysenmaterial stets eine schwache Rhodan-Reaktion gab, also Spuren von Ferribromid enthält, wodurch das At.-Gew. erhöht werden würde.

Ferrihalogenide waren bisher noch nicht nach modernen Methoden analysiert worden, und die Autoren entschieden sich für die Analyse des Ferrichlorids, das beständiger ist als die entsprechende Bromverbindung. Es bot sich hier auch zum erstenmal die Gelegenheit, das At.-Gew. eines Elements durch Analyse analoger Verbindungen zweier Wertigkeitsstufen desselben nach gleicher Methode zu bestimmen.

⁵⁶⁾ Hönigschmid, Birckenbach und Zeiß, B. 56, 1473 [1923].

⁵⁷⁾ Richards und Baxter, Proc. Am. Acad. 35, 253 [1900].

⁵⁸⁾ Baxter und Hoover, Am. Soc. 34, 1657 [1912].

⁵⁹⁾ Baxter, Proc. Am. Acad. 39, 245 [1903].

⁶⁰⁾ Baxter, Thorwaldson und Cobb, Am. Soc. 33, 319 [1911].

Als Ausgangsmaterial diente metallisches Eisen, das im wesentlichen nach der bereits von Baxter ausgearbeiteten Methode gereinigt wurde, und zwar zunächst durch mehrmalige Fällung als Hydroxyd mit überschüssigem Ammoniak zur Entfernung von Nickel und Kobalt, nachfolgende elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung und Krystallisation des erhaltenen Ferrosulfats. Ein Teil des letzteren wurde neuerdings oxydiert, als Hydroxyd gefällt und das entwässerte Oxyd mit Wasserstoff zu Metall reduziert. Der Hauptteil des Ferrosulfats wurde in Ammoniumoxalat-Lösung elektrolysiert, das kathodisch abgeschiedene Metall in Salpetersäure gelöst, als Nitrat mehrmals umkrystallisiert und nun entweder dieses Salz direkt zu Oxyd verflüht oder zunächst als Hydroxyd gefällt und das Oxyd mit Wasserstoff reduziert.

Aus dem Metall wurde durch Erhitzen im Chlor-Strom mit Hilfe der von Hönlischmid schon wiederholt angewandten Quarzapparatur das Chlorid dargestellt, ein zweites Mal in ein gewogenes Quarzröhrchen sublimiert, dieses im absolut trocknen Luftstrom in ein dicht schließendes Wägegglas eingeschlossen und darin zur Wägung gebracht.

Das gewogene Chlorid wurde in angesäuertem Wasser, das zum Zwecke möglicher Verhütung der zu befürchtenden Hydrolyse mit Eis gekühlt war, gelöst, und in der erhaltenen farblosen Lösung in üblicher Weise auf nephelometrischem Wege mit genau ausgewogenen Mengen Silber das Verhältnis $\text{FeCl}_3 : 3 \text{Ag}$ bestimmt. Durch Wägung des gefällten Chlorsilbers wurde dann auch in den meisten Fällen das Verhältnis $\text{FeCl}_3 : 3 \text{AgCl}$ ermittelt.

Alle Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und auf das Vakuum reduziert. Die verwendeten Gewichte aus Bergkrystall waren nach der Methode von Richards geeicht.

| Ag = 107.88 | | Vorläufige Serie. | | Cl = 35.457. | |
|----------------------|-------|--|-----------------|---|---------------|
| | | Verhältnis $\text{FeCl}_3 : 3 \text{Ag}$. | | | |
| Nr. | Präp. | FeCl_3 | Ag | $\text{FeCl}_3 : 3 \text{Ag}$ | At.-Gew. |
| 1 | V | 2.56636 | 5.11975 | 0.501267 | 55.859 |
| 2 | V | 2.34933 | 4.68715 | 0.501228 | 55.846 |
| | | <u>4.91569</u> | <u>9.80690</u> | <u>0.501246</u> | <u>55.853</u> |
| | | Verhältnis $\text{FeCl}_3 : 3 \text{AgCl}$. | | | |
| Nr. | Präp. | FeCl_3 | AgCl | $\text{FeCl}_3 : 3 \text{AgCl}$ | At.-Gew. |
| 3 | II | 1.03565 | 2.74519 | 0.377260 | 55.855 |
| 4 | V | 1.67263 | 4.43559 | 0.377263 | 55.856 |
| 5 | V | 1.68182 | 4.45818 | 0.377244 | 55.848 |
| | | <u>4.39010</u> | <u>11.63696</u> | <u>0.377256</u> | <u>55.853</u> |
| | | Endgültige Serie. | | Verhältniss $\text{FeCl}_3 : 3 \text{Ag}$. | |
| Nr. | Präp. | FeCl_3 | Ag | $\text{FeCl}_3 : 3 \text{Ag}$ | At.-Gew. |
| 6 | V | 2.57785 | 5.14290 | 0.501244 | 55.852 |
| 7 | V | 1.23313 | 2.46017 | 0.501238 | 55.880 |
| 8* | II | 1.13715 | 2.26839 | 0.501303 | 55.871* |
| 9 | II | 1.34904 | 2.69146 | 0.501230 | 55.847 |
| 10 | II | 1.86946 | 3.27970 | 0.501236 | 55.849 |
| 11 | IV | 2.08337 | 4.15642 | 0.501241 | 55.850 |
| 12 | IV | 2.67942 | 5.34559 | 0.501239 | 55.850 |
| 13 | IV | 2.40666 | 4.80129 | 0.501253 | 55.854 |
| 14* | IV | 3.25209 | 6.48850 | 0.501208 | 55.840* |
| 15 | IV | 1.35432 | 2.70190 | 0.501247 | 55.853 |
| 16 | III | 3.71092 | 7.40326 | 0.501255 | 55.855 |
| 17 | III | 3.73866 | 7.45862 | 0.501254 | 55.855 |
| 18 | III | <u>4.07234</u> | <u>8.12422</u> | <u>0.501259</u> | <u>55.857</u> |
| | | <u>31.46441</u> | <u>62.77242</u> | <u>0.501247</u> | <u>55.853</u> |
| ohne Analyse 8 u. 14 | | 27.07517 | 54.01553 | 0.501245 | 55.852 |

Verhältnis $\frac{31.46441}{62.77242} = 0.501246$, woraus $\text{Fe} = 55.852$.

$P_1 : P_2 = 1 : 3.6$; $A_1 = 5.4 : 10000$; $A_2 = 1.3 : 10000$; $A_3 = 0.4 : 10000$.

| Verhältnis Fe Cl ₃ : 3 Ag Cl. | | | | | |
|--|-------|-------------------|---------------------------------|----------------------------|----------|
| Nr. | Präp. | FeCl ₃ | AgCl | FeCl ₃ : 3 AgCl | At.-Gew. |
| 6a | V | 2.57785 | 6.83313 | 0.377258 | 55.854 |
| 7a | V | 1.23313 | 3.26848 | 0.377279 | 55.863 |
| 8a* | II | 1.13715 | 3.01404 | 0.377284 | 55.865* |
| 9a | II | 1.34904 | 3.37610 | 0.377238 | 55.845 |
| 10a | II | 1.86946 | 4.95513 | 0.377278 | 55.863 |
| 12a | IV | 2.67942 | 7.10276 | 0.377236 | 55.815 |
| 13a | IV | 2.40666 | 6.37929 | 0.377261 | 55.856 |
| 14a* | IV | 3.25209 | 8.62125 | 0.377102 | 55.837* |
| 15a | IV | 1.35432 | 3.58996 | 0.377252 | 55.852 |
| 16a | III | 3.71092 | 9.83634 | 0.377266 | 55.858 |
| 17a | III | 3.73866 | 9.91005 | 0.377259 | 55.855 |
| 18a | III | 4.07234 | 10.79471 | 0.377253 | 55.852 |
| | | 29.38104 | 77.88124 | 0.377257 | 55.854 |
| ohne Analyse 8a u. 14a | | 24.99180 | 66.24595 | 0.377258 | 55.854 |
| Verhältnis | | 29.38104 | = 0.377254, woraus Fe = 55.853. | | |
| | | 77.88124 | | | |

$$P_1 : P_2 = 1.36; A_1 = 5 : 10000; A_2 = 1.5 : 10000; A_3 = 0.4 : 10000.$$

Als Mittel aller ausgeführten Analysen ergibt sich für das At.-Gew des Eisens der Wert $Fe = 55.853$.

Die Autoren nehmen an, daß die abgerundete Zahl

$$Fe = 55.85$$

als At.-Gew. des Eisens derzeit der Wahrheit am nächsten komme, zumal sie in voller Übereinstimmung steht mit dem Ergebnis der von Baxter und Hoover mit modernen Mitteln ausgeführten Bestimmung des Verhältnisses $Fe_2O_3 : 2Fe$, nämlich 55.847 oder abgerundet 55.85.

Von einer Änderung des derzeit in der Tabelle stehenden Wertes $Fe = 55.84$ kann vorläufig Abstand genommen werden.

Nickel verschiedener Herkunft.

Im Vorjahre wurde über einen von Baxter und Parsons⁶¹⁾ ausgeführten Vergleich der At.-Geww. von irdischem und meteorischem Nickel durch Reduktion des Nickeloxys berichtet. Diese Untersuchung ergänzte nunmehr Baxter in Gemeinschaft mit Hilton⁶²⁾ durch die Analyse des Chlorids beider Proben.

Als irdisches Nickelmaterial verwendeten sie einerseits Nickelchlorid, das bei der Untersuchung von Baxter und Parsons zurückgeblieben war und das durch Krystallisation als Ammonium-Nickelchlorid und elektrolytische Abscheidung des Metalls aus ammoniakalischer Lösung weiter gereinigt wurde, andererseits käufliches «kobaltfreies» Nickelnitrat. Dieses wurde durch 4 aufeinanderfolgende fraktionierte Sulfid-Fällungen von Kupfer befreit, 3-mal als Ammonium-Doppelnitrat krystallisiert und 2-mal hintereinander elektrolysiert. Das abgeschiedene Metall wurde in Nitrat verwandelt und dieses fraktioniert krystallisiert. Das durch Glühen des Nitrats erhaltene Oxid wurde in HCl gelöst und das Chlorid aus konz. Lösung durch Einleiten von HCl ausgefällt und nochmals in derselben Weise krystallisiert.

Das meteorische Nickel stammte aus dem Campas-Meteoriten. Aus der salpetersauren Lösung desselben wurde zunächst der größte Teil des Eisens durch Auskrystallisieren als Nitrat entfernt, dann die verbleibende Lösung des Nickelnitrats

⁶¹⁾ G. P. Baxter und Parsons, Am. Soc. 43, 567 [1921]; III. Bericht, B. 56, A., S. XXVIII [1923].

⁶²⁾ G. P. Baxter und F. A. Hilton, Am. Soc. 45, 694 [1923].

mit überschüssigem Ammoniak gefällt, das Eisenhydroxyd abfiltriert, aus dem Filtrat durch Konzentrierung desselben und Zugabe von überschüssigem Ammoniak Nickel-Ammoniumnitrat abgeschieden und dieses 2-mal umkrystallisiert. Die Mutterlauge der zweiten Krystallisation war frei von Kobalt. Es folgten zwei elektrolytische Abscheidungen des Metalls, das schließlich in Salpetersäure gelöst und als Nitrat 2-mal krystallisiert wurde. Die Umwandlung in Chlorid erfolgte in der angegebenen Weise.

Bei den ersten Versuchsanalysen zeigte es sich, daß das Chlorid einige Hundertstel Prozent Kieselsäure enthielt, obwohl das Material nach der zweiten elektrolytischen Abscheidung stets nur mit Plattingefäßen in Berührung kam. Die Entfernung der Kieselsäure gelang durch wiederholte Sublimation des Chlorids im HCl-Strom in einem Rohr aus durchsichtigem Quarzglas. Die erste Sublimation erfolgte aus einem Quarzschiffchen direkt in das Quarzrohr und die folgenden von einer Stelle desselben zur anderen. Jedesmal blieb etwas Rückstand zurück, der als SiO_2 angesehen wurde.

Das krystallisierte Chlorid wurde zunächst im Exsiccator über geschmolzenem Natrium vom größten Teil seines Krystallwassers befreit, dann im Pt- oder Quarzschiffchen im Quarzrohr bei 400° vollständig entwässert und schließlich sublimiert. Die dabei zurückbleibende Kieselsäure wurde mit einem reinen Leinenbauseh entfernt, das Sublimat in ein Quarzschiffchen gefüllt und dieses in den Einfüllapparat von Richards eingeführt. Da es bei der Überführung unzweifelhaft Feuchtigkeit aufgenommen haben mußte, wurde es nochmals im HCl-Strom bis zur beginnenden Sublimation erhitzt, dann im Stickstoff-Strom abkühlen gelassen und schließlich im trocknen Luftstrom samt dem Schiffchen in das Wägegglas eingeführt.

Das gewogene Chlorid wurde in einem Kolben in heißem Wasser gelöst, wozu 18-24 Stdn. erforderlich waren. Die Lösung wurde in den Fällungskolben übergeführt und in üblicher Weise auf nephelometrischem Wege das Verhältnis $\text{NiCl}_2:2\text{Ag}$ und durch Wägung des gefällten Chlorsilbers das Verhältnis $\text{NiCl}_2:2\text{AgCl}$ bestimmt.

Alle Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und auf den leeren Raum reduziert.

| Nr. | Material | Verhältnis $\text{NiCl}_2:2\text{Ag}$ | | At.-Gew. |
|-----|--------------|---------------------------------------|-----------------------|----------|
| | | N Cl_2 | Ag | |
| 1 | irdisches | 5.43432 | 9.04608 | 58.699 |
| 2 | » | 4.12207 | 6.86158 | 58.701 |
| 3 | » | 4.26173 | 7.09430 | 58.697 |
| 4 | » | 6.06602 | 10.09778 | 58.697 |
| 5 | » | 3.69766 | 6.15529 | 58.697 |
| 6 | » | 4.01449 | 6.68285 | 58.694 |
| | | | Mittel 0.600730 | 58.698 |
| 7 | meteorisches | 3.96766 | 6.60461 | 58.700 |
| 8 | » | 4.06949 | 6.77431 | 58.696 |
| 9 | » | 3.52204 | 5.86307 | 58.695 |
| 10 | » | 4.22509 | 7.03293 | 58.696 |
| | | | Mittel 0.600726 | 58.697 |
| | | | Gesamtmittel 0.600729 | 58.697 |

| Nr. | Material | Verhältnis $\text{NiCl}_2:2\text{AgCl}$ | | At.-Gew. |
|-----|--------------|---|-----------------------|----------|
| | | NiCl_2 | AgCl | |
| 11 | irdisches | 3.69766 | 8.17875 | 58.692 |
| 12 | » | 4.01449 | 8.87907 | 58.699 |
| | | | Mittel 0.452118 | 58.696 |
| 13 | meteorisches | 3.96766 | 8.77478 | 58.709 |
| 14 | » | 4.06949 | 9.00019 | 58.706 |
| 15 | » | 3.52204 | 7.79031 | 58.692 |
| | | | Mittel 0.452142 | 58.702 |
| | | | Gesamtmittel 0.452133 | 58.700 |

Die Analysen ergeben für irdisches und meteorisches Nickel den gleichen Wert, der übereinstimmt mit dem von Baxter und Parsons durch Reduktion des Oxyds gefundenen und der nur wenig höher ist als der von Richards und Cushman durch Analyse des Nickelbromids zu $Ni = 58.68$ ermittelte.

Diese Untersuchung würde zeigen, daß sich die Isotopen des Nickels sowohl im irdischen wie meteorischen Material im gleichen Verhältnis befinden.

Die Erfahrungen der beiden Forscher zeigen, welche große Rolle bei der Reindarstellung von Metallhalogeniden für die Zwecke der At.-Gew.-Bestimmung die Sublimation des Analysenmaterials spielt. Sie hätten sich viel unnötige Mühe und einige wenig empfehlenswerte Operationen, wie die Entfernung der bei der Sublimation als Rückstand verbleibenden Kieselsäure mittels eines Leinenbausches, sparen können, wenn sie ihr Chlorid direkt aus Oxyd und Kohle im Chlor-Strom dargestellt und durch 2-malige Sublimation gereinigt hätten, eine Arbeitsweise, die mit bestem Erfolg in ähnlichen Fällen von anderer Seite wiederholt angewandt worden ist. Die dafür geeignete Apparatur ist ja ausführlich beschrieben worden. Es fragt sich auch, ob der bei der Sublimation verbleibende Rückstand tatsächlich Kieselsäure war, deren Herkunft nicht leicht zu erklären ist. Im bejahenden Falle wäre zu befürchten, daß auch in anderen Fällen, wo Metallhalogenide ähnlichen langwierigen Reinigungsoperationen unterworfen und ohne nachfolgende Sublimation analysiert werden mußten, sie ebenfalls Kieselsäure enthalten haben, ohne daß es möglich gewesen wäre, ihre Anwesenheit festzustellen. Es wäre angesichts dieser für die klassische Atomgewichts-Bestimmungsmethode so wichtigen Frage interessant zu wissen, ob der fragliche Sublimationsrückstand tatsächlich unzweideutig als Kieselsäure erkannt wurde, oder ob es sich nicht etwa um Oxyd oder Oxychlorid gehandelt habe, das in irgend einer Weise während der Sublimation sich gebildet haben konnte, etwa durch geringen Angriff des Quarzes bei der hohen Sublimationstemperatur oder durch Spuren von Feuchtigkeit oder Sauerstoff im HCl. Die Erfahrungen des Referenten (Hönigschmid) legen ihm eine ähnliche Auffassung über den Sublimationsrückstand nahe.

III. Tabelle der chemischen Elemente und Atomarten in der Reihenfolge der Ordnungszahlen.

Durch Verbesserung der Methoden zur Herstellung positiver Metallstrahlen und Bereitung hochempfindlicher photographischer Platten nach Art der sog. Schumann-Platten, konnte Aston eine ganze Reihe weiterer Elemente mit Hilfe des Massenspektrographen untersuchen.

Neue Ergebnisse wurden erzielt bei den Elementen Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Ge, Sr, Y, Ag.

Sc wird vorläufig als eine einheitliche Atomart vom At.-Gew. 45 angesprochen; doch ist die Ausbeute an Strahlen nicht groß genug, um die Anwesenheit geringer Mengen einer isotopen Atomart höheren Atomgewichts auszuschließen⁶³).

Ti gibt eine starke Linie beim At.-Gew. 48. Einmal wurde auch eine Andeutung einer schwachen Linie bei 50 gefunden. Sollte sich dieser Be-

⁶³) F. W. Aston, Nature 112, 449—450 [1923]; vergl. diesen Bericht unter Titan.
Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LVII.

fund bestätigen, so wäre er eine Stütze für das derzeit gültige Atomgewicht 48.1 gegenüber einer neueren Angabe von Baxter, der nur 17.85 gefunden hat⁶³⁾.

V, Cr und Mn sind reine Atomarten von den At.-Geww. 51, 52 und 55⁶⁴⁾. Fe gab noch keine ganz eindeutigen Resultate. Sicher nachgewiesen wurde eine Linie bei 56; außerdem fand sich die Andeutung einer Linie bei 54, doch legt Aston diesem Befund keinerlei Beweiskraft bei; er hält es vielmehr nicht für unwahrscheinlich, daß Fe nur aus einer einzigen Atomart besteht⁶⁴⁾.

Co scheint ebenfalls nur eine Atomart vom At.-Gew. 59 zu enthalten (im Gegensatz zu Nickel, mit seinen zwei Isotopen Ni₅₈ und Ni₆₀).

Cu besteht aus den Isotopen 63 und 65 im Verhältnis 2.5 : 1, was mit dem praktischen Atomgewicht des Cu gut übereinstimmt⁶⁵⁾.

Eine Angabe von Dempster⁶⁶⁾, daß das Cu wahrscheinlich aus drei Isotopen 62, 64 und 66 zusammengesetzt sei, beruht nach Aston auf einem Irrtum; die von Dempster beobachteten Linien rühren augenscheinlich vom Zink her, dessen stärkste Isotopen-Bestandteile 62, 64 und 66 sind. Das Zink stammt dabei vermutlich aus dem Material des von Dempster zur Erreichung einer hohen Temperatur verwendeten Heizofens, der nach Dempsters eigenen Angaben auch die Ursache für das Auftreten von Rubidiumstrahlen ist.

Ga besteht aus den beiden Atomarten Ga₆₉ und Ga₇₁; die Intensität der Linien stimmt gut überein mit dem neuesten Wert von Richards für das At.-Gew. des Galliums, 69.72.

Ge hat drei Isotope von den At.-Geww. 70, 72 und 74 in der relativen Intensität 2 : 4 : 5. Ge₇₀ ist somit isobar mit der schwächsten Zink-Komponente Zn₇₀ und Ge₇₄ mit der schwächsten Selen-Komponente Se₇₄⁶⁷⁾.

Sr zeigt eine sehr deutliche Linie beim At.-Gew. 88. Falls noch eine andere isotope Atomart des Sr existiert, so kann diese nur in sehr geringer Menge vorhanden sein. Aston hält es danach fast für bewiesen, daß das zurzeit gültige praktische At.-Gew. des Strontiums, 87.6, zu niedrig ist.

Y besteht aus nur einer Atomart vom At.-Gew. 89.

Az enthält zwei Isotope bei 107 und 109 von ungefähr gleicher Intensität.

Die bei den Isotopen des Zinns⁶⁸⁾ beobachtete Merkwürdigkeit, daß zwar die Differenzen in den Atomgewichten der einzelnen Glieder genau ganzzahlig sind, die At.-Geww. selbst aber von der Ganzzahligkeit um 0.2—0.3 Einheiten abzuweichen scheinen, wurde bei den neu untersuchten Metallen bisher in keinem Falle wiedergefunden. Sie alle ergeben ganze Zahlen im Vergleich zu O = 16.000.

Für die Atomarten der ersten 20 Elemente, also bis zum Calcium, wurde diese »Ganzzahligkeitsregel« besonders genau geprüft. Sie stimmt natürlich mit Ausnahme des Wasserstoffs — innerhalb der Versuchs-

⁶³⁾ F. W. Aston, Phil. Mag. 45, 934—945 [1923].

⁶⁴⁾ F. W. Aston, Nature 112, 162 [1923].

⁶⁵⁾ A. J. Dempster, Nature 112, 7 [1923].

⁶⁶⁾ F. W. Aston, Nature 111, 771 [1923].

⁶⁷⁾ III. Bericht, B. 56, A., S. XXX [1923].

Isotopen-Tabelle der gewöhnlichen chemischen Elemente, soweit bisher bekannt.

| Ordnungs- zahl | Symbol | Element | Praktisches Atom- gewicht | Anzahl der Atom- arten | Einzel-At.-Gew. *) |
|-------------------|--------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| 1 | H | Wasserstoff . . . | 1.008 | 1 | 1.008 |
| 2 | He | Helium | 4.00 | 1 | 4 |
| 3 | Li | Lithium | 6.94 | 2 | 6 ^b , 7 ^a |
| 4 | Be | Beryllium | 9.02 | 1 | 9 |
| 5 | B | Bor | 10.82 | 2 | 10 ^b , 11 ^a |
| 6 | C | Kohlenstoff | 12.00 | 1 | 12 |
| 7 | N | Stickstoff | 14.008 | 1 | 14 |
| 8 | O | Sauerstoff | 16.000 | 1 | 16 |
| 9 | F | Fluor | 19.00 | 1 | 19 |
| 10 | Ne | Neon | 20.9 | 2(3) | 20 ^a , (21), 22 ^b |
| 11 | Na | Natrium | 23.00 | 1 | 23 |
| 12 | Mg | Magnesium | 24.32 | 3 | 24 ^a , 25 ^b , 26 ^c |
| 13 | Al | Aluminium | 27.1 | 1 | 27 |
| 14 | Si | Silicium | 28.06 | 2(3) | 28 ^a , 29 ^b , (30) |
| 15 | P | Phosphor | 31.04 | 1 | 31 |
| 16 | S | Schwefel | 32.07 | 1 | 32 |
| 17 | Cl | Chlor | 35.46 | 2 | 35 ^a , 37 ^b |
| 18 | Ar | Argon | 39.88 | 2 | 36 ^b , 40 ^a |
| 19 | K | Kalium | 39.10 | 2 | 39 ^a , 41 ^b |
| 20 | Ca | Calcium | 40.07 | 2 | 40 ^a , 44 ^b |
| 21 | Sc | Scandium | 45.10 | 1 | 45 |
| 22 | Ti | Titan | 48.1 | 1(2) | 48 (50) |
| 23 | V | Vanadium | 51.0 | 1 | 51 |
| 24 | Cr | Chrom | 52.0 | 1 | 52 |
| 25 | Mn | Mangan | 54.93 | 1 | 55 |
| 26 | Fe | Eisen | 55.84 | 1(2) | (54) 56 |
| 27 | Co | Kobalt | 58.97 | 1 | 59 |
| 28 | Ni | Nickel | 58.68 | 2 | 58 ^a , 60 ^b |
| 29 | Cu | Kupfer | 63.57 | 2 | 63 ^a , 65 ^b |
| 30 | Zn | Zink | 65.37 | 4 | 64 ^a , 66 ^b , 68 ^c , 70 ^d |
| 31 | Ga | Gallium | 69.72 | 2 | 69 ^a , 71 ^b |
| 32 | Ge | Germanium | 72.5 | 3 | 70 ^a , 72 ^b , 74 ^a |
| 33 | As | Arsen | 74.96 | 1 | 75 |
| 34 | Se | Selen | 79.2 | 6 | 74 ^t , 76 ^c , 77 ^a , 78 ^b , 80 ^a , 82 ^c |
| 35 | Br | Brom | 79.92 | 2 | 79 ^a , 81 ^b |
| 36 | Kr | Krypton | 82.9 | 6 | 78 ^t , 80 ^c , 82 ^c , 83 ^d , 84 ^a , 86 ^t |
| 37 | Rb | Rubidium | 85.5 | 2 | 85 ^a , 87 ^b |
| 38 | Sr | Strontium | 87.6 | 1 | 88 |
| 39 | Y | Yttrium | 88.7 | 1 | 89 |
| 47 | Ag | Silber | 107.88 | 2 | 107 ^a , 109 ^b |
| 50 | Sn | Zinn | 118.7 | 7(8) | 116 ^c , 117 ^t , 118 ^b , 119 ^e , 120 ^a , (121), 122 ^a , 124 ^d |
| 51 | Sb | Antimon | 121.8 | 2 | 121 ^a , 123 ^b |
| 53 | J | Jod | 126.92 | 1 | 127 |
| 54 | X | Xenon | 130.2 | 9 | 124, 126, 128, 129 ^a , 130, 131 ^c , 132 ^b , 134 ^d , 136 ^e |
| 55 | Cs | Cäsium | 132.8 | 1 | 133 |
| 80 | Hg | Quecksilber | 200.6 | (6) | 197—200, 202, 204 |

Die Tabelle entspricht dem Stande der Forschung vom 1. Oktober 1923.

*) Die Buchstaben-Indices geben nach Aston die relative Beteiligung der betreffenden Atomart in dem Mischelement an (a = stärkste, b = schwächere Komponente, usw.). Die eingeklammerten Zahlen sind sehr zweifelhafte Werte, die nur der Vollständigkeit halber mit angeführt sind.

fehler von 1‰ für alle beobachteten Atomarten, auch für die beiden Isobaren Argon₄₀ und Calcium₄₀⁶⁹).

Mit den neu hinzugekommenen beläuft sich die Anzahl der bisher mittels des Massenspektrographen erfolgreich untersuchten Elemente auf 45; die ersten 39 bis zum Yttrium sind alle geprüft.

Dabei haben sich schon einige bemerkenswerte Gesetzmäßigkeiten herausgestellt. Kein gewöhnliches chemisches Element ungerader Ordnungszahl enthält mehr als zwei Isotope; unter diesen hat die vorherrschende Atomart immer ungerades Atomgewicht. Die einzige Ausnahme davon bildet der Stickstoff mit der Ordnungszahl 7 und dem At.-Gew. 14.

In der Tabelle S.XXXV sind alle bisher mit Hilfe der Kanalstrahlen-Analyse erreichten Ergebnisse der Isotopenforschung zusammengestellt.

Bei den radioaktiven Atomarten sind in dem Berichtsjahr neue sichergestellte Ergebnisse nicht hinzugekommen. Daher konnte von einer Wiedergabe der Gesamttabelle abgesehen werden.

⁶⁹) F. A. Aston, Nature 111, 739 [1923].