

Fünfter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.

In der Zeit vom November 1923 bis Ende 1924 veröffentlichte Abhandlungen.

(Eingegangen am 20. November 1924.)

1925. Praktische Atomgewichte.

Ag	Silber	107.88	Mn	Mangan	54.93
Al	Aluminium	26.97	Mo	Molybdän	96.0
Ar	Argon	39.88	N	Stickstoff	14.008
As	Arsen	74.96	Na	Natrium	23.00
Au	Gold	197.2	Nb	Niobium	93.5
B	Bor	10.82	Nd	Neodym	144.3
Ba	Barium	137.4	Ne	Neon	20.2
Be	Beryllium	9.02	Ni	Nickel	58.68
Bi	Wismut	209.0	O	Sauerstoff	16.000
Br	Brom	79.92	Os	Osmium	190.9
C	Kohlenstoff	12.00	P	Phosphor	31.04
Ca	Calcium	40.07	Pb	Blei	207.2
Cd	Cadmium	112.4	Pd	Palladium	106.7
Ce	Cerium	140.2	Pr	Praseodym	140.9
Cl	Chlor	35.46	Pt	Platin	195.2
Co	Kobalt	58.97	Ra	Radium	226.0
Cp	Cassiopeium	175.0	Rb	Rubidium	85.5
Cr	Chrom	52.01	Rh	Rhodium	102.9
Cs	Cäsium	132.8	Ru	Ruthenium	101.7
Cu	Kupfer	63.57	S	Schwefel	32.07
Dy	Dysprosium	162.5	Sb	Antimon	121.8
Em	Emanation	222	Sc	Scandium	45.10
Er	Erbium	167.7	Se	Selen	79.2
Eu	Europium	152.0	Si	Silicium	28.06
F	Fluor	19.00	Sm	Samarium	150.4
Fe	Eisen	55.84	Sr	Zinn	118.7
Ga	Gallium	69.72	Sr	Strontium	87.6
Gd	Gadolinium	157.3	Ta	Tantal	181.5
Ge	Germanium	72.60	Tb	Terbium	159.2
H	Wasserstoff	1.008	Te	Tellur	127.5
He	Helium	4.00	Th	Thorium	232.1
Hf	Hafnium	178.3	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	89.0
La	Lanthan	138.9	Yb	Ytterbium	173.5
Li	Lithium	6.94	Zn	Zink	65.37
Mg	Magnesium	24.32	Zr	Zirkonium	91.2

Auf Grund der in der Berichtsperiode ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen werden folgende Änderungen der bisher geltenden Atomgewichte notwendig: Aluminium 26.97 statt 27.1; Germanium 72.60 statt 72.5; Yttrium 89.0 statt 88.7; Zirkonium 91.2 statt 90.6. Außerdem wurde Hafnium mit 178.3 in die Tabelle eingesetzt.

Unser Bericht zerfällt wieder in drei Teile, von denen der erste die nach physiko-chemischen, der zweite die nach chemisch-gravimetrischen Verfahren bestimmten Atomgewichte behandelt, während der dritte über die Fortschritte in der Isotopen-Frage bei den gewöhnlichen, nicht radioaktiven Elementen berichtet.

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

I. Nach physiko-chemischen Verfahren bestimmte Atomgewichte.

Stickstoff.

Von physiko-chemischen At.-Gew.-Bestimmungen bringt die Berichtsperiode nur eine Arbeit von Moles und Clavera¹⁾ über Dichte und At.-Gew. des Stickstoffs. Eigene Messungen der Verfasser benutzen in Fortsetzung früherer Versuche von Moles²⁾ die Zersetzung von Natriumazid, um aus dem Gewichtsverlust des Azids und dem Volum des gebildeten Stickstoffs dessen normales Litergewicht abzuleiten.

Dabei geben sechs erfolgreiche Messungen — zwei verunglückten durch Verpuffung des Azids — für L_0 den Mittelwert 1.25042, mit einem mittleren Fehler der Einzelwerte von 2.9×10^{-4} , des Mittels von 1.1×10^{-4} .

Die insgesamt in der Literatur vorliegenden Messungen waren schon früher von Moles³⁾ einer systematischen Neuberechnung unterworfen worden. Zu dieser wird jetzt noch eine Arbeit von Burt und Usher⁴⁾ nachgetragen. Ihre durch Zersetzung von Schwefelstickstoff gewonnenen Daten ergeben, nach Moles' Prinzipien berechnet, für L_0 die Zahl 1.25069, in vorzüglicher Übereinstimmung der 7 Einzelwerte, immerhin ein wenig unsicher, weil die Gasmengen sehr klein waren.

Eine Zusammenstellung aller nunmehr in Betracht kommenden Messungen ergibt als Mittelwert $L_0 = 1.25054$; daraus folgt mit $L_0 = 1.42892$ für Sauerstoff, $N = 14.009$, wobei als Kompressibilitätskorrektur für Sauerstoff das bekannte $1 + \lambda = 1.00085$, für Stickstoff das einer Genfer Dissertation von Maverik, 1923, entnommene $1 + \lambda = 1.00044$ benutzt wird.

Aus der Reihe der verwendeten L_0 -Werte fällt der von Rayleigh 1.25071 (daraus: $N = 14.010$) stark heraus. Ändert man ihn, indem man zwei schon vor Jahren von Leduc als auffällig hoch beanstandete, aus der Reduktion von Stickoxydul abgeleitete Werte verwirft, so wird Rayleighs Mittelwert $L_0 = 1.25058$, in guter Übereinstimmung mit dem Gesamtmittel, das damit 1.25051 wird (0^0 , 760 mm, 45^0 Breite), entsprechend 1.25056 für $g = 980.665$. Das liefert den Wert

$$N = 14.008.$$

¹⁾ Journ. chim. phys. 21, 1 [1924].

²⁾ III. Bericht, B. 56, A, S. VIII [1923].

³⁾ III. Bericht, B. 56, A, S. VIII [1923].

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. 85, A, 82 [1911].

Dieser Wert ist auch deshalb am wahrscheinlichsten, weil er in den zitierten Versuchen der Zersetzung von Natriumazid zu $\text{Na} = 23.00$ führt. Er wird daher von den Verfassern als der beste angesehen, wie er ja auch mit dem chemisch bestimmten identisch ist.

E. Moles⁴⁾ hat in jüngster Zeit sämtliche nach physiko-chemischen und modern-chemischen Methoden ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen von Wasserstoff, Chlor und Brom, die als Präzisionsmessungen betrachtet werden dürfen, einer gründlichen Kritik unterzogen und unter Benutzung der neuesten und zuverlässigsten Werte für die Dichten und Kompressibilitäten von Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor- und Bromwasserstoff eine Neuberechnung dieser fundamentalen, direkt auf Sauerstoff bezogenen Atomgewichte ausgeführt, wobei er zu folgenden genauen Werten gelangt:

Wasserstoff	H = 1.00777	± 0.00002
Chlor	Cl = 35.458	± 0.002
Brom	Br = 79.918	± 0.002

Diese Werte stimmen mit den auf rein chemischem Wege nach klassischen Methoden ermittelten sehr gut überein, denn für $\text{Ag} = 107.88$ ergeben sich:

Chlor	Cl = 35.457
Brom	Br = 79.916.

II. Nach chemisch-gravimetrischen Verfahren bestimmte Atomgewichte.

Fundamentale Atomgewichte: Natrium, Silber, Chlor.

Einen Beitrag zur Kenntnis der fundamentalen At.-Geww. von Natrium, Silber und Chlor bildet eine von Zintl und Meuwesen⁵⁾ im Laboratorium von O. Hönigschmid ausgeführte Untersuchung über das Verhältnis von Natriumnitrat zu Natriumchlorid.

Die moderne Bestimmung des At.-Gew. des Natriums ergab Richards und Wells durch Analyse des Bromids und Chlorids den Wert $\text{Na} = 22.998$, der von Goldbaum durch Elektrolyse der beiden Halogenide mit Silber-Anoden bestätigt wurde. Trotzdem benutzten Richards und Hoover 1915 bei der Bestimmung der At.-Geww. von C und S aus den Verhältnissen $\text{Na}_2\text{CO}_3:2\text{Ag}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4$ das At.-Gew. $\text{Na} = 22.995$ und kamen so zu den sehr unwahrscheinlichen Werten $\text{C} = 12.005$ und $\text{S} = 32.060$.

Durch die Überführung von NaNO_3 in NaCl sollte das At.-Gew. des Natriums auf einem anderen Wege unabhängig von der Silberbasis bestimmt werden. Aus diesem Verhältnis $\text{NaNO}_3:\text{NaCl}$ müssen sich aber auch unter Zuhilfenahme der schon aus den Arbeiten von Richards und seiner Schule mit höchster Genauigkeit bekannten Verhältnissen $\text{NaCl}:\text{Ag}$ und $\text{AgCl}:\text{Ag}$ die At.-Geww. von Silber und Chlor, bezogen auf $\text{O} = 16.000$, einzig und allein unter der Voraussetzung von $\text{N} = 14.008$ berechnen lassen. Dies ist um so wichtiger, als das At.-Gew. des Silbers, bezogen auf Sauerstoff, mit

⁴⁾ Privatmitteilung von Moles. Die ausführliche Mitteilung wird demnächst in der Zeitschrift für Physikalische Chemie erscheinen.

⁵⁾ Zintl und Meuwesen, Z. a. Ch. 136, 223 [1924].

einer Unsicherheit von $\pm \frac{1}{10000}$ behaftet ist und bis jetzt die Wahl zwischen den beiden möglichen Werten 107.88 und 107.87 nicht getroffen werden konnte. Auch für das Chlor haben wir zwei Werte, nämlich 35.457 und 35.461, von denen der erste mittels der klassischen chemisch-gravimetrischen und der letztere mit Hilfe der physiko-chemischen Methoden ermittelt wurde.

Zur Reinigung des Natriumnitrats wurde das reinste käufliche Salz sechsmal aus Wasser in Platingefäßen umkrystallisiert. Es erschien nach der dritten Krystallisation frei von Sulfat und Chlorid, was nephelometrisch festgestellt wurde. Spektroskopisch war kein Kalium mehr nachzuweisen. Das getrocknete Nitrat wurde zwecks Entfernung jeder Spur Wasser vorsichtig geschmolzen, nach dem Erstarren gepulvert und im Exsiccator aufbewahrt. Daß beim Schmelzen des Nitrats keine Sauerstoff-Abgabe unter Nitrit-Bildung erfolgte, wurde durch die Reaktion von P. Grieb mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin erwiesen.

Gewogene Mengen des Nitrats, das durch Erhitzen auf 260° bis zur Gewichtskonstanz von anhängender Feuchtigkeit befreit worden war, wurden durch Erhitzen im HCl-Strom im Einfüllapparat von Richards und Parker in Natriumchlorid übergeführt und dieses gewogen. Jede einzelne Operation wurde genau studiert und ihre Zuverlässigkeit festgestellt, so namentlich die Vollständigkeit der Umwandlung des Nitrats in Chlorid durch den negativen Ausfall der Diphenylamin-Reaktion.

Alle Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und für das Vakuum korrigiert.

Nr.	NaNO ₃ im Vak.	NaCl im Vak.	NaNO ₃ :NaCl
1	3.37222	2.31984	1.45421
2	2.87638	1.97796	1.45422
3	2.96933	2.04188	1.45421
4	3.15073	2.16664	1.45420
5	3.12297	2.14753	1.45421
6	3.23126	2.22192	1.45426
7	3.20699	2.20526	1.45425
8	2.82496	1.94258	1.45423
9	3.27862	2.25452	1.45424
10	3.36113	2.31136	1.45418
	<u>31.39459</u>	<u>21.58859</u>	<u>1.45422</u>

Diese zehn ausgezeichnet übereinstimmenden Bestimmungen ergeben demnach als Mittel für das gesuchte Verhältnis NaNO₃:NaCl den Wert 1.45422 ± 0.000077 . Die maximale Differenz der Einzelwerte beträgt nur $\frac{1}{18000}$ und der mittlere Fehler des Mittelwertes $\frac{1}{180000}$.

Aus dem Ergebnis dieser Analysen und den schon bekannten Verhältnissen AgCl:Ag = 1.328668 und NaCl:Ag = 0.541854 berechnen die Autoren für N = 14.008 die At.-Geww.:

$$\mathbf{Ag = 107.880; Na = 22.9985; Cl = 35.457.}$$

Das Verhältnis AgCl : Ag.

Lorenz und Bergheimer⁶⁾ führten eine Chlorsilber-Synthese aus, deren Zweck nicht die genaue Ermittlung des Verhältnisses AgCl:Ag war; vielmehr sollte nur festgestellt werden, ob unter den von den Autoren be-

⁶⁾ Lorenz und Bergheimer, Z. a. Ch. 138, 205 [1924].

folgten Arbeitsbedingungen dieses Verhältnis mit einer Genauigkeit von 0.002 % bestimmt werden könne, was mit Rücksicht auf gleichzeitige Untersuchungen über die Trennung der Isotopen des Chlors von Wichtigkeit schien.

Grundsätzlich bestand die Methode in der Umwandlung einer gewogenen Menge Silber auf nassem Wege in Chlorsilber, wobei aber Filtration vermieden wurde, eine Methode, die bereits Richards angewandt hatte. Leider wurde nicht eigentliches At.-Gew.-Silber, das nach den Standard-Methoden gereinigt war, angewandt, sondern reinstes käufliches Elektrolyt-Silber der Gold- und Silberscheide-Anstalt, das für Absolutbestimmungen nicht als vollkommen einwandfrei angesehen werden kann.

Zur Durchführung der Synthesen wurde eine gewogene Menge Silber (1—10 g) in einem gewogenen Porzellantiegel in Salpetersäure gelöst und durch Einwirkung von HCl-Gas in Chlorsilber umgewandelt, die Säuren abgedampft, das zurückbleibende AgCl getrocknet, geschmolzen und gewogen.

Auf die Wägung wurde alle Sorgfalt verwendet und die Gewichte genauest bis auf Hundertstel-, oft auch Tausendstel-Milligramme bestimmt. Wenn auch diese wichtige Operation mit physikalischer Präzision durchgeführt erscheint, so ließe sich die chemische Synthese noch in wesentlichen Punkten verbessern. So würden sich manche Schwierigkeiten, mit denen die Autoren zu kämpfen hatten, vermeiden lassen, wenn der Porzellantiegel durch einen geeigneten Quarzkolben ersetzt worden wäre, bei dem der Gefahr des Verspritzens bei Auflösen, Eindampfen und Schmelzen viel wirksamer begegnet werden könnte, als durch das Auflegen eines Uhrglases auf den kleinen Tiegel.

Der Angabe der Autoren, daß aus Lösung gefälltes Chlorsilber die letzten Anteile des festgehaltenen Wassers erst beim beginnenden Schmelzen abgibt, kann der Referent (Hönigschmid) nicht ohne weiteres zustimmen. Seine vieljährige Erfahrung sagt ihm, daß Chlorsilber, das 12 Stdn. bei 300° getrocknet worden war, beim nachfolgenden Schmelzen nur in seltenen Fällen noch einen Gewichtsverlust erleidet, der bei Gewichtsmengen von ca. 5 g kaum jemals 0.1 mg überschreitet. Es kommt lediglich auf die Dauer der Erhitzung an.

Die Autoren vergleichen die gefundenen Mengen Chlorsilber mit den für das gewogene Ag berechneten Mengen, wobei sie für die At.-Gew. von Ag und Cl die Werte 107.87 bzw. 35.454 annehmen. Berücksichtigt man nur jene Analysen, welche mit dem besten Silber ausgeführt wurden, so zeigen die gefundenen AgCl-Mengen gegenüber den berechneten eine mittlere Abweichung von ca. 0.003 %, und zwar ist dieselbe fast immer negativ. Damit wäre auch die gestellte Frage, ob das Verhältnis AgCl:Ag nach der Arbeitsweise der Autoren mit einer Genauigkeit von 0.002 % bestimmt werden könne, im negativen Sinne beantwortet.

In der folgenden Tabelle sind die mit dem reinsten Silber, das zur Verfügung stand, ausgeführten Analysen zusammengestellt. Die Verhältnisse AgCl:Ag wurden von uns berechnet (s. S. VI, oben).

Diese 12 Chlorsilber-Synthesen ergeben als Mittel für das Verhältnis AgCl:Ag den Wert 1.328626, der mit dem klassischen Werte von Richards und Wells AgCl:Ag = 1.328668 nahe übereinstimmt. Die Abweichung dürfte durch die Unreinheit des verwendeten Silbers und durch die auch von den Autoren erwähnten und bei der befolgten Arbeitsweise unvermeidbaren Versuchsfehler zu erklären sein.

VI

Nr.	Ag	AgCl gef.	AgCl ber.	AgCl: Ag
3	0.87721	1.16545	1.16552	1.328587
4	2.92760	3.88975	3.88981	1.328648
13	6.76790	8.99196	8.99231	1.328619
14	7.46311	9.91585	9.91601	1.328649
15	7.21049	9.58002	9.58036	1.328623
16	5.93154	7.88119	7.88106	1.328692
17	6.37384	8.46843	8.46873	1.328623
18	5.70374	7.57781	7.57839	1.328569
19	6.99230	9.29004	9.29046	1.328610
20	7.41671	9.85438	9.85436	1.328673
21	5.72608	7.60788	7.60807	1.328637
22	8.01869	10.65352	10.65419	1.328586

Mittel 1.328626

In diesem Zusammenhange sei noch einer Untersuchung von Lorenz und Bergheimer⁷⁾ Erwähnung getan, welche sich mit der Löslichkeit von Chlorsilber und der Gay-Lussacschen Silber-Titration beschäftigt und damit für die klassischen Methoden der At.-Gew.-Forschung von Bedeutung ist.

Die Autoren bestätigen zunächst die Angaben von Stas, daß eine unlösliche Modifikation von Chlorsilber existiert, die sich nach dem Aufkochen einer beliebigen Chlorsilber-Lösung beim Abkühlen im Dunkeln abscheidet; ihre Löslichkeit bei 15° beträgt viel weniger als $2 \cdot 10^{-7}$ Mol. pro Liter Wasser. Sie ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, löslich in heißem Wasser, ist dann sehr lichtempfindlich und geht in eine bei niedriger Temperatur lösliche Modifikation über.

Die Löslichkeit des AgCl wurde nach einer neuen Methode durch wechselseitiges Eintropfen sehr verd. NaCl- und AgNO₃-Lösungen in reines Wasser, das sich in einer seitlich beleuchteten Flasche im Thermostaten befand, bestimmt. Aus dem Auftreten des Tyndall-Kegels wurde auf die Überschreitung der Sättigungskonzentration geschlossen. Die Ergebnisse stimmen mit dem bisherigen Löslichkeitswert überein. Es wurde weiter die Abhängigkeit der Löslichkeit des AgCl von gewissen Zusätzen wie HNO₃, NaNO₃, Essigsäure und Natriumacetat untersucht. Die Titration bei Vorhandensein von überschüssigem NaCl oder AgNO₃ führte zu einer Bestätigung der Formel von Nernst für die Löslichkeits-Beeinflussung eines Elektrolyten.

Kupfer.

Ruer und Bode⁸⁾ bestimmten das At.-Gew. des Kupfers durch Reduktion des Kupferoxyds mit Wasserstoff.

Als Ausgangsmaterial dienten Elektrolyt-Kupfer oder Eisenkupfer-Legierungen. Ersteres wurde durch mehrmalige Elektrolyse aus salpetersaurer Lösung unter elektromagnetischem Rühren und Zusatz von etwas Harnstoff gereinigt, aus letzterem wurde nach der Auflösung in Salpetersäure das Kupfer als Sulfid zweimal hintereinander abgeschieden und die Lösung gleichfalls elektrolysiert, das Elektrolyt-Kupfer nochmals gelöst und die Elektrolyse unter Zusatz von Harnstoff wiederholt.

⁷⁾ Lorenz und Bergheimer, Z. a. Ch. 137, 141 [1924].

⁸⁾ Ruer und Bode, Z. a. Ch. 137, 101 [1924].

Das Kupferoxyd wurde entweder auf nassem Wege durch Fällung mit Kaliumcarbonat oder durch Calcinieren des Nitrats dargestellt. Um das Oxyd von absorbierten Gasen zu befreien, mußte es im Sauerstoff auf hohe Temperaturen erhitzt werden. Dabei zeigte es sich, daß bei 1000° keine Gewichtskonstanz erreicht wird, sondern eine stetige Gewichtsabnahme stattfindet. Auch wenn die Gase bereits abgegeben sind, tritt noch weitere Gewichtsabnahme ein, offenbar infolge von Dissoziation des Oxyds, die bei langsamem Abkühlen teilweise, aber nicht vollständig, rückgängig gemacht wird. Weitere Versuche ergaben, daß Kupferoxyd, das durch wiederholtes Erhitzen auf 1050° vollständig entgast und dann jedesmal durch mehrstündiges Erhitzen auf 700° wieder möglichst regeneriert worden war, bis etwa 800° in seiner Zusammensetzung von der Temperatur unabhängig ist, wenn es mit Sauerstoff von 1 Atm.-Druck in Berührung bleibt. Oberhalb dieser Temperatur bildet sich Kupferoxydul, das im Oxyd gelöst bleibt, und zwar bei 1000° bereits zu 0.11% Cu₂O.

Glüht man CuO wiederholt in Luft bei 1000°, so tritt bei den ersten Glühungen ein stärkerer Gewichtsverlust ein, während er bei den späteren nur ganz gering ist. Es wurde deshalb das für die Reduktionen bestimmte Oxyd achtmal zur Vertreibung der Gase bei 1000° geglüht und dann jedesmal mehrere Stunden bei 700° erhitzt. Das so vorbereitete, stark gesinterte Kupferoxyd wurde im Achatmörser gepulvert und diente dann als eigentliches Ausgangsmaterial für die Analysen. Es wurde in einem zum konstanten Gewicht geglühten unglasierten Porzellanschiffchen, das im Sauerstoffgebläse oberflächlich glasiert war, bei 700° zur Gewichtskonstanz geglüht, wenn diese erreicht war, mit elektrolytischem Wasserstoff reduziert und das Metall bis zur Gewichtskonstanz im Wasserstoff auf 750° erhitzt.

Die Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt und für den luftleeren Raum korrigiert.

Es wurden im ganzen acht quantitative Reduktionen ausgeführt, und zwar zwei (Nr. 1 und 6) mit dem durch Fällung, die übrigen sechs mit dem durch Glühen des Nitrats gewonnenen Oxyd,

	Nr. CuO im Vak.	Cu im Vak.	Cu:CuO	At.-Gew.
1	4.84480	3.86981	0.798755	63.552
2	3.28113	2.62113	0.798850	63.543
3	4.67558	3.73506	0.798644	63.540
4	2.57201	2.05458	0.798823	63.532
5	4.40776	3.52126	0.798878	63.553
6	3.07802	2.45887	0.798848	63.542
7	4.92491	3.93438	0.798874	63.552
8	6.17514	4.93316	0.798874	63.552
			<u>0.798856</u>	<u>63.546</u>

Aus diesen acht Bestimmungen ergibt sich für das von uns berechnete Verhältnis Cu:CuO der Wert 0.798856 und das At.-Gew. Cu = 63.546, bezogen auf O = 16.000, gegenüber dem von Richards auf elektrochemischem Wege aus dem Verhältnis Cu:Ag bestimmten Wert Cu = 63.57, bezogen auf Ag = 107.88.

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung kann nicht als entscheidend angesehen werden und stellt auch keinen Fortschritt gegenüber den bisherigen Bestimmungen dieses Verhältnisses dar, da nicht erwiesen wurde, daß tatsächlich wohldefiniertes CuO zur Wägung kam. Das Oxyd war zwar bei 700° gewichtskonstant, doch ist damit nicht gesagt, daß es tatsächlich frei von okkludierten Gasen und andererseits nicht schon partiell dissoziiert gewesen sei.

Aluminium.

Die i. J. 1920 von Richards und Krepelka⁹⁾ ausgeführte vorläufige Bestimmung des At.-Gew. des Aluminiums, die als Mittel von vier Analysen des Bromids den Wert $Al = 26.963$ ergab, wurde von Krepelka¹⁰⁾ durch die Synthese und Analyse von $AlCl_3$ vervollständigt.

Die Darstellung des Chlorids erfolgte durch Einwirkung von trockenem Chlor auf reinstes käufliches Aluminium-Metall bei ca. 500^0 und die Reinigung des Chlorids durch wiederholte fraktionierte Sublimation im Stickstoff-Strom bzw. im Hochvakuum. Die hierzu benötigte Apparatur war ganz aus Glas gefertigt, das Reaktionsrohr, in dem die Bildung des Chlorids erfolgte, aus böhmischem Hartglas, durch gasdichte Schlifflöcher mit den übrigen Teilen der Apparatur verbunden. Bei den wiederholten Sublimationen wurden jedesmal die leichtest- und die schwerstflüchtigen Anteile verworfen, von denen die ersteren Siliciumchlorid, die letzteren, die anfänglich gelb gefärbt waren, Eisenchlorid enthalten konnten.

Das in evakuierten Glaskugeln gesammelte Analysenmaterial war reines, weißes $AlCl_3$. Die Kugeln wurden sowohl in Luft als auch unter Wasser gewogen und durch Schütteln mit unterkühltem Eis in verschlossenen starkwandigen Kolben zerschlagen. Diese Methode hatte sich schon bei der Untersuchung des Bromids besonders bewährt, da durch die tiefe Temperatur die sonst sehr heftige Reaktion zwischen Halogenid und Wasser so gemäßigt wird, daß die Auflösung ohne Verlust an Halogenwasserstoff erfolgt. Die Glaskerben der Kugel wurden auf einem gewogenen Platin-Neubauer-Tiegel gesammelt und gewogen. Die Bestimmung des Verhältnisses $AlCl_3:3Ag$ geschah nach der üblichen Harvard-Methode mit Hilfe des Nephelometers.

Die verwendeten Reagenzien waren nach den Standard-Methoden der Harvard-Schule gereinigt, und die Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert.

Es wurden zwölf Kugeln, die ebenso viel Fraktionen des Chlorids darstellten, untersucht und elf Analysen ohne Unfall zu Ende geführt.

Frakt.	$AlCl_3$ im Vak.	Ag im Vak.	$AgCl_3:3Ag$	At.-Gew.
1	1.71036	4.15127	0.412009	26.969
2	2.59733	6.30438	0.411988	26.962
4	1.98148	4.80897	0.412038	26.978
5	2.73108	6.62852	0.412019	26.972
6	3.18750	7.73663	0.412001	26.966
7	1.37059	3.32652	0.412019	26.972
8	2.99900	7.27846	0.412038	26.978
9	3.77259	9.15600	0.412035	26.977
10	2.88939	7.01296	0.412007	26.968
11	2.22557	5.40157	0.412023	26.973
12	1.88892	4.58440	0.412032	26.976
			Mittel 0.412019	<u>26.972 ± 0.001</u>

Der Mittelwert ist um 0.003 höher als der bei den vorläufigen Bromid-Analysen erhaltene. Der Autor betrachtet die Zahl $Al = 26.97$ als das derzeit wahrscheinlichste At.-Gew. des Aluminiums. Nach Aston ist das Aluminium ein Reinelement und sein At.-Gew. 27.0.

⁹⁾ Richards und Krepelka, Am. Soc. **42**, 2221 [1920].

¹⁰⁾ Krepelka, Am. Soc. **46**, 1343 [1924].

Die Kommission sieht sich veranlaßt, den neuen Wert

$$Al = 26.97,$$

der durch moderne Analysen sowohl des Bromids wie auch des Chlorids gestützt wird, an Stelle des bisher gültigen $Al = 27.1$ in die Tabelle aufzunehmen.

Yttrium.

Die Unsicherheit, die bezüglich des At.-Gew. des Yttriums besteht und die schon in der Verschiedenheit des diesbezüglichen Zahlenwertes in den derzeit verwendeten nationalen Atomgewichtstabellen zum Ausdruck kommt, veranlaßte Hönigschmid und Meuwsen¹¹⁾ zu einer Revision dieser Konstante durch die Analyse des Yttriumchlorids.

Die Autoren untersuchten drei Yttrium-Präparate, die ihnen von Auer von Welsbach und von Wilh. Prandtl zur Verfügung gestellt wurden.

Das Präparat Auer war durch fraktionierte Krystallisation der Ammoniumdoppeloxalate und nachfolgende oftmals wiederholte Fällung der basischen Nitrate gereinigt. Dieses Präparat zeigte in konz. Nitratlösung noch die stärkste Absorptionsbande des Holmiums und im Röntgen-Spektrum deutlich die Dysprosium-Linie.

Das Prandtl'sche Präparat I wurde durch fraktionierte Krystallisation der Bromate aus einer schon vorgereinigten Roh-Yttrium-Fraktion gewonnen. Aus den Endlaugen wurde ganz farblose Yttererde abgeschieden, in der sich durch das Absorptionsspektrum nur eine Spur von Holmium nachweisen ließ.

Zur Gewinnung des Präparates II benutzte Prandtl Yttriumbromat-Fractionen, die kein Holmium, sondern lediglich kleine Mengen Erbium enthielten. Durch fraktionierte basische Fällung in Gegenwart von Zinknitrat und viel Ammoniumnitrat wurde das Erbium ausgefällt und aus der Lauge eine farblose Yttererde gewonnen, deren sirupöse Nitratlösung in 10 cm dicker Schicht die stärkste Absorptionslinie des Erbiums nur andeutungsweise erkennen ließ, während das Röntgen-Spektrum keine fremden Linien zeigte.

Alle drei Präparate wurden durch wiederholte Fällung der Oxalate, nachfolgende Umwandlung in Chlorid und mehrmalige Krystallisation desselben aus salzsaurer Lösung unter Einleiten von Chlorwasserstoff gereinigt.

Für die Zwecke der Analyse wurde das Chlorid zunächst im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure möglichst getrocknet, dann in einem Platinschiffchen durch vorsichtiges, lang andauerndes Erhitzen im HCl-Strom bei ganz allmählich gesteigerter Temperatur vollständig entwässert und schließlich geschmolzen. Nur bei Befolgung der im einzelnen beschriebenen Arbeitsweise gelang es, ein in Wasser vollkommen klar lösliches Produkt zu erhalten, das frei von schwer löslichem Oxychlorid war. Es wurden die beiden Verhältnisse $YCl_3:3Ag:3AgCl$ in der üblichen Weise durch nephelometrische Titration und Wägung des gefällten Chlorsilbers bestimmt.

Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert und durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt.

¹¹⁾ Hönigschmid und Meuwsen, Z. a. Ch. 140, 341 [1924].

Präparat Prandtl I.

Verhältnis $YCl_3:3 AgCl$

Nr.	YCl_3 im Vak.	$AgCl$ im Vak.	$YCl_3:3 AgCl$	At.-Gew.
1	2.57083	5.65560	0.454564	89.095
2	2.58173	5.67954	0.454567	89.098
3	2.74241	6.03323	0.454551	89.091
	<u>7.89497</u>	<u>17.36837</u>	<u>0.454561</u>	<u>89.095</u>

Verhältnis $YCl_3:3 Ag$

Nr.	YCl_3 im Vak.	Ag im Vak.	$YCl_3:3 Ag$	At.-Gew.
3a	2.74241	4.54086	0.603941	89.088

Präparat Auer.

Verhältnis $YCl_3:3 AgCl$

Nr.	YCl_3 im Vak.	$AgCl$ im Vak.	$YCl_3:3 AgCl$	At.-Gew.
4	2.72339	5.99220	0.454489	89.064
5	2.98741	6.57340	0.454470	89.056
6	3.70222	8.14633	0.454465	89.054
7	4.02400	8.85460	0.454453	89.049
8	2.28303	5.02335	0.454484	89.062
	<u>15.72005</u>	<u>34.58988</u>	<u>0.454472</u>	<u>89.057</u>

Verhältnis $YCl_3:3 Ag$

Nr.	YCl_3 im Vak.	Ag im Vak.	$YCl_3:3 Ag$	At.-Gew.
5a	2.98741	4.94746	0.603827	89.052
6a	3.70222	6.13106	0.603847	89.058
7a	4.02400	6.66401	0.603841	89.056
8a	2.28303	3.78075	0.603856	89.061
	<u>12.99666</u>	<u>21.52328</u>	<u>0.603843</u>	<u>89.057</u>

Präparat Prandtl II.

Verhältnis $YCl_3:3 AgCl$

Nr.	YCl_3 im Vak.	$AgCl$ im Vak.	$YCl_3:3 AgCl$	At.-Gew.
9	2.57930	5.67874	0.454203	88.941
10	2.98800	6.57793	0.454246	88.960
11	2.80296	6.17068	0.454238	88.957
12	3.10590	6.83800	0.454212	88.945
	<u>11.47616</u>	<u>25.26553</u>	<u>0.454225</u>	<u>88.951</u>

Verhältnis $YCl_3:3 Ag$

Nr.	YCl_3 im Vak.	Ag im Vak.	$YCl_3:3 Ag$	At.-Gew.
10a	2.98800	4.95092	0.603524	88.954
11a	2.80296	4.64434	0.603510	88.949
12a	3.10590	5.14642	0.603507	88.948
	<u>8.89686</u>	<u>14.74177</u>	<u>0.603514</u>	<u>88.950</u>

Die Analysen ergeben für die drei Präparate folgende Werte:

Präparat Prandtl I.	Y = 89.09
„ Auer	Y = 89.06
„ Prandtl II	Y = 88.95

Das reinste unter diesen Präparaten war das an dritter Stelle genannte, und deshalb bringen die Autoren dem At.-Gew. $Y = 88.95$ das meiste Vertrauen entgegen und betrachten diese Zahl als das derzeit wahrscheinlichste At.-Gew. des Yttriums, zumindest als den maximalen Grenzwert desselben,

da durch Verunreinigung mit anderen seltenen Erden nur eine Erhöhung, nicht aber eine Erniedrigung dieses At.-Gew. bewirkt werden kann. Der gefundene Wert stimmt auch am besten mit dem Befund von Aston überein, dessen massenspektroskopische Untersuchungen ergaben, daß das Yttrium ein Reinelement mit dem At.-Gew. 89.0 ist.

Da die neueren Bestimmungen des At.-Gew. des Yttriums zu einem nahe bei 89.0 liegenden Werte führen, wie die von Fogg und James, $Y = 89.03$, und die vorliegende, die übrigens fortgesetzt werden soll, so glaubt die Kommission berechtigt zu sein, den Mittelwert

$$Y = 89.0$$

an Stelle des bisherigen $Y = 88.7$ in die Tabelle aufzunehmen, da er jedenfalls der Wahrheit näher kommt als dieser.

Silicium.

Hönigschmid und Steinheil¹²⁾ haben einige Analysen eines sehr reinen SiCl_4 ausgeführt, das ihnen von A. Stock zur Verfügung gestellt worden war. Dieser hatte Siliciumtetrachlorid durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum gereinigt und es in Glaskugeln eingeschmolzen. Die Reinheit des Präparates war durch Bestimmung der 0° -Tension, die bei jeder einzelnen Fraktion genau 76.6 mm entsprach, erwiesen worden. Das Präparat war zuverlässig frei von anderen Chloriden des Siliciums und frei von HCl .

Für die Analyse wurden die gewogenen Glaskugeln im verschlossenen starkwandigen Erlenmeyer-Kolben unter halogenfreier verd. Natronlauge zerschlagen, die Kugelscherben abfiltriert und gewogen. In der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung wurde das Verhältnis $\text{SiCl}_4:4\text{Ag}$ in üblicher Weise mittels nephelometrischer Titration bestimmt. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Nr.	Verhältnis $\text{SiCl}_4:4\text{Ag}$			At.-Gew.
	SiCl_4 im Vak.	Ag im Vak.	$\text{SiCl}_4:4\text{Ag}$	
1	1.49033	3.78443	0.393806	28.107
2	1.58040	4.01314	0.393806	28.107
3	1.59309	4.04534	0.393809	28.108
4	1.14539	2.90866	0.393786	28.099
			<u>Mittel 0.393802</u>	<u>28.105</u>

Aus diesen Analysen ergibt sich das At.-Gew. $\text{Si} = 28.10$. Dieser Wert ist um ca. 0.04 höher, als der von Baxter durch Analyse des Chlorids und des Bromids ermittelte 28.06, der im Vorjahre von der Kommission in die Tabelle aufgenommen wurde.

Germanium.

Eine Neubestimmung des At.-Gew. des Germaniums mit Hilfe moderner Methodik wurde von Baxter und Cooper¹³⁾ durch die Analyse des Germaniumchlorids ausgeführt.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Germaniums dienten Zinkoxyd-Rückstände, aus welchen das Germanium gemeinsam mit Arsen nach der Methode von Dennis und Papish durch Destillation aus konz. salzsaurer

¹²⁾ Hönigschmid und Steinheil, Z. a. Ch. **141**, 141 [1924].

¹³⁾ Baxter und Cooper, Proc. Am. Acad. Arts and Sc. **59**, 235 [1924].

Lösung extrahiert wurde. Beide Elemente wurden im Destillat als Sulfide gefällt, der Hauptteil des Arsens (ca. 90%) durch Abrösten entfernt, das rückständige GeO_2 im Wasserstoff-Strom zu Metall reduziert und dieses geschmolzen. Dabei bildete sich auch ein ziemlich starkes Sublimat von Arsen. Die vollständige Trennung der beiden Elemente sollte durch die fraktionierte Destillation des Germaniumchlorids bewirkt werden.

Die Darstellung des Chlorids erfolgte durch Einwirkung von reinstem, trockenem Chlor auf das Roh-Germanium-Metall bei erhöhter Temperatur in einem ganz aus Glas bestehenden Apparate. Das erhaltene Chlorid wurde, nachdem überschüssiges Chlor durch Schütteln mit Quecksilber entfernt war, einer fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen. Es wurden dabei Hempelsche Fraktionieraufsätze, die mit Glaskugeln gefüllt waren, verwendet, die sich in Baxters Laboratorium bei ähnlichen Arbeiten bereits ausgezeichnet bewährt hatten. Im ganzen wurden zwanzig solcher fraktionierten Destillationen ausgeführt und bei jeder Proben der leichtest und der schwerst flüchtigen Anteile in Glaskugeln kondensiert, die abgeschmolzen wurden. Nach der siebenten Destillation war in der schwerst flüchtigen Fraktion keine Spur von Arsen nachzuweisen. Nach der neunten Destillation wurden jedesmal je eine bis zwei Proben der leichtest und der schwerst flüchtigen Fraktionen analysiert. Die Übereinstimmung der Ergebnisse erwies die Einheitlichkeit des Produktes und zeigte, daß das Germaniumchlorid in einer Reinheit vorlag, wie sie bisher wohl noch nicht erreicht wurde.

Die das Chlorid enthaltenden Kugeln wurden in Luft und zur Bestimmung des Auftriebs auch unter Wasser gewogen, dann in einem mit 4-n. Natronlauge beschickten und mit eingeschlifffenem Stopfen verschlossenen, starkwandigen Erlenmeyer-Kolben zerschlagen. Es erfolgte vollkommen klare Auflösung des Chlorids. Die Kugelscherben wurden in einem Platin-Neubauer-Tiegel gesammelt und gewogen. Blindversuche ergaben, daß der Gewichtsverlust der Glasscherben bei der Behandlung mit der Natronlauge nur wenige Hundertstel-Milligramm beträgt; eine entsprechende Korrektur wurde bei der Berechnung des wahren Gewichtes des Chlorids berücksichtigt.

In der filtrierten Lösung, die neben Natriumgermanat nur Natriumchlorid enthielt, wurde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Verhältnis $\text{GeCl}_4:4\text{Ag}$ mit Hilfe nephelometrischer Titration und in einigen Fällen auch durch Wägung des gefällten Chlorsilbers das Verhältnis $\text{GeCl}_4:4\text{AgCl}$ bestimmt. Die hierbei befolgte Arbeitsweise war die übliche der Harvard-Schule. Alle Wägungen wurden durch Substitution ausgeführt und für das Vakuum korrigiert.

Als Gesamtmittel der untereinander ausgezeichnet übereinstimmenden Analysen ergibt sich für das At.-Gew. des Germaniums der Wert $\text{Ge} = 72.60$.

Winkler, der Entdecker dieses Elements, erhielt durch Analyse des Chlorids $\text{Ge} = 72.5$, welche Zahl bisher in allen At.-Gew.-Tabellen angeführt wird. Muller^{13a)} hingegen fand vor kurzem durch Umwandlung des Natriumfluogermanats in Natriumchlorid $\text{Ge} = 72.42$. Die vorliegende Untersuchung ist sicherlich die vertrauenswürdigste unter den bisher ausgeführten Bestimmungen dieses At.-Gew., übertrifft die Winklersche durch die viel größere Sorgfalt, die auf die Reindarstellung des Analysenmaterials verwendet

^{13a)} John H. Muller, III. Ber. B. 56, A. S. XXII [1923].

Verhältnis $\text{GeCl}_4:4 \text{ Ag}$					
Nr.	GeCl_4	Ag	$\text{GeCl}_4:4 \text{ Ag}$	At.-Gew.	
1	4.32030	8.68794	0.497276	72.753	
2	4.86658	9.79368	0.496910	72.595	
3	5.16272	10.38523	0.497121	72.686	
4	3.85268	7.75291	0.496933	72.605	
5	4.67090	9.40026	0.496891	72.586	
6	4.27610	8.60470	0.496949	72.611	
7	5.96671	12.00757	0.496912	72.595	
8	4.53734	9.13083	0.496925	72.601	
9	3.11571	6.26980	0.496939	72.607	
10	3.97498	7.99922	0.496921	72.599	
11	5.07110	10.20475	0.496935	72.605	
12	4.91397	9.88831	0.496947	72.611	
13	6.05244	12.17963	0.496931	72.604	
14	5.21384	10.49232	0.496920	72.599	
15	5.20164	10.46730	0.496942	72.608	
16	4.34510	8.74401	0.496923	72.600	
17	4.18788	8.42760	0.496924	72.601	
18	4.24281	8.53785	0.496941	72.608	
Mittel ohne Analyse 1 und 3				0.496928	72.602

Verhältnis $\text{GeCl}_4:4 \text{ AgCl}$					
Nr.	GeCl_4	AgCl	$\text{GeCl}_4:4 \text{ AgCl}$	At.-Gew.	
12a	4.91397	13.13693	0.374058	72.635	
13a	6.05244	16.18202	0.374024	72.615	
14a	5.21384	13.94060	0.374004	72.604	
15a	5.20164	13.90710	0.374028	72.618	
16a	4.34510	11.61826	0.373989	72.595	
17a	4.418788	11.19773	0.373994	72.598	
18a	4.24281	11.34331	0.374036	72.622	
Mittel				0.374019	72.612
Mittel ohne Analyse 12a und 13a				0.374010	72.607
Mittel beider Serien					72.605

wurde, durch die viel größere Präzision der Analysenmethode und die weit höhere Zahl der Einzelbestimmungen. Mullers Methode kann nicht Anspruch auf große Vertrauenswürdigkeit erheben, da sie für Präzisionsbestimmungen schon mit Rücksicht auf den nicht genügend definierten Charakter der Ausgangs- Verbindung nicht geeignet ist. Es stellt deshalb das Ergebnis von Baxters Analysen das wahrscheinlichste At.-Gew. des Germaniums dar. Da überdies inzwischen auch die Analyse des Bromids von Baxter ausgeführt worden ist und das gleiche Resultat ergeben hat, so sieht sich die Kommission veranlaßt, den At.-Gew.-Wert

$$\text{Ge} = 72.60$$

in die Tabelle der praktischen At.-Geww. an Stelle des bisher gültigen, 72.5, aufzunehmen.

Zirkonium.

Das At.-Gew. des Zirkoniums gewann seit der Entdeckung des Hafniums besonderes Interesse, da anzunehmen ist, daß alle bisher untersuchten Zirkonium-Präparate Hafnium enthalten haben müssen, das in der Natur stets als Begleiter des Zirkoniums auftritt und von diesem nur schwer getrennt

werden kann, jedenfalls nicht aber durch die bisher zur Reinigung von Zirkonium-Präparaten angewendeten Krystallisationsmethoden. v. Hevesy und Jantzen zeigten, daß sämtliche ihnen zugänglichen historischen Zirkonium-Präparate, wie die von Marignac, Weibull und Venable, die bisher zu At.-Gew.-Bestimmungen gedient haben, Hafnium in wechselnden Mengen enthielten. Da das At.-Gew. des Hafniums etwa doppelt so hoch ist wie das des Zirkoniums, so sollte man annehmen, daß das bisherige Zirkonium-At.-Gew. zu hoch ist und eine Neubestimmung mit einem hafnium-freien Material zu einem niedrigeren Werte führen müsse. Doch die beiden im Folgenden besprochenen Untersuchungen zeigen, daß das Gegenteil richtig, d. h. das wahre At.-Gew. des Zirkoniums höher ist, als bisher angenommen wurde.

Venable und Bell¹⁴⁾, die im Jahre 1917 Zirkoniumchlorid analysierten und dabei zu dem ihnen nicht sehr vertrauenswürdig erscheinenden At.-Gew. $Zr = 91.76$ gelangten, sandten einige Proben ihres $ZrCl_4$ an v. Hevesy zwecks Feststellung des Hafniums-Gehaltes, der in drei Proben 1%, 0.95% und 0.7% HfO_2 nachweisen konnte. Nach Ansicht der Autoren ist der verschiedene Hafnium-Gehalt dieser drei Chlorid-Präparate, die von ein und derselben Darstellung stammen, wahrscheinlich eine Folge der bei der wiederholten Sublimation von Kugel zu Kugel erfolgten Fraktionierung der beiden gemischten Chloride. Korrigiert man den seinerzeit von Venable und Bell ermittelten At.-Gew.-Wert für den Hafnium-Gehalt, so ergibt sich für 1% HfO_2 der Mittelwert 91.19 und für 0.7% HfO_2 $Zr = 91.34$. Das Mittel hiervon wäre demnach $Zr = 91.26$, weshalb die Autoren glauben, daß der wahre At.-Gew.-Wert nicht weit von 91.2 entfernt sei.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen auf direktem Wege Hönigschmid, Zintl und Gonzales¹⁵⁾ durch Analyse von $ZrBr_4$, das aus hafnium-freiem Zirkon-Material hergestellt worden war.

Sie gingen von Kaliumzirkoniumfluorid aus, das v. Hevesy durch 21-malige Krystallisation aus einem 1% HfO_2 -haltigen Material hergestellt hatte, und das von den Autoren nach Überführung in das Oxychlorid durch 8-malige Krystallisation desselben weiter gereinigt worden war.

Die Reinheit des zu den Analysen verwendeten Zirkon-Materials wurde durch röntgenspektrographische Untersuchung erwiesen. Es konnte auch bei sehr langer Exposition keine Hf-Röntgen-Linie beobachtet werden. Durch Zusatz von 0.1% Cp_2O_3 wurde festgestellt, daß die $Cp-L\beta_2$ -Linie, welche Hf- $L\beta_1$ sehr nahe liegt, noch deutlich zu erkennen war, Hf- $L\beta_1$ jedoch nicht mehr, obwohl sie um 20% stärker ist. Daraus darf geschlossen werden, daß der Hf-Gehalt des Präparates geringer als 0.08% gewesen sein muß. Als Grenze für den möglichen Hafnium-Gehalt wird deshalb 0.05% HfO_2 angenommen.

Das $ZrBr_4$ wurde durch Einwirkung von Brom auf ein Gemisch von ZrO_2 und Zuckerkohle bei hoher Temperatur dargestellt und nach doppelter Sublimation in Stickstoff und im Hochvakuum auf mehrere gleichfalls evakuierte Glaskugeln verteilt und in diesen eingeschmolzen.

Die gewogenen Kugeln wurden im verschlossenen starkwandigen Erlenmeyer-Kolben unter Wasser zerschlagen, die Kugelscherben mittels eines

¹⁴⁾ Venable und Bell, Am. Soc. **46**, 1833 [1924].

¹⁵⁾ Hönigschmid, Zintl und Gonzales, Z. a. Ch. **139**, 293 [1924].

Platin-Neubauer-Tiegels abfiltriert, getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen dem Gewicht der gefüllten Kugel und den Glasscherben gab das Gewicht des Zirkoniumbromids. In der Lösung desselben wurden die beiden Verhältnisse $ZrBr_4:4Ag:4AgBr$ in üblicher Weise mit Hilfe des Nephelometers durch gravimetrische Titration und durch Wägung des gefällten Bromsilbers bestimmt. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Zwei orientierende gravimetrische Bestimmungen ergaben Folgendes:

Nr.	ZrBr ₄ im Vak.	AgBr im Vak.	ZrBr ₄ :4 AgBr	At.-Gew.
1	0.92989	1.69974	0.547078	91.29
2	1.98731	3.63278	0.547049	91.27
	<u>2.91720</u>	<u>5.73252</u>	<u>0.547064</u>	<u>91.28</u>

Die definitiven Analysen mit dem besten Material sind in den beiden nachfolgenden Tabellen wiedergegeben:

Verhältnis ZrBr ₄ :4 Ag				
Nr.	ZrBr ₄ im Vak.	Ag im Vak.	ZrBr ₄ :4 Ag	At.-Gew.
1	6.53943	6.86736	0.952248	91.25
2	2.12315	2.22965	0.952235	91.24
3	5.47989	5.75471	0.952244	91.25
4	2.20216	2.31263	0.952232	91.24
5	3.09729	3.25256	0.952262	91.26
	<u>19.44192</u>	<u>20.41691</u>	<u>0.952244</u>	<u>91.25</u>

Verhältnis ZrBr ₄ :4 AgBr				
Nr.	ZrBr ₄ im Vak.	AgBr im Vak.	ZrBr ₄ :4 AgBr	At.-Gew.
1	6.53943	11.95444	0.547029	91.26
2	2.12315	3.88129	0.547022	91.25
3	5.47989	10.01763	0.547025	91.25
4	2.20216	4.02582	0.547009	91.24
5	3.09729	5.66210	0.547021	91.25
	<u>19.44192</u>	<u>35.54128</u>	<u>0.547021</u>	<u>91.25</u>

Aus diesen zehn Bestimmungen ergibt sich das At.-Gew. Zr = 91.25. Nimmt man an, daß dieses Präparat noch maximal 0.05% HfO₂ enthalten haben kann, so erniedrigt sich der Wert auf Zr = 91.22.

Als derzeit wahrscheinlichstes At.-Gew. des Zirkoniums ist demnach der Wert

$$\mathbf{Zr = 91.2}$$

zu betrachten, und diesen nimmt die Kommission in die Tabelle an Stelle des bisherigen Zr = 90.6 auf.

In Übereinstimmung mit diesem Befund steht auch Aston's^{15a)} neueste Untersuchung über das Massenspektrum des Zirkoniums, welche die sichere Feststellung der Zr-Isotopen 90, 92 und 94 erlaubte, während ein viertes Isotop vom At.-Gew. 96 als sehr zweifelhaft erscheint. Aus den relativen Intensitäten der Linien der drei ersten Isotopen läßt sich das At.-Gew. des Zr zu 91.2 berechnen. Sollte tatsächlich auch noch das vierte Isotop 96 vorhanden sein, so würde sich das At.-Gew. auf 91.4 erhöhen.

^{15a)} Aston; Nature 114, 273 [1924].

Hafnium.

Eine direkte Bestimmung des At.-Gew. des Hafniums nach der für das Zirkonium ausgearbeiteten Methode durch Analyse von HfBr_4 wurde von Hönigschmid und Zintl¹⁶⁾ ausgeführt.

Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchung diente ein Hafnium-Präparat, das den Autoren von v. Hevesy zur Verfügung gestellt wurde. Es war durch fraktionierte Krystallisation des Ammonium-Doppelfluorids weitgehend von Zirkonium befreit worden, und sein Zr-Gehalt wurde durch Zusatz bekannter Mengen Y_2O_3 und Vergleich der Intensitäten entsprechender Linien im Röntgen-Spektrum zu ca. 6% ZrO_2 geschätzt.

Das HfBr_4 wurde in gleicher Weise wie das ZrBr_4 dargestellt und analysiert.

Bromid im Vak.	AgBr im Vak.	Bromid:4 AgBr	At.-Gew.
1.91712	2.92983	0.65435	171.87
0.92661	1.41600	0.65439	171.90
		<u>0.65436</u>	<u>171.88</u>
		Mittel	

Es ergibt sich somit für das At.-Gew. dieser Hafnium-Fraktion, die, wie nachgewiesen, noch einige Prozente Zirkonium enthielt, der Wert 171.88, der offensichtlich zu niedrig ist. Wenn man für den Zirkonium-Gehalt eine Korrektur anbringen wollte, so würde sich für das Hafnium die Zahl 180.8 berechnen, deren Genauigkeit aber angesichts der Unsicherheit der Röntgen-Korrektur nur gering sein kann.

In jüngster Zeit haben Hönigschmid und Zintl¹⁷⁾ zwei ihnen ebenfalls von v. Hevesy zur Verfügung gestellte Hafnium-Fractionen untersucht, die durch ca. 5000 Krystallisationen des Ammonium-Doppelfluorids gewonnen und sicherlich weit reiner waren als die früher analysierten. Eine Bestimmung des eventuellen Gehaltes an ZrO_2 wurde mit diesen beiden Präparaten nicht ausgeführt, da die vorgehende, weniger reine Fraktion, die nicht analysiert wurde, bei der röntgenspektrographischen Untersuchung einen ZrO_2 -Gehalt von ca. 0.5% erkennen ließ.

Es wurde wieder das HfBr_4 analysiert.

Die unreinere Fraktion II gab folgende Resultate:

HfBr_4 im Vak.	AgBr im Vak.	$\text{HfBr}_4:4 \text{ AgBr}$	At.-Gew.
1.50702	2.27562	0.662246	177.80
1.32549	2.00162	0.662209	177.78
		<u>0.662238</u>	<u>177.79</u>
		Mittel	

Nimmt man an, daß die Fraktion II im Maximum 0.5% ZrO_2 enthalten habe, wie die vorgehende Fraktion III, so würde sich aus den Ergebnissen der Analysen das At.-Gew. des reinen Hafniums zu $\text{Hf} = 178.5$ berechnen.

Die reinste Fraktion I gab die Werte:

HfBr_4 im Vak.	AgBr im Vak.	$\text{HfBr}_4:4 \text{ AgBr}$	At.-Gew.
1.33538	2.01436	0.662930	178.32
1.07786	1.62580	0.662972	178.35
		<u>0.662951</u>	<u>178.33</u>
		Mittel	

Diese reinste Hafnium-Fraktion zeigt demnach das At.-Gew. $\text{Hf} = 178.3$. Wenn man den oben aus den Analysen der Fraktion II unter Berücksichtigung

¹⁶⁾ Hönigschmid und Zintl, Z. a. Ch. **140**, 335 [1924].

¹⁷⁾ Originalmitteilung von Hönigschmid.

der Röntgen-Korrektur berechneten Wert $Hf = 178.5$ als ein Maximum ansieht, so ergeben sich jetzt für das gesuchte At.-Gew. zwei Grenzwerte, innerhalb deren das wahre At.-Gew. des Hafniums liegen wird.

So lange nicht erwiesen ist, daß die hier untersuchte Hafnium-Fraktion I noch Spuren von Zirkonium enthalten hat, darf der Wert

$$Hf = 178.3$$

als das wahrscheinlichste At.-Gew. des Hafniums angesehen werden, weshalb die Kommission denselben in die Tabelle der praktischen At.-Geww. aufnimmt.

Uranblei.

Hönigschmid und Birckenbach¹⁸⁾ untersuchten das Blei aus den Uranerzen von Katanga (belg. Kongo), die je nach dem Verwitterungszustand 6 bis ca. 28% PbO enthalten. Sie bestimmten das At.-Gew. dieses Bleis durch Analyse des Chlorids, und zwar durch Ermittlung des Verhältnisses $PbCl_2 : 2Ag$ in üblicher Weise mit Hilfe des Nephelometers. Zwecks Reinigung wurde das Roh-Chlorid in konz. Salzsäure unter Einleiten von HCl gelöst, durch Verdünnen wieder gefällt und einigemal aus Wasser umkrystallisiert. Die für die einzelnen Analysen bestimmten Proben wurden im HCl-Strom in der von den Autoren schon wiederholt verwendeten Quarzapparatur destilliert und geschmolzen. Das geschmolzene Chlorid löste sich vollkommen rückstandfrei in heißem Wasser, das mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert war.

Die Wägungen, mit Gegengewichten ausgeführt, wurden für das Vakuum korrigiert.

Nr.	PbCl ₂ im Vak.	Verhältnis PbCl ₂ : 2 Ag		At.-Gew.
		Ag im Vak.	PbCl ₂ : 2 Ag	
1	6.53232	5.08881	1.283664	206.049
2	5.79082	4.51117	1.283663	206.049
3	8.51297	6.63180	1.283660	206.047
	20.83611	16.23178	1.283662	206.048

Als Mittel dieser Analysen ergibt sich das At.-Gew. Pb = 206.048. Offenbar liegt hier reines Uranblei, d. h. das nicht mehr aktive Endprodukt der Uran-Zerfallsreihe vor, das ein Gemisch der beiden Isotopen RaG und AcD ist.

Auch Richards und Putzeys¹⁹⁾ untersuchten solches Uranblei von Katanga, fanden aber ein etwas höheres At.-Gew. als die vorgenannten Forscher.

Zur Reinigung wurde das Ausgangsmaterial dreimal als Nitrat aus saurer Lösung und zweimal als Chlorid aus Wasser umkrystallisiert (Präparat I). Das durch Konzentrierung der Mutterlaugen dieser Darstellung gewonnene Bleichlorid wurde wieder in Nitrat verwandelt, dreimal als solches aus stark saurer und zweimal aus wäßriger Lösung umkrystallisiert, dann als Chlorid gefällt und dieses noch dreimal umkrystallisiert (Präparat II). Nach Ansicht der Autoren mußte diese zweite Probe viel reiner sein als die erste.

¹⁸⁾ Hönigschmid und Birckenbach, B. 56, 1837 [1923].

¹⁹⁾ Richards und Putzeys, Am. Soc. 45, 2954 [1923].

Für die einzelnen Analysen wurden die jeweiligen Proben in Chlorwasserstoff geschmolzen. Jedesmal zeigte sich beim Auflösen des geschmolzenen und gewogenen Chlorids ein schwarzer, unlöslicher Rückstand, der auf einem tarierten Gooch-Tiegel gesammelt und gewogen wurde. Sein Gewicht wurde von dem des Chlorids in Abzug gebracht. Wie schon wiederholt erwähnt, ist diese Korrektur recht unsicher, läßt sich aber durch Destillation des Chlorids vollkommen vermeiden.

Es wurde das Verhältnis $\text{PbCl}_2:2 \text{ Ag}$ in üblicher Weise mit Hilfe des Nephelometers ermittelt und zum Vergleich auch Analysen mit gewöhnlichem Bleichlorid ausgeführt.

Die Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und für das Vakuum korrigiert.

Verhältnis $\text{PbCl}_2:2 \text{ Ag}$.				
Nr.	PbCl_2 im Vak.	Ag im Vak.	$\text{PbCl}_2:2 \text{ Ag}$	At.-Gew.
Probe A. Gewöhnliches Blei.				
1	5.70194	4.42331	1.28906	207.21
2	4.65819	3.61405	1.28891	207.18
3	4.87664	3.78388	1.28879	207.15
			Mittel 1.28892	207.18
Probe B. Katanga-Blei (vorläufige Analysen).				
4	3.38089	2.63325	1.28392	206.10
5	4.21302	3.28093	1.28409	206.14
			Mittel 1.28400	206.12
Probe C. Katanga-Blei (endgültige Analysen).				
6	3.66388	2.85263	1.28439	206.20
7	4.30262	3.34997	1.28438	206.20
			Mittel 1.28438	206.20

Die relativ große Differenz zwischen den At.-Geww. der Proben I und II erklären die Autoren mit dem anscheinend verschiedenen Reinheitsgrad derselben, und sie geben der Probe II und somit dem At.-Gew.-Wert $\text{Pb} = 206.20$ den Vorzug. Sie nehmen an, daß das untersuchte Präparat 88% Uranblei und 12% gewöhnliches Blei enthalten habe.

Die Differenz zwischen den Ergebnissen der beiden hier besprochenen Untersuchungen, die sich mit dem Uranblei von Katanga beschäftigen, dürfte auf die verschiedene Zusammensetzung des wenig definierten Ausgangsmaterials zurückzuführen sein.

Antimon.

Hönigschmid, Zintl und Linhard²⁰⁾ unternahmen eine Revision des At.-Gew. des Antimons, die ihnen notwendig erschien, da die vor kurzem von Willard und Mc Alpine²¹⁾ ausgeführte Analyse des SbBr_3 einen wesentlich höheren Wert ergeben hatte, als bisher auf Grund der gleichen Bestimmung durch Cooke allgemein angenommen worden war. Die Deutsche At.-Gew.-Kommission hat die Willardsche Zahl $\text{Sb} = 121.8$ in die Tabelle an Stelle der bisher international gültigen 120.2 aufgenommen, ohne eine Bestätigung abzuwarten, da ihr in Anbetracht der Wichtigkeit dieses all-

²⁰⁾ Hönigschmid, Zintl und Linhard, Z. a. Ch. **136**, 257 [1924].

²¹⁾ Willard und Mc Alpine, Am. Soc. **43**, 797 [1921].

täglich benötigten At.-Gew. und der vollen Vertrauenswürdigkeit der Willardschen Untersuchung, die gegenüber der Cookeschen einen großen Fortschritt bedeutete, ein solches Vorgehen gerechtfertigt erschien. Die trotzdem als notwendig erkannte Kontrolle des neuen Wertes sollte die vorliegende Untersuchung bringen.

Es wurde sowohl das Antimontribromid als auch das Chlorid analysiert. Im wesentlichen befolgten die Autoren die Arbeitsweise von Willard und Mc Alpine.

Die Reinigung des Antimon-Materials erfolgte nach der Methode von Groschuff durch sechsmal wiederholte Krystallisation von $\text{HSbCl}_4 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ unter Einleiten von HCl und Eiskühlung. Nach der dritten Krystallisation war kein Blei mehr nachweisbar. Die Chlorantimonsäure wurde vollständig hydrolysiert und die erhaltene rein weiße Antimonsäure durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure von Chlor befreit. Durch Calcinierung in Porzellantiegeln wurde die Antimonsäure in Tetroxyd übergeführt und dieses in Quarzschiffchen in einem Strom von elektrolytisch reinem Wasserstoff zu Metall reduziert. Das Metallpulver wurde im Wasserstoff-Strom zu Reguli geschmolzen.

Die beiden Antimonhalogenide wurden durch Einwirkung von Halogen auf das grob zerstoßene Metall dargestellt, zur Entfernung überschüssigen Halogens sowie zur Reduktion der primär gebildeten Pentahalogenide über grob gepulvertes Metall zuerst im Stickstoff-Strom längere Zeit geschmolzen erhalten, dann im Stickstoff destilliert und die Destillation noch zweimal im Hochvakuum wiederholt. Schließlich wurde das farblose Produkt auf evakuierte Glaskugeln verteilt und diese abgeschmolzen.

Für diese Operationen diente eine aus Glas gefertigte Apparatur. Die in Luft und unter Wasser gewogenen Kugeln wurden in einem verschlossenen starkwandigen Kolben unter einer Lösung von Weinsäure zerschlagen und nach erfolgter Auflösung die Kugelscherben auf einem Platin-Neubauer-Tiegel gesammelt und gewogen. Blindversuche zeigten, daß bei dieser Behandlung die Glaskugeln keinen in Betracht kommenden Gewichtsverlust erleiden.

Die Bestimmung der Verhältnisse $\text{SbCl}_3:3\text{Ag}:3\text{AgCl}$ und $\text{SbBr}_3:3\text{Ag}:3\text{AgBr}$ erfolgte in üblicher Weise mit Hilfe des Nephelometers. Alle Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Antimontribromid.

Verhältnis $\text{SbBr}_3:3\text{Ag}$.

Präp. Nr. d. Kugel	SbBr_3 im Vak.	Ag im Vak.	$\text{SbBr}_3:3\text{Ag}$	At.-Gew.
I 1	2.76166	2.74238	1.11700	121.76
I 2	3.72476	3.33482	1.11693	121.74
I 4	6.34549	5.68097	1.11697	121.75
II 3	4.00283	3.58351	1.11701	121.76
II 4	4.67768	4.18771	1.11700	121.76
III 1	4.00923	3.58937	1.11697	121.75
III 3	4.17334	3.73624	1.11699	121.76
III 4	3.97909	3.56216	1.11704	121.77
			Mittel 1.11699	121.76

Verhältnis $\text{SbBr}_3 : 3 \text{AgBr}$.

Präp.	Nr. d. Kugel	SbBr_3 im Vak.	AgBr im Vak.	$\text{SbBr}_3 : 3 \text{AgBr}$	At.-Gew.
I	1	2.76166	4.30370	0.64169	121.77
I	2	3.72476	5.80516	0.64163	121.74
I	4	6.34549	9.88958	0.64163	121.74
II	3	4.00283	6.23818	0.64167	121.76
II	4	4.67768	7.28981	0.64167	121.76
III	1	4.00923	6.24828	0.64165	121.75
III	3	4.17334	6.50411	0.64165	121.75
III	4	3.97909	6.20056	0.64173	121.80
				Mittel	0.64167
					121.76

Antimontrichlorid.

Verhältnis $\text{SbCl}_3 : 3 \text{Ag}$.

Präp.	Nr. d. Kugel	SbCl_3 im Vak.	Ag im Vak.	$\text{SbCl}_3 : 3 \text{Ag}$	At.-Gew.
I	1	3.77931	5.36164	0.70488	121.76
I	2	3.02584	4.29267	0.70489	121.76
I	3	3.51615	4.98791	0.70494	121.78
I	4	3.70530	5.25661	0.70488	121.76
I	5	3.43533	4.87367	0.70488	121.76
II	1	4.51074	6.39951	0.70486	121.75
II	3	3.60652	5.11671	0.70485	121.75
II	4	4.04921	5.74462	0.70487	121.75
				Mittel	0.70488
					121.76

Verhältnis $\text{SbCl}_3 : 3 \text{AgCl}$.

Präp.	Nr. d. Kugel	SbCl_3 im Vak.	AgCl im Vak.	$\text{SbCl}_3 : 3 \text{AgCl}$	At.-Gew.
I	1	3.77931	7.12381	0.53052	121.76
I	2	3.02584	5.70309	0.53056	121.78
I	3	3.51615	6.62766	0.53053	121.76
I	4	3.70530	6.98388	0.53055	121.77
I	5	3.43533	6.47484	0.53057	121.78
II	1	4.51074	8.50262	0.53051	121.75
II	3	3.60652	6.79833	0.53050	121.75
II	4	4.04921	7.63249	0.53052	121.76
				Mittel	0.53053
					121.76

Als Mittel dieser 32 Analysen des Antimonbromids und -chlorids ergibt sich das At.-Gew. des Antimons zu $\text{Sb} = 121.76$, womit der Wert von Willard und Mc Alpine, der auch in die deutsche Tabelle aufgenommen worden ist, vollkommen bestätigt erscheint.

Gleichzeitig mit der eben besprochenen Untersuchung wurde im Laboratorium von Willard das Antimontrichlorid von Weatherill²²⁾ analysiert.

Weatherill, der als Mitarbeiter von Baxter an der Revision des At.-Gew. des Siliciums durch Analyse des SiCl_4 und SiBr_4 beteiligt war, wandte zur Darstellung des SbCl_3 , die bei dieser Untersuchung befolgte Arbeitsweise an. Er verzichtete auf die Darstellung von absolut reinem Antimon-Metall, benutzte vielmehr das reinste im Handel erhältliche Antimon von Kahlbaum und reinigte das daraus erhaltene Chlorid durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum.

²²⁾ Weatherill, Am. Soc. 46, 2437 [1924].

Das zweimal im Wasserstoff umgeschmolzene Metall wurde im Vakuum durch Einwirkung von Chlor in Chlorid verwandelt, das gleichzeitig entstehende flüssige Pentachlorid durch lange Einwirkung von überschüssigem Metall reduziert und schließlich das erhaltene Trichlorid einer wiederholten fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Nach einer Reihe von Destillationen wurden von jeder Fraktion zwei Proben, und zwar je eine von dem leichtesten und dem schwersten flüchtigen Anteil für die Analyse in Glaskugeln kondensiert und diese abgeschmolzen. Im ganzen wurde die fraktionierte Destillation zehnmal wiederholt und zehn Proben entnommen.

Gewöhnlich werden bei derartigen Untersuchungen die gewogenen Glaskugeln mit dem Halogenid unter der Lösungsflüssigkeit zerbrochen und nach vollendeter Auflösung die Glasscherben abfiltriert und gewogen. Um diese Filtration zu vermeiden, benutzte der Autor Glaskugeln, deren Ansatzrohr mit einem kleinen Schliff versehen war, mit Hilfe dessen sie an den Destillationsapparat angesetzt werden konnten. Der Schliff war mit Quecksilber gedichtet. Die Kugeln samt Schliff wurden leer gewogen und nach der Füllung und dem Abschmelzen der abgeschmolzene Schliff zurückgewogen. Die Differenz der beiden Wägungen gab das Gewicht der leeren Kugel. Blindversuche zeigten, daß der Gewichtsverlust beim Abschmelzen nicht mehr als 0.01 mg beträgt, was immerhin überraschend ist. Es ist fraglich, ob diese Arbeitsweise einen Vorteil gegenüber der üblichen bedeutet. Jedenfalls macht sie es unmöglich, das bei den Analysen erhaltene Chlorsilber zu wägen und so auf gravimetrischem Wege das Verhältnis $\text{SbCl}_3:3\text{AgCl}$ zu bestimmen, da dem AgCl die Glasscherben beigemischt sind.

Das erhaltene SbCl_3 war in geschmolzenem Zustande vollkommen farblos und nach dem Erstarren rein weiß.

Die in Luft und zur Bestimmung des Auftriebs auch unter Wasser gewogenen Kugeln wurden unter einer Lösung von Weinsäure in einem starkwandigen, verschlossenen Kolben zerbrochen, und in der erhaltenen Lösung wurde das Verhältnis $\text{SbCl}_3:3\text{Ag}$ mit Hilfe des Nephelometers bestimmt, wobei die übliche Arbeitsweise der Harvard-Schule befolgt wurde. Alle Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert

Ag = 107.88.		Verhältnis $\text{SbCl}_3:3\text{Ag}$		Cl = 35.458
Nr.	SbCl_3	Ag	$\text{SbCl}_3:3\text{Ag}$	At.-Gew.
1	2.22658	3.15913	0.704808	121.730
2	2.177394	3.08412	0.704882	121.754
3	2.97080	4.21478	0.704833	121.745
4	2.27024	3.22083	0.704862	121.747
5	3.55903	5.04936	0.704848	121.743
6	2.52017	3.57331	0.704881	121.754
7	1.98530	2.81661	0.704854	121.745
8	2.75200	3.90429	0.704865	121.749
9	2.57051	3.64682	0.704863	121.748
10	3.15055	4.46971	0.704867	121.749
			Mittel 0.704858	121.746
			Mittel ohne Analyse Nr. 1 0.704864	121.748

Der Autor betrachtet die Analyse Nr. 1 als Vorversuch und will für die Bestimmung des Mittelwertes nur die übrigen 9 Analysen berücksichtigt wissen. Als Mittel ergeben dieselben das At.-Gew. $\text{Sb} = 121.75$.

Wir haben demnach für das At.-Gew. des Antimons drei sehr nahe übereinstimmende moderne Werte zur Verfügung, nämlich:

Willard und Mc Alpine aus $\text{SbBr}_3:3\text{Ag}:3\text{AgBr}$	121.77
Hönigschmid, Zintl und Linhard aus $\text{SbBr}_3:3\text{Ag}:3\text{AgBr}$ und $\text{SbCl}_3:3\text{Ag}:3\text{AgCl}$	121.76
Weatherill aus $\text{SbCl}_3:3\text{Ag}$	121.75

Der Mittelwert

$$\text{Sb} = 121.76$$

stellt zur Zeit das wahrscheinlichste At.-Gew. des Antimons dar.

Kobalt.

Baxter und Dorcas²³⁾ verglichen das At.-Gew. des terrestrischen mit dem des meteorischen Kobalts. Das letztere stammte aus einem Eisen-Meteor unbekanntem Ursprungs, der vielleicht ein Stück des bekannten Canon-Diablo-Meteoriten darstellt. Er enthielt 6.5% Kobalt-Metall.

Der Meteorit wurde in Salpetersäure gelöst, der Hauptteil des Eisens als Ferrinitrat abgeschieden und in der Mutterlauge, die neben 35 g Co noch 700 g Ni und ebensoviel Fe enthielt, die Abtrennung des letzteren durch Zersetzung der Sulfide mit verd. Salzsäure bewirkt. Das Kobalt wurde dann als Kaliumkobaltnitrit isoliert. Die weitere Reinigung erfolgte durch viermalige Fällung des Doppelnitrits und nachfolgende zweimalige elektrolytische Abscheidung aus ammoniakalischer Lösung. Das Metall wurde in Salzsäure gelöst, vorhandenes Platin mit H_2S abgeschieden und aus der konz. Lösung durch Einleiten von HCl unter Eiskühlung das Kobaltchlorid in einer Quarzschale gefällt. Dreimal in gleicher Weise umkrystallisiertes Chlorid gab die Probe M_1 , und die vereinigten Mutterlaugen nach zwei weiteren Krystallisationen die Probe M_2 .

Drei Proben von terrestrischem Kobalt wurden in ähnlicher Weise gereinigt, wobei „nickel-freies“ käufliches Kobaltnitrat als Ausgangsmaterial diente. Besondere Sorgfalt wurde auf die Entfernung von Silicium und der Alkalien verwendet. Wiederholte Fällung des Hydroxyds mit Ammoniak und viermalige Krystallisation des Nitrats dienten diesem Zwecke. Das Nitrat wurde schließlich calciniert und das Oxyd in HCl gelöst. Dreimal krystallisiertes Chlorid gab die Probe A_1 , und die Mutterlaugen nach weiteren vier Krystallisationen die Probe A_2 .

Aus den Mutterlaugen der Nitrat- und der Chlorid-Krystallisationen wurde durch Elektrolyse aus ammoniakalischer Lösung, Auflösung des Metalls in Salzsäure und nachfolgende wiederholte Krystallisation des Chlorids eine dritte Probe B hergestellt.

Schließlich stand noch eine vierte Probe C zur Verfügung, gereinigt von Baxter und Coffin durch Krystallisation des Purpureo-Kobaltchlorids.

Das krystallisierte Chlorid wurde für jede einzelne Analyse zunächst durch Erhitzen im HCl-Strom bei möglichst niedriger, allmählich gesteigerter Temperatur vollständig entwässert, dann geschmolzen und aus einem Quarzschiffchen in ein Quarzrohr sublimiert. Da bei wiederholter Sublimation kein Rückstand zurückblieb, wie er bei ähnlicher Behandlung des Nickelchlorids beobachtet worden war, begnügte man sich mit einmaliger Sublimation. Da

²³⁾ Baxter und Dorcas, Am. Soc. 46, 357 [1924].

Sublimat wurde aus dem Rohr mittels eines langen Platinspatels entfernt, in ein Quarzschiffchen eingefüllt und im „bottling apparatus“ von Richards und Parker im HCl-Strom geschmolzen.

Es wurde in üblicher Weise nach der Harvard-Methode das Verhältnis $\text{CoCl}_2:2 \text{ Ag}$ bestimmt. Alle Gewichte wurden für das Vakuum korrigiert.

Verhältnis $\text{CoCl}_2:2 \text{ Ag}$.					
Nr.Probe		CoCl_2 im Vak.	Ag im Vak.	$\text{CoCl}_2:2 \text{ Ag}$	At.-Gew.
Terrestrisches Kobalt.					
1	A ₂	5.37099	8.92353	0.601891	58.948
2	A ₁	5.54240	9.20959	0.601807	58.930
3	A ₁	6.85503	11.39037	0.601827	58.934
4	C	4.25562	7.07114	0.601829	58.935
5	B	7.76501	12.90054	0.601914	58.953
6	B	6.51902	10.83167	0.601848	58.939
7	B	9.64093	16.01834	0.601868	58.943
				Mittel 0.601855	58.940
Meteorisches Kobalt.					
8	M ₁	8.02742	13.33750	0.601868	58.943
9	M ₁	6.02652	10.01289	0.601876	58.945
10	M ₂	8.28996	13.77431	0.601842	58.937
				Mittel 0.601862	58.942
				Gesamtmittel 0.601857	58.941

Es zeigt sich also nicht die geringste Differenz zwischen dem At.-Gew. des terrestrischen und dem des meteorischen Kobalts.

Der Mittelwert aller Analysen ist um 0.03 niedriger als das seiner Zeit von Richards und Baxter gefundene und von Baxter und Coffin bestätigte At.-Gew. $\text{Co} = 58.97$. Da Richards und Baxter ihr CoBr_2 in Porzellanröhren sublimierten, konnte ihr Material durch SiO_2 verunreinigt sein, wodurch eine Erhöhung des At.-Gew. bewirkt würde. Das von Baxter und Coffin analysierte Chlorid konnte nach der Art der Darstellung ebenfalls Spuren von SiO_2 und H_2O enthalten, die gleichfalls eine Erhöhung des At.-Gew. verursachen würden.

Die Autoren geben weiter eine Tabelle der modernsten At.-Geww. der als „rein“ erkannten, isotonen-freien Elemente, und sie weisen darauf hin, daß, wenn die Elemente aus H (und He) aufgebaut sind, die schwereren unter ihnen einen Gewichtsverlust aufweisen, mit Ausnahme des Scandiums, die leichteren hingegen eine Gewichtszunahme.

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

Auch in diesem Jahre liegen neue Forschungsergebnisse nur vor bei inaktiven Elementen, von denen wieder eine ganze Anzahl auf ihre Zusammensetzung aus isotonen Atomarten geprüft werden konnte. Alle hierhergehörigen Arbeiten rühren von Aston her²⁴⁾.

Neue Ergebnisse wurden erzielt bei den Elementen Si, Fe, Sr, Zr, Cd, In, Te, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Bi.

²⁴⁾ Eine eingehende Beschreibung seiner verbesserten Apparatur findet sich Phil. Mag. 47, 385 bis 400 [1924].

- Si Die außer den sichergestellten Linien Si_{28} und Si_{29} bisher zweifelhafte Linie Si_{30} wird bestätigt²⁵⁾. Sie ist noch etwas schwächer als Si_{29} . Es steht dies in vorzüglicher Übereinstimmung mit Resultaten von R. S. Mullican²⁶⁾, der aus Untersuchungen der Bandenspektren beim Silicium für dieses zwei sehr schwache Isotope Begleiter bei At.-Gew. 29 und 30 gefunden hat, von denen Si_{30} noch etwas schwächer auftrat als Si_{29} .
- Fe Beim Eisen wird die Existenz der vorher zweifelhaften Atomart Fe_{54} einwandfrei festgestellt²⁷⁾. Als Intensitätsverhältnis findet Aston $Fe_{54} : Fe_{56} = 1 : 20$; dies entspricht einem mittleren At.-Gew. des Eisens von 55.94, steht also in guter Übereinstimmung mit dem zur Zeit gültigen praktischen At.-Gew. 55.84.
- Sr enthält außer der früher festgestellten Atomart Sr_{88} zu 3–4% die Atomart Sr_{86} ²⁸⁾. Außerdem zeigt ein Vergleich der Linien Sr_{88} und Br_{81} , daß beim Strontium — wie im Falle des Zinns — eine Abweichung von der Ganzzahligkeit statthat: Die starke Strontium-Linie liegt eher bei 87.8 als bei 88.0. Diese beiden Faktoren: Anwesenheit eines schwachen Isotopen Begleiters bei At.-Gew. etwa 86 und Abweichung von der Ganzzahligkeit ergeben für das Mischelement Strontium ein praktisches At.-Gew. von etwa 87.7; die Abweichung von dem Wert der praktischen At.-Gew.-Tabelle 87.6 ist also nicht mehr groß.
- Zr Durch besonders günstige Umstände und Verwendung höchst empfindlicher Schumann-Platten gelingt eine genaue Aufnahme der Massenstrahlen des Zirkoniums²⁹⁾. Es werden eindeutig festgestellt die Linien 90, 92 und 94 mit den Intensitäten 10:2:4, außerdem ist vielleicht noch eine Linie bei 96 (Intensität 1) anwesend. Als praktisches At.-Gew. ergibt sich hieraus für das Element der Wert 91.2 oder 91.4, je nachdem man die Linie bei 96 als reell annimmt oder nicht; die Übereinstimmung mit dem neuesten Wert von Hönigschmid (91.22) ist also besonders für die letztere Annahme vorzüglich.
- Cd wurde in Form von Cadmiumfluorid geprüft und gab bei genügend langer Exposition und bei Verwendung höchst empfindlicher Schumann-Platten ein zwar schwaches, aber eindeutiges Massenspektrum.

Das Cadmium besteht aus 6 Isotopen Atomarten von den At.-Gew. 110, 111, 112, 113, 114, 116. Die relativen Intensitäten der einzelnen Komponenten stimmen befriedigend mit dem praktischen At.-Gew. des Cadmiums 112.41 überein. Auffallend ist die erstaunliche Ähnlichkeit der Massenspektren von Cadmium und Zinn, was die relative Intensität der einzelnen Komponenten anbelangt; diese Erkenntnis wird sich vielleicht als wichtig erweisen in Verbindung mit der Beständigkeit der einzelnen Atomkerne³⁰⁾.

- In gibt eine einfache Linie bei At.-Gew. 115; da die Intensität nicht sehr groß ist, ist die Möglichkeit der Anwesenheit eines schwachen Begleiters nicht ganz ausgeschlossen³¹⁾. Vorerst wird Indium als einheitlich an-

²⁵⁾ F. W. Aston, Nature **114**, 273 [1924].

²⁶⁾ R. S. Mullican, Nature **113**, 423 [1924].

²⁷⁾ F. W. Aston, Nature **113**, 856 [1924].

²⁸⁾ F. W. Aston, Nature **113**, 856 [1924].

²⁹⁾ F. W. Aston, Nature **114**, 273 [1924].

³⁰⁾ F. W. Aston, Nature **114**, 717 [1924].

³¹⁾ F. W. Aston, Nature **113**, 192 [1924].

gesprochen, eine Abweichung von der Ganzzahligkeit wird nicht beobachtet.

- Te besteht aus 3 Isotopen mit den At.-Geww. 126, 128, 130. Die Intensitäten der Atomarten 128 und 130 sind unter sich etwa gleich und doppelt so groß wie die von 126. Es scheint, daß die At.-Geww. — ähnlich wie beim Zinn — um 1–2 Promille von den angegebenen ganzzahligen Werten nach unten abweichen; aber auch wenn man dies berücksichtigt, sollte nach Aston das mittlere At.-Gew. des Tellurs nach seinen Befunden noch über 128 liegen, im Gegensatz zu dem heute üblichen Wert von 127.5. Es ist bemerkenswert, daß die 3 Atomarten 126, 128, 130 alle auch beim Xenon vorkommen, wir also hier bei zwei Elementen drei Paare isobarer Atomarten vor uns haben³⁰⁾
- Ba hat bei 138 eine sehr starke Linie und, wie es scheint, eine schwache bei 136³²⁾. Nicht ausgeschlossen wäre auch noch eine schwache Komponente bei 137, die aber durch die starke Intensität der Linie 138 überdeckt würde. Selbst für den Fall, daß die beiden Komponenten 136 und 137 reell sind, können sie bei der Kleinheit ihrer Intensität das zur Zeit gültige praktische At.-Gew. des Bariums von 137.4 nicht erklären.
- La ist eine reine Atomart. Es zeigt eine scharfe Linie bei 139³³⁾.
- Ce besteht aus zwei Isotopen mit den At.-Geww. 140 (stark) und 142 (schwach)³²⁾.
- Pr ist einheitlich mit dem At.-Gew. 141³³⁾.
- Nd enthält sicher drei isotope Atomarten von den At.-Geww. 142, 144, 146, und vielleicht eine vierte mit dem At.-Gew. 145³²⁾.
- Er besteht vermutlich aus einer Anzahl von Isotopen, deren At.-Geww. zwischen 164 und 176 liegen; eine genauere Bestimmung war hier noch nicht möglich³³⁾.
- Auch bei den seltenen Erden bestätigt sich die Regel, daß Elemente mit gerader Ordnungszahl (Ce, Nd, Er) in der Regel mehr Isotope enthalten als solche mit ungerader (La, Pr).
- Bi erscheint einheitlich mit dem At.-Gew. 209³⁰⁾.

In der folgenden Tabelle sind alle bisher mit Hilfe der Massenstrahlen-Analyse erreichten Ergebnisse der Isotopen-Forschung zusammengestellt³⁴⁾.

³²⁾ F. W. Aston, Nature **114**, 273 [1924].

³³⁾ F. W. Aston, Nature **113**, 856 [1924].

³⁴⁾ Da bei den radioaktiven Atomarten neue Ergebnisse nicht zu verzeichnen sind, so konnte von einer vollständigen Wiedergabe der Tabelle aller Elemente und Atomarten Abstand genommen werden.

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

Ordnungs- zahl	Symbol	Element	Praktisches At.-Gew.	Anzahl der Atom- arten	Einzel-At.-Gew. ³⁵⁾
1	H	Wasserstoff .	1.008	1	1.008
2	He	Helium . . .	4.00	1	4
3	Li	Lithium . . .	6.94	2	6b, 7a
4	Be	Beryllium . .	9.02	1	9
5	B	Bor	10.82	2	10b, 11a
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	20.2	2 (3)	20a, (21), 22b
11	Na	Natrium . . .	23.00	1	23
12	Mg	Magnesium . .	24.32	3	24a, 25b, 26c
13	Al	Aluminium . .	26.97	1	27
14	Si	Silicium . . .	28.06	3	28a, 29b, 30c
15	P	Phosphor . . .	31.04	1	31
16	S	Schwefel . . .	32.07	1	32
17	Cl	Chlor	35.46	2	35a, 37b
18	Ar	Argon	39.88	2	36b, 40a
19	K	Kalium	39.10	2	39a, 41b
20	Ca	Calcium	40.07	2	40a, 44b
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	52.01	1	52
25	Mn	Mangan	54.93	1	55
26	Fe	Eisen	55.84	2	54b, 56a
27	Co	Kobalt	58.97	1	59
28	Ni	Nickel	58.68	2	58a, 60b
29	Cu	Kupfer	63.57	2	63a, 65b
30	Zn	Zink	65.37	4	64a, 66b, 68c, 70d
31	Ga	Gallium	69.72	2	69a, 71b
32	Ge	Germanium . . .	72.60	3	70c, 72b, 74a
33	As	Arsen	74.96	1	75
34	Se	Selen	79.2	6	74f, 76c, 77e, 78b, 80a, 82d
35	Br	Brom	79.92	2	79a, 81b
36	Kr	Krypton	82.9	6	78f, 80e, 82c, 83d, 84a, 86b
37	Rb	Rubidium . . .	85.5	2	85a, 87b
38	Sr	Strontium . . .	87.6	2	86b, 88a
39	Y	Yttrium	89.0	1	89
40	Zr	Zirkonium . . .	91.2	3 (4)	90a, 92c, 94b, (96)
47	Ag	Silber	107.88	2	107a, 109b

³⁵⁾ 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 zweifelhafte Werte, die nur der Vollständigkeit halber mit angeführt sind.

Ordnungszahl	Symbol	Element	Praktisches At.-Gew.	Anzahl der Atomarten	Einzel-At.-Gew.
48	Cd	Cadmium . . .	112.4	6	110c, 111e, 112b, 113d, 114a, 116f
49	In	Indium	114.8	1	115
50	Sn	Zinn	118.7	7 (8)	116c, 117f, 118b, 119e, 120a, (121), 122g, 124d
51	Sb	Antimon . . .	121.8	2	121a, 123b
52	Te	Tellur	127.5	3	126b, 128a, 130a
53	J	Jod	126.92	1	127
54	X	Xenon	130.2	9	124, 126, 128, 129a, 130, 131c, 132b, 134d, 136e
55	Cs	Cäsium	132.8	1	133
56	Ba	Barium	137.4	1 (2)	136b, 138a
57	La	Lanthan	138.9	1	139
58	Ce	Cerium	140.2	2	140a, 142b
59	Pr	Praseodym . .	140.9	1	141
60	Nd	Neodym	144.3	3 (4)	142, 144, (145), 146
80	Hg	Quecksilber .	200.6	(6)	197—200, 202, 204
83	Bi	Wismut	209.0	1	209

Die Tabelle entspricht dem Stande der Forschung vom 1. Dezember 1924.