# Sechster Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.

## ln der Zeit vom Dezember 1924 bis Ende November 1925 veröffentlichte Abhandlungen.

(Eingegangen am 23. November 1925.)

## 1926. Praktische Atomgewichte.

		]			
Ag	Silber	107.88	Mn	Mangan	54.93
Al	Aluminium	26.97	Mo	Molybdän	96.0
Αr	Argon	39.88	N	Stickstoff	14.008
As	Arsen	74.96	Na	Natrium	23.00
Au	Gold	197.2	Nb	Niobium	93.5
$\mathbf{B}$	Bor	10.82	Nd	Neodym	144.3
Вa	Barium	137.4	Ne	Neon	20,2
Вe	Beryllium	9.02	Ni	Nickel	58.68
Bi	Wismut	209.0	0	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
Сe	Cerium	140.2	Pr	Praseodym	140.9
C1	Chlor	35.46	Pt	Platin	195.2
Co	Kobalt	58.97	Ra	Radium	226.0
Ср	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
Εr	Erbium	167.7	Se	Selen	79.2
Eu	Europium	152.0	Si	Silicium	28.06
I.	Fluor	19.00	Sm	Samarium	150.4
Fe	Eisen	55.84	Sn	Zinn	118.7
Ga	Gallium	69.72	Sr	Strontium	87.6
Gd	Gadolinium	157.3	Та	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	178.6	Ti	Titan	48.I
Hg	Quecksilber	200.6	Tı	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
<b>L</b> i	Lithium	6.94	Zn	Zink	65.37
Mg	Magnesium	24.32	Zr	Zirkonium	91.2
_	•		•	•	

Auf Grund der in der Berichtsperiode ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen ist nur eine einzige Änderung in der Tabelle notwendig, und zwar wird für Hafnium der Wert 178.6 statt 178.3 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.

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

## A. Untersuchungen von allgemeiner Bedeutung. Sauerstoff.

Die Grundlage der physiko-chemischen At.-Gew.-Bestimmung ist der Sauerstoff. Für sein Litergewicht bei 0° galt bis vor kurzem der Wert L = 1.42905 (Germann) als der beste und für seine Abweichung von den Gas-Gesetzen 1 +  $\lambda$  = 1.00097 (pv für 0 mm Druck: pv für 1 Atmosphäre), woraus sich das Volum für ein Mol. idealen Gases bei 0° zu 22.412 l ergab. Eine systematische Nachrechnung aller vorliegenden Bestimmungen führte M o l e s ¹) zu dem Wert L = 1.42892, in Übereinstimmung mit eigenen Messungen. Ungefähr gleichzeitig wurden von Guye und Batuecas²) Bestimmungen der Kompressibilität mitgeteilt, welche für 1 +  $\lambda$  die wesentlich kleinere Zahl 1.00085 ergaben, so daß das kleinere Litergewicht und die kleinere Kompressibilität wieder zu der praktisch identischen Zahl für das Normalvolum 22.414 l führten.

Jetzt liegen wieder neue Bestimmungen beider Größen vor. Baxter und Starkweather<sup>3</sup>) haben die Sauerstoff-Dichte neu ermittelt, Batuecas, Maverick und Schlatter<sup>4</sup>) die Kompressibilität.

Die Messungen der amerikanischen Forscher unterscheiden sich grundsätzlich nicht von den bisherigen, doch bringen sie einige Verbesserungen, die unzweifelhaft sehr erfolgreich sind. Die zu wägenden Ballone faßten etwa je 1 l, ihre Wägung geschah unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln, zu denen als zwei neue traten: ein auf 10 temperiertes Wägezimmer und etwas Radiumbromid im Wagekasten zur Beseitigung elektrostatischer Ladungen.

Die Temperierung der Ballone geschah nicht durch Einpacken in Eis, sondern durch ein dauernd gerührtes Bad von Eis und Wasser, dessen Temperatur (zwischen 0° und -0.026°) ständig gemessen wurde.

Die Messung des Drucks wurde wesentlich verbessert. Fernrohr-Ablesung, Kathetometer und Präzisions-Maßstab sind nichts Neues. Aber eine so gründlich definierte Temperatur der Barometer und so breite Barometer-

<sup>1)</sup> III. Bericht, B. 56, A, S. VII [1923].

<sup>2)</sup> III. Bericht, B. 56, A, S. V [1923].

<sup>3)</sup> Proc. Nat. Acad. Washington 10, 476 [1924].

<sup>4)</sup> Journ. Chim. phys. 22, 131 [1925].

kuppen (40 mm), wie sie hier verwendet wurden, sind wohl bisher nicht benutzt worden, und es ist sehr lehrreich zu sehen, wie sich mit der innerhalb der Arbeit durchgeführten allmählichen Vervollkommnung dieser Hilfsmittel (Barometer Nr. 1 bis 5) die Übereinstimmung zwischen den Einzelmessungen erhöht, bis diese in der letzten Versuchsreihe nur noch eine größte Abweichung der Einzelwerte von  $0.9 \times 10^{-4}$  zeigen.

Die Herstellung des Sauerstoffs erfolgte elektrolytisch, durch Erhitzen von Kaliumpermanganat oder von Kaliumchlorat. Die Reinigungsmittel bieten an Neuem wohl nur ein Tonfilter zur Beseitigung des Staubes. Die drei ersten Reihen wurden ohne, die drei letzten mit vorhergehender Verflüssigung des Gases ausgeführt.

Eine Übersicht über die Versuche gibt folgendes Bild:

Reihe	Herstellung	Barometer	Messungen	L <sub>0</sub> -Mittel
1	elektrolyt.	Nr. 1	3 × 4	1.42879
2	,,	Nr. 1	3 × 2	1.42926
3	**	Nr. 1 + Nr. 2	$3 \times 3$	1.42915
	Mit	tel: Reihe 1—	-3	1.42902
4	elektrolyt., destill.	Nr. 1 + Nr. 2	$3 \times 3$	1.42902
5	,, i ii	Nr. 2 + Nr. 3	$3 \times 1$	1.42905
	KMnO4, destill.	Nr. 2 + Nr. 3	3 × 4	1.42899
6	KC1O <sub>3</sub> , ,,	Nr. 4 + Nr. 5	3 × 3	1.42899
	KMnO <sub>4</sub> , ,,	Nr. 4 + Nr. 5	3 × 1	1.42900
	elektrolyt., destill.	Nr. $4 + Nr. 5$	$3 \times 1$	1.42905
	Mitt	el: Reihe 4—	5	1.42901
	1.42901.			

Natürlich sind die letzten Reihen wertvoller als die ersten drei, aber da das Mittel der ersteren vom Gesamtmittel nicht abweicht, lohnt es nicht, zu werten. Das letztere ist übrigens auch von der Herstellungsart des Sauerstoffs unabhängig (innerhalb  $\pm$  0.00002). Die größte Abweichung der Einzelwerte beträgt  $\Delta_1 = 4.1 \times 10^{-4}$ ; die größte Abweichung vom Mittel  $\Delta_2 = 2.2 \times 10^{-4}$ .

Dieser Wert kommt dem "alten" von 1.42905 wieder viel näher als der von Moles. Die Verfasser berechnen aus ihm mit einem  $1 + \lambda$  von 1.00097 das normale Mol-Volum zu 22.411 — ohne weitere Diskussion.

Es ist zweifellos, daß diese Messungen ausgezeichnet sind, und wenn man im Original die einzelnen Zahlen betrachtet, aus denen hervorgeht, wie mit dem Fortschreiten der Untersuchung die zufälligen Fehler sich allmählich bis zu ungeheuer kleinen Beträgen verkleinern — an systematische ist bei dem heutigen Grade der Durchforschung des Gebiets kaum noch zu denken —, so möchte man glauben, daß mit ihnen das letzte Wort gesprochen ist, bis wir einmal später irgendwie prinzipiell zu ganz neuen Genauigkeitsgraden gelangen werden.

Aber diese vortreffliche Sicherheit des Liter-Gewichtes bei einer Atmosphäre nützt nichts, so lange ihm nicht eine gleichwertige Bestimmung der Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz gegenübersteht. Die fehlt noch, und sie wird durch die oben erwähnte Messung von Batuecas und seinen Mitarbeitern durchaus nicht erbracht. Guye und Batuecas hatten eine Bestimmung der Kompressibilität des Sauerstoffs ausgeführt mit dem Ergebnis  $\mathbf{1} + \lambda = \mathbf{1.000085}$ . Die neue Untersuchung wiederholt sie mit einem ganz wenig abgeänderten Apparat, auf den nicht näher eingegangen

zu werden braucht. Der verwendete Sauerstoff wurde aus Quecksilberoxyd oder aus einem Gemenge von Kalium- und Natriumchlorat entwickelt, in üblicher Weise gereinigt, kondensiert und im ersten Fall einmal, im zweiten mehrmals fraktioniert. Die Mittelwerte für  $\mathbf{1} + \lambda$  von je einer Reihe von drei Messungen sind folgende:

```
Herstellung I: 1.00093 51 96 89
Herstellung II: 1.00056 94 68 93 52 74.
```

Dabei stimmen die je drei Beobachtungen jeder Reihe in sehr engen Grenzen überein. Es müssen also die auffallend niedrigen Werte 1.00051, 56, 52 durch irgendwelche besonderen Versuchsfehler gefälscht sein. Die Verfasser helfen sich sehr einfach, indem sie diese Werte — "die nicht mit den anderen übereinstimmen" — bei der Mittel-Bildung weglassen und so zu einem Wert von 1.00087 gelangen, der mit dem früher gefundenen 1.00085 befriedigend übereinstimmt.

Nun ist es ja ganz zweifellos, daß diese Bestimmungen der Kompressibilität sehr schwierig sind, und man darf von den λ-Werten keine große prozentische Genauigkeit verlangen. Aber was mit dieser Mitteilung erreicht wird, bei der ohne jeden Versuch der Begründung einzelne unbequeme Resultate verworfen werden, ist doch nur, daß das Vertrauen zu früheren Messungen des gleichen Autors untergraben wird und darüber hinaus bei weniger kritischen Lesern das Vertrauen zu dem ganzen System der physikochemischen At.-Gew.-Bestimmungen.

Man wird daher bis auf weiteres auch den früheren Wert von Batuecas 1.00085, bei dem Guye nicht mehr an der Ausführung der Messungen beteiligt war, wieder verlassen und zu dem alten von Leduc, 1.00097, zurückkehren, bis eine wirklich präzise Untersuchung klarstellt, welches der beste Wert ist, und welches die Fehler der anderen sind. Daß die Hauptschwierigkeit in der Druckmessung liegt, besonders bei den Drucken in der Gegend von ½ Atmosphäre, ist bekannt und wird auch von Batuecas, Maverick und Schlatter festgestellt. Baxter und Starkweather erreichen mit ihren verbesserten Manometern eine Genauigkeit von 0.01 mm; das dürfte auch für die Messungen bei ½ Atmosphäre ausreichen.

Eine andere Schwierigkeit bringt der relativ große schädliche Raum, demgegenüber das Volum der Gefäße viel zu klein ist, eine weitere zweifellos das Gewicht der unteren Gefäße, sobald sie mit Quecksilber gefüllt sind: es wird das Volumen der oberen Gefäße durch Zug beeinflussen<sup>5</sup>), so daß die hierauf nicht Rücksicht nehmende Volumkorrektur nicht ausreicht, die man wegen des Außendrucks anbringt. Es ist sicherlich möglich, alle diese Fehler zu vermeiden, wenn auch voraussichtlich nicht leicht und nicht billig. Vielleicht kann man sich helfen, indem man mit Helium oder Neon-Helium-Gemisch, das wohl mit genügender Annäherung als ideales Gas gelten kann, die gleichen Messungen macht und so alle Korrekturen zusammen empirisch ermittelt. Jedenfalls ist festzustellen, daß die Bestimmungen der Abweichung von den Gas-Gesetzen verbessert werden müssen, um den Messungen des Liter-Gewichts bei o<sup>0</sup> gleichwertig zu werden.

Von Arbeiten allgemeinen Inhalts ist weiter die schon im letzten Bericht angekündigte von Moles<sup>6</sup>) über die fundamentalen Atomgewichte

<sup>5)</sup> Das kann wahrscheinlich schon das Auswägen der Gefäße mit Quecksilber fälschen.

<sup>9)</sup> Ph. Ch. 115, 61, 117, 157 [1925].

erschienen. Es werden in ihr die physiko-chemischen und "modern-chemischen" Untersuchungen über die Atomgewichte von Wasserstoff, Chlor und Brom kritisch besprochen. Die Ergebnisse sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Wasserstoff.

Zahl der Messungen	Methode	AtGew.	Autor
25	Grenzdichte	1.00779	Morley
10	**	1.00781	Taylor
10	Volum-Synthese	1.00777	Morley
49	"	1.00782	Scott
56	1)	1.00775	Burt und Edgar
	Gewichts-Synthese		
	Verhältnis H:O	1.00766	Morley
15	" H:O	1.00779	Noyes
20	" H:H <sub>2</sub> O	1.00769	Morley
16	" H:H.O	1.00783	Noyes

Allgemeines Mittel: 1.00777 ± 0.00002

also rund H = 1.0078

Chlor.

Zahl der Messungen	<b>Metho</b> de	AtGew.	Autor
21 10 8 16 20 4	Volumeter  Ballon  Volumeter  HCl-Synthese  NH <sub>4</sub> Cl- ,,  NOCl- ,,	35.457 35.458 35.459 35.457 35.459 35.461 35.459	Gray und Burt Gray und Burt Scheuer Scheuer Noyes und Weber Baume und Perrot Wourtzel

Mittel: Cl = 35.458

Brom.

Zahl der Messungen	Methode	AtGew.	Autor
10	HBr-Synthese	79.920	Weber
10	,,	79.920	,,
36	HBr-Dichte	79.927	Moles
6	,,	79.912	,,
6	,,	79.926	,,
3	"	79.915	,,
22	,,	79.915	Reimann
.6	,,	79.918	,,
4	,,	79.909	,,
17	,,	79.915	Murrav

Mittel Br = 79.918

Danach sind die wahrscheinlichsten Werte:

H = 1.00777; Cl = 35.458; Br = 79.918.

Der Verfasser schließt mit den Worten: "Diese Werte stimmen genügend mit den auf rein chemischem Wege abgeleiteten und lassen den Schluß ziehen, daß die Unstimmigkeiten zwischen rein chemischen und physikochemischen Werten nicht vorhanden sind. Dieser Schluß ist nur möglich gewesen, nachdem die genaueren Werte für die Dichte sowie für die Kompressibilitäten von Sauerstoff, Wasserstoff, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff neuerlich bekannt geworden sind. Die rein physiko-chemischen erhalten noch eine kräftige Stütze in den nach modern-chemischen Methoden bestimmten Werten.

Damit würde das At.-Gew. des Silbers nicht niedriger als 107.880, wie Richards und Baxter gefunden und Guye verlangt haben, sondern im Gegenteil etwas höher, und zwar

$$Ag = 107.882$$
.

Eins ist dabei mit großer Sicherheit festgestellt, nämlich, daß die zweite Dezimalstelle für Sitber nicht verschieden von 8 sein kann."

Da in alle Berechnungen die nach dem oben Gesagten immer noch nicht genügend sicher bestimmte Kompressibilität des Sauerstoffs eingeht, so ist der Wert dieser vortrefflichen Übereinstimmung doch immer noch nur ein mäßiger. Es ist daher der Wunsch zu wiederholen, daß diese Größe bald aufs sicherste ermittelt werden möge.

Eine Bemerkung allgemeinen Inhalts ist endlich noch bei der Besprechung der Messungen von Batuecas über Methyläther (s. weiter unten) zu machen.

## B. Untersuchungen einzelner Stoffe.

### Helium.

Von Untersuchungen über einzelne At.-Geww. ist zunächst eine von Baxter und Starkweather über Helium<sup>7</sup>) zu nennen. Sie ist unter Verwendung des für Sauerstoff benutzten Apparats ausgeführt, wobei das Helium zunächst einer chemischen Reinigung unterworfen wurde — durch Zirkulation über die üblichen Reagenzien — und dann einer physikalischen. Diese bestand darin, daß das Gas auf in flüssiger Luft gekühltem Chabasit partiell adsorbiert wurde. Dabei wurden naturgemäß die Verunreinigungen zuerst adsorbiert, und erst wenn das Adsorbat nach der Wiederverdampfung keine fremden Spektrallinien mehr gab, wurde das bei dieser Adsorption gasförmig gebliebene Helium als rein angesehen.

Das Ergebnis der Messungen gibt folgendes Bild:

Nummer	Zahl der		Liter-Ge	wicht o	
des Versuchs	Adsorptionen	Ballon I	II	III	Mittel
I	3	0.17853	0.17850	0.17858	0.17854
2	5	0.17840	0.17848	0.17844	0.17844
3	6	0.17844	0.17846	0.17849	0.17846
4	7	0.17849	0.17841	0.17849	<b>0.1</b> 7846
Mittel der Versu	che 2, 3, 4	0.17844	0.17845	0.17847	0.17845

Versuch <br/>ı ist bei der Mittel-Bildung weggelassen, weil das Gas noch Stickstoff enthielt.

<sup>7)</sup> Proc. Nat. Acad. Washington 11, 231 [1925].

Die Verfasser kombinieren diese Messungen mit den eigenen für den Sauerstoff unter der Voraussetzung, daß Helium keine Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz zeigt, in folgender Weise:

(pv) <sub>0</sub> :(pv) <sub>1</sub> für Sauerstoff	Normalvolum für 1 Mol	AtGew. des Heliums
1.00085	22.4122	3.9995,
1.00090	22.4133	3.9997,
1.00095	22.4144	3.9998,
1.00100	22.4155	4.0000,

und sie stellen noch eine weitere Verfolgung dieser Messungen, wie auch Bestimmungen der Kompressibilität beider Gase in Aussicht. Hoffentlich bringen diese die oben gewünschte Entscheidung.

## Kohlenstoff.

Batuecas veröffentlicht eine Reihe von Messungen an Gasen, die Kohlenstoff enthalten, und zwar solche über die Kompressibilität von Äthylen<sup>8</sup>), über Liter-Gewicht und Kompressibilität von Methyläther<sup>9</sup>) und über die gleichen Größen beim Methylchlorid<sup>10</sup>).

Die Kompressibilität des Äthylens ist in dem von Guye und Batuecas benutzten Apparat bestimmt worden an zwei Proben des Gases, von denen die eine (I) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Äthylalkohol gewonnen war, die andere (II) durch katalytische Zerlegung des letzteren mit Tonerde. Beide Proben waren chemisch gereinigt, dann kondensiert und mehrfach fraktioniert.

Drei Füllungen des Gases I geben für  $1+\lambda$  die Werte 1.00793, 770, 777, drei des Gases II 1.00780, 779, 780; im Mittel liefern beide Reihen den Wert 1.00780, der mit dem Mol-Volumen 22.414 und dem früher vom gleichen Verfasser gemessenen Liter-Gewicht des Äthylens 1.2604, für sein Molekulargewicht den Wert 28.032 und nach Abzug von  $4H=4\times1.0077$  für das At.-Gew. des Kohlenstoffs liefert

$$C = 12.000.$$

Die Untersuchungen am Methyläther verwenden Gase, die durch Anwendung der gleichen Reagenzien auf Methylalkohol hergestellt waren. Hier wurden zunächst Alkohol-Dämpfe durch Abkühlung mit Eis-Kochsalz ausgefroren, dann mit starker Kalilauge gewaschen (sehr wesentlich, weil sonst ein vermutlich durch Formaldehyd verunreinigtes, zu leichtes Gas entsteht), dann mit Phosphorpentoxyd getrocknet, schließlich kondensiert und gründlich fraktioniert.

Mit diesen Gasen sind im ganzen 14 Versuchsreihen ausgeführt worden, von denen 1 und 2 verunglückten, während 5 und 13 ohne die erwähnte Waschung mit starker Kalilauge "unreines" Gas gaben. Die Reihen 3, 4, 6, 14 wurden mit dem mit Tonerde hergestellten Gas ausgeführt, die Reihen 7, 8, 9, 10, 11, 12 mit dem mittels Schwefelsäure gewonnenen. Der Mittelwert der ersten Reihe ist 2.1098, der der zweiten 2.1095, das Gesamtmittel 2.1097.

 $<sup>^8</sup>$ ) Journ. Chim. phys. 22, 101 [1925]. — Über einige in dieser Abhandlung mitgeteilte Messungen der Kompressibilität von  $N_2O$  und NO ist schon (IV. Bericht, B. 57, A, S. IX [1924]) berichtet worden.

<sup>9)</sup> Ann. Soc. Esp. Fis. Chim. 22, 409 [1924]; C. r. 179, 440, 565 [1924]; Journ. Chim. phys. 22, 101 [1925].

<sup>10)</sup> C. r. 180, 1929, 181, 40 [1925].

An den gleichen Gasen ist dann die Kompressibilität bestimmt worden, die zu  $1 + \lambda = 1.0270$  führte. Es soll auf diese Messungen nachher noch näher eingegangen werden.

Für das Molekulargewicht des Methyläthers ergibt sich so:

$$M = \frac{^{22.414} \times ^{2.1097}}{^{1.0270}} = 46.044,$$

und daraus mit 6 H = 6.046, O = 16.000:

$$C = 11.998.$$

Die Übereinstimmung mit dem besten Wert C = 12.000 ist bemerkenswert. Sie ist überraschend, wenn man bedenkt, daß das untersuchte Gas aus einem wenig gut definierten Ausgangsstoffe gewonnen ist, durch zwei Reaktionen, die durchaus nicht einheitlich verlaufen, daß insbesondere die Trennung des Methyläthers vom unveränderten Methylalkohol nur geschieht durch Fraktionierung winziger Substanzmengen und natürlich ohne Kolonnen. Dazu kommt, daß die Kompressibilität ermittelt ist aus insgesamt 6 Beobachtungen. Ausgeführt sind allerdings 6 Reihen, in denen der Druck je einer Gasprobe gemessen wurde, die nacheinander auf fünf verschiedene Volumina gebracht wurde (zwischen 69 und 280 ccm, übrigens bei einem schädlichen Raum von 2.613 ccm). Aber von jeder Reihe wird immer nur ein Messungspaar verwertet, und das ist unberechtigt.

Dies zu illustrieren, sei die erste dieser Beobachtungsreihen hier wiedergegeben:

Nr.	P	v	pv	1 + <b>ž</b>
I	716.57	68.889	49363.8	1.0271
2	484.47	102.735	49772.0	1.0232
3	370.51	134.636	49884.0	1.0228
4	238.09	210.303	50071.0	1.0210
5	177.42	282.380	50099.0	

Das  $I + \lambda$  ist dabei berechnet aus den Differenzen der Beobachtungen 1-4 jeweils gegen 5. Wie man sieht, nimmt es mit fallendem Druck stark ab: die Abweichung vom Gas-Gesetz wird verständlicherweise um so geringer, je verdünnter das Gas wird. Von diesen veränderlichen Werten wählt nun der Verfasser den größten. Er gibt hierfür eine Begründung, die sich auf Daniel Berthelot beruft, der den im Intervall von I Atm. bis 1/2 Atm. bestimmten Wert der Abweichung als den geeignetsten zur Ermittlung von (pv) bezeichnet habe. Nun hat aber der Genannte seine Messungen bei 2, 1 und ½ Atm. angestellt und Batuecas hätte ihm folgend seinen kleinsten Wert benützen müssen. Das wäre auch durchaus logisch gewesen, wie am einfachsten an Hand der beistehenden Figur gesehen werden kann. In ihr sind die beobachteten pv gegen p aufgetragen. Was interessiert, ist pv für p = 0, und das ist der Wert 50240 (+ etwa 30, denn eine größere Genauigkeit ergibt die graphische Extrapolation der einen Versuchsreihe nicht). Batuecas extrapoliert dagegen die Beobachtungen von 716 und 484 mm geradlinig und erhält ein (pv)<sub>0</sub> = 50610. Das pv für 760 mm ist in beiden Fällen 49280, und damit erhalten wir richtig:

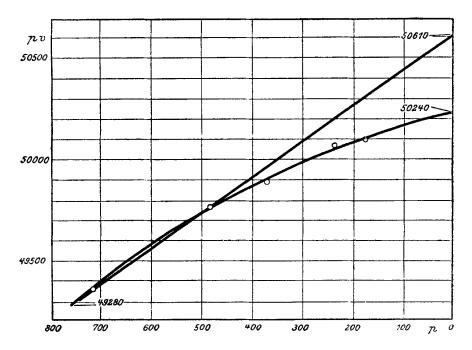
$$(1 + \lambda) = 50240:49280 = 1.0195,$$

dagegen nach Batuecas:  $(1 + \lambda) = 50610:49280 = 1.0270$ .

Der Unterschied beträgt nicht weniger als  $7.5^{\circ}/_{00}$ , das Molekulargewicht des Methyläthers wird damit nicht 46.044, sondern 46.389, und das gibt

für das At.-Gew. des Kohlenstoffs bei richtiger Rechnung C = 12.173, einen unmöglichen Wert.

Batuecas begründet die Vernachlässigung der bei allen Drucken unter  $^2/_3$  Atm. gefundenen Werte durch die Behauptung, sie seien durch Adsorption an den Gefäßwänden gefälscht. Das ist identisch mit der Aussage, daß bei p = 0 eine Gasmenge adsorbiert ist, die dem Unterschied von  $(pv)_0 = 50610$  und 50240 entspricht, d. h.  $7.5^0/_{00}$  des gesamten Gases. Das ist ganz bestimmt nicht der Fall; bei p = 0 ist auch die Adsorption gleich Null, und was sie bewirken kann, ist nicht, daß die Extrapolation nicht längs der Kurve der beobachteten Werte auszuführen ist, sondern lediglich, daß diese Beobachtungen durch einen weiteren Faktor unsicherer werden als bei schwer kondensierbaren Gasen.



Wollte man der Adsorption Rechnung tragen, so müßten Messungen mit wechselndem Verhältnis Volum: Oberfläche bei den üblichen drei Drucken ausgeführt werden, und es müßte auf die Oberfläche sowohl wie auf p=0 extrapoliert werden — eine ungeheure Erschwerung der Untersuchung.

Jedenfalls geht es nicht an, aus den Beobachtungen willkürlich einen Wert auszuwählen, für den nicht irgendwelche in den Versuchen liegende Gründe, sondern letzten Endes nur der Erfolg (C = 11.998) spricht. Eine solche Verwendung der physikalisch-chemischen Methoden der At.-Gew.-Bestimmung ist nur geeignet, diese Methoden selbst zu diskreditieren. Die At.-Gew.-Bestimmung ist kein Sport, bei dem nicht nur das Ziel, sondern auch die Überwindung der Schwierigkeiten des Weges Selbstzweck sein kann. Das wird sie aber, wenn sie sich nicht auf geeignete Objekte beschränkt. An schwer kondensierbaren Gasen haben die physikalisch-chemischen Methoden Ausgezeichnetes geleistet, indem sie zunächst Unstimmigkeiten der

älteren At.-Geww. aufgedeckt haben und mit den rein chemischen Methoden zusammen in der Folge die Zuverlässikeit der heutigen Werte haben erhöhen helfen. An diesen Gasen ist auch noch viel nützliche Arbeit zu leisten, wie sich aus der zweifellos noch vorhandenen Unsicherheit der Kompressibilität, selbst des Sauerstoffs, ergibt. Wenn daneben dann ein mäßig leicht kondensierbares Gas untersucht wird, dessen interessierendes Element keine "permanenten" Gasverbindungen liefert, so hat auch das natürlich eine Berechtigung, vorausgesetzt, daß die angewandten Methoden der besonderen Schwierigkeit des Gegenstandes angemessen sind. Keinen Nutzen aber gewährt es, mit den Apparaten, deren Exaktheit für die permanenten Gase eben hinreicht, leicht kondensierbare Verbindungen des Kohlenstoffs zu untersuchen, von denen ja eine Reihe geeigneter gasförmiger Verbindungen wertvolle Ergebnisse geliefert haben.

Im Sinne dieser Darlegungen kann die weitere Untersuchung von Batuecas über das Methylchlorid kurz erledigt werden. Sie wurde ausgeführt mit zwei Gasproben, deren eine aus Phosphortrichlorid und Methylalkohol, deren andere durch Zersetzung von Tetramethylammoniumchlorid gewonnen war. Die ersteren lieferten ein Liter-Gewicht von 2.3092, die letzteren von 2.3075. Trotz dieser erheblichen Abweichung mittelt der Verfasser über alle Messungen, erhält  $L_0=2.3084$  und mit einem  $I+\lambda=I.0247$  für CH<sub>3</sub>Cl den Wert 50.493 und daraus Cl = 35.470. Auch hier sind die  $(I+\lambda)$ -Werte umso größer, je größer der Druck ist, allerdings nicht ganz in gleichem Maße wie oben; auch hier verwendet der Verfasser fälschlich den größten Wert und wird nicht einmal durch die erhebliche Abweichung von  $2\%_{00}$ , die er gegen einen früher von Baume bestimmten zeigt, veranlaßt, dem Unterschied nachzugehen und seinen Irrtum aufzufinden.

#### Selen.

Endlich ist von physiko-chemisch bestimmten At.-Geww. noch das des Selens zu nennen. Hier hat Bruylants<sup>11</sup>) mit unermüdlichem Eifer seine Untersuchungen über den Selenwasserstoff fortgesetzt. Es wurde insbesondere die Druckmessung verbessert und Selen-Proben von Kahlbaum, de Haen, Merck, Poulenc angewandt, die teils mit, teils ohne Reinigung, teils über Al<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, teils durch direkte Synthese in Selenwasserstoff verwandelt wurden. Gearbeitet wurde mit einer Anzahl Ballone von 204 bis 763 ccm, die bei Drucken von 1,  $^2$ /<sub>3</sub>,  $^1$ /<sub>3</sub> Atm. gefüllt wurden. Eine große Reihe von Füllungen wurden ausgeführt. Von diesen werden einige aus dargelegten Gründen bei der Schlußrechnung verworfen, die übrigen liefern Folgendes:

 $L_0$  I Atm. 53 Messungen 3.66431, größte Abweichung der Einzelwerte voneinander  $\Delta_1 = \frac{1}{1600}$ , größte Abweichung vom Mittel  $\Delta_2 = \frac{1}{2500}$ .

$$L_{0}$$
  $^{2}/_{3}$  Atm. 22 Messungen 3.64820,  $\Delta_{1}$  =  $^{1}/_{800}$ ,  $\Delta_{2}$  =  $^{1}/_{1300}$ ,  $L_{0}$   $^{1}/_{3}$  Atm. 35 ,. 3.63549,  $\Delta_{1}$  =  $^{1}/_{480}$ ,  $\Delta_{2}$  =  $^{1}/_{880}$ .

Das liefert ein  $1 + \lambda = 1.01053$ . Das  $L_0$  1 Atm. wird für die Schwere bei 45° und am Meeresspiegel 3.66240, damit das Molekulargewicht

$$SeH_2 = \frac{32 \times 3.66240 \times 1.00097}{1.4289 \times 1.01053} = 81.243$$

und daraus

$$Se = 79.227$$
 oder  $79.23$ ,

in guter Übereinstimmung mit den gravimetrischen Werten.

<sup>11)</sup> Bruylants, Lafortune und Verbruggen, Bl. Soc. chim. Belg. 33, 587 [1924].

Die Verfasser weisen selbst darauf hin, daß insbesondere die Bestimmung der Kompressibilität noch zu wünschen läßt. Überdies ist zu sagen, daß sowohl ein Ersatz des  $(1+\lambda)$  für Sauerstoff = 1.00097 durch 1.00085, wie das  $I_{0}$  für Sauerstoff = 1.4289 durch 1.4290 das At.-Gew. des Selens in 79.22 verwandeln, während beide Veränderungen zusammen 79.21 liefern würden. Wieder eine Mahnung an die Bearbeiter des Gebiets, lieber die Grundbestimmungen den heutigen gesteigerten Ansprüchen entsprechend zu vervollkommnen, als neue Verwendungen dieser Grundbestimmungen zu suchen.

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

## Kupfer.

Ruer und Bode<sup>12</sup>) wenden sich in einer Mitteilung gegen die Kritik, die der Referent der Kommission im vorjährigen Bericht an ihrer Bestimmung des At.-Gew. des Kupfers<sup>13</sup>) geübt hat.

Sie halten an ihrer Meinung fest, den direkten Beweis dafür erbracht zu haben, daß das CuO durch achtmaliges Glühen in Luft bei 1000° von Fremdgasen vollkommen befreit und durch nachfolgendes Glühen im Sauerstoff-Strom bei 700° wieder vollständig in wohldefiniertes CuO übergeführt wird, nachdem es vorher bei 1000° partiell dissoziiert worden war.

Der Referent (O. Hönigschmid) möchte seiner persönlichen Meinung dahin Ausdruck geben, daß ihm dieser Beweis nicht erbracht zu sein scheint, da die zur Beweisführung herangezogenen theoretischen Überlegungen das Vorhandensein idealer, zur Ausbildung der chemischen Gleichgewichtszustände notwendiger Versuchsbedingungen voraussetzen, die ihm bei einem gesinterten und in einem Achatmörser gepulverten Metalloxyd nicht gegeben scheinen. Er meint, daß die Gasfreiheit des CuO sicherer durch Auflösen desselben in luftfreier Säure zu erweisen gewesen wäre, zumal er den Nachweis dafür vermißt, daß der bei den wiederholten sogenannten "Glühungen" beobachtete "konstante" Glühverlust tatsächlich nur auf Verflüchtigung des Oxyds und nicht auf noch fortgesetzte Gasabgabe zurückzuführen ist. Ihm lag vor kurzem in seinem Laboratorium ein ganz analoger Fall vor, der ihn zu ähnlicher Schlußfolgerung führte und ihn an die Verflüchtigung eines Metalls bei der Versuchstemperatur glauben ließ, bis er durch Blindversuche mit dem reinen Metall die Unhaltbarkeit dieser Vermutung erweisen konnte.

Es ist möglich, daß Ruer und Bode im Recht sind, doch der strenge Beweis scheint dem Referenten nicht erbracht zu sein. Wenn mit einem bei 700° im Sauerstoff zur Gewichtskonstanz geglühten Oxyd, das vorher nicht auf 1000° erhitzt, also nicht teilweise dissoziiert worden ist, die Reduktion durchgeführt und in einer zweiten Probe des gleichen Oxyds der Gasgehalt durch Auflösen in luftfreier Säure quantitativ ermittelt und diese Bestimmung zum gleichen Resultat führen würde, wie die von Ruer und Bode, dann wäre der Referent der erste, um anzuerkennen, daß die Autoren tatsächlich durch ihre Arbeitsweise zum erstenmal zu einem wohldefinierten und gasfreien CuO gelangt seien.

<sup>12)</sup> Ruer und Bode, B. 58, 852 [1925].

<sup>13)</sup> Ruer und Bode, Z. a. Ch. 137, 101 [1924].

## Gold aus Quecksilber.

Hönigschmid und Zintl<sup>14</sup>) bestimmten das At.-Gew. des von Miethe nnd Stammreich aus Quecksilber gewonnenen Goldes.

Da die zur Verfügung stehende Menge des Metalls, ca. 90 mg, für eine normale At.-Gew.-Bestimmung nach den üblichen Methoden nicht ausreichte, andererseits auch eine Absolutbestimmung nicht notwendig erschien, so begnügten sich die Autoren damit, etwaige Unterschiede gegenüber dem At.-Gew. des gewöhnlichen Goldes festzustellen. Hierzu wurden möglichst gleiche Mengen gewöhnlichen und "synthetischen" Goldes nach dem Auflösen in Königswasser nach einer von Zintl und Rauch<sup>15</sup>) ausgearbeiteten potentiometrischen Methode mit Titanchlorid titriert und aus dem Ergebnis das relative At.-Gew. des "synthetischen" Goldes berechnet, wobei für gewöhnliches Gold der At.-Gew.-Wert 197.2 angenommen wurde.

Drei Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

Nr.	"Künstliches" Gold		Gewöhnli	AtGew.	
	Gramm	cem TiCl <sub>s</sub>	Gramm	cem TiCl <sub>3</sub>	(Au = 197.2)
1	0.09106	44.84	0.09123	44.88	197.01
2	0.08208	37.75	0.08226 0.08205	37.85 37.75	197.29 19 <b>7</b> .27
3	0.04909	33.44	0.04904 0.04890	33·43 33·34	197.34 197.37

Mittel: 197.26

Das Atomgewicht des von Miethe und Stammreich aus Quecksilber gewonnenen Goldes stimmt demnach innerhalb der Fehlergrenze unserer Methode von I $^0$ /00 mit dem des gewöhnlichen Goldes überein.

Für Au = 197.2 beträgt es also

 $197.2 \pm 0.2$ .

## Bor.

Briscoe, Robinson und Stephenson<sup>18</sup>) haben, ausgehend von der Beobachtung, daß alle mit Hilfe von Borax ausgeführten At.-Gew.-Bestimmungen des Bors einen um etwa o.1 höheren Wert ergaben als die viel vertrauenswürdigeren modernen Analysen der Borhalogenide, eine Untersuchung über die Verwendbarkeit von Borax zu At.-Gew.-Bestimmungen ausgeführt.

Borax, der aus reiner Borsäure und reinem Natriumcarbonat dargestellt worden war, wurde durch fraktionierte Krystallisation noch weiter gereinigt und in Platin-Gefäßen in einem Strom trockner, von  $\mathrm{CO}_2$  befreiter Luft in einem elektrisch geheizten Muffelofen geschmolzen. Das erhaltene Boraxglas wurde gewogen, in Wasser gelöst, mit 5-n. HCl, die einer Wägebürette entnommen wurde, nahezu neutralisiert und die Titration mit  $n/_{100}$ -HCl aus einer Meßbürette unter Benutzung von Methylrot als Indicator vollendet. Zwei bis drei Tropfen der  $n/_{100}$ -HCl gaben in  $n/_{10}$ -Na $_2$ B $_4$ O $_7$ -Lösung einen deutlichen Farbenumschlag. Die Konzentration der Salzsäure wurde

<sup>14)</sup> Hönigschmid und Zintl, Z. a. Ch. 147, 262 [1925].

<sup>15)</sup> Zintl und Rauch, Z. a. Ch. 147, 256 [1925].

<sup>16)</sup> Briscoe, Robinson und Stephenson, Soc. 127, 150 [1925].

durch Fällung einer gewogenen Menge derselben mit überschüssigem Silber und Wägung des gefällten Chlorsilbers ermittelt und so das Verhältnis Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: 2 AgCl auf indirektem Wege bestimmt.

Alle verwendeten Reagenzien waren sorgfältig gereinigt. Da ursprünglich beabsichtigt war, die Frage der Trennbarkeit der Bor-Isotopen durch fraktionierte Krystallisation zu untersuchen, so wurde die als Ausgangsmaterial dienende Borsäure in zwei Reihen fraktioniert krystallisiert, wobei in jeder Reihe etwa 1500 Krystallisationen ausgeführt wurden. Die Kopf-, Mittel- und End-Fraktion einer jeden Reihe, im ganzen also sechs, wurden in Borax verwandelt und so die drei Borax-Fraktionen A 30, A 24 und A 14 gewonnen. Alle Wägungen wurden für den luftleeren Raum korrigiert.

Resultate der Titrationen des Borax.

Probe	Nr.	Na,B4O,	Gew. $n/_5$ -HCl	ber. AgCl	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> : AgCl	AtGew.
A 14	ī	1.99413	96.6881	2.83229	0.704068	10.961
	2	1.97982	95.9636	2.81107	0.704294	10.977
	3	1.93077	93.5412	2.74011	0.704632	11.001
	за	0.81470	39.4923	1.15685	0.704239	10.973
	4	1.01079	48.9751	1.43463	0.704564	10.996
	5	1.04641	50.6956	1.48503	0.704638	11.002
	6	1.03879	50.3263	1.47421	0.704640	11.002
A 24	1	1.00759	48.8258	1.43026	0.704481	10.990
-	2	1.01246	49.1306	1.43919	0.703494	10.920
	3	2.14923	104.1576	3.05110	0.704412	10.985
	4	1.84391	89.3821	2.61828	0.704245	10.974
	5	1.90780	92.4578	2.70838	0.704407	10.985
	6	1.95549	94.7315	2.77498	0.704686	11.005
A 30	I	1.21340	58.836 <b>1</b>	1.72349	0.704036	10.958
	2	1.46470	70.9812	2.07926	0.704434	10.987
	3	1.41400	68.5272	2.00737	0.704403	10.985
	4	1.31097	63.5162	1.86059	0.704600	10.999
	5	0.67774	3 <b>2.83</b> 09	0.96172	0.704717	11.007
	6	0.90300	43.6981	1.28005	0.705439	11.059
	7	1.01566	·49.1406	1.43948	0.705574	11.069
	8	1.12262	54.2960	1.59050	0.705829	11.087
	9	1.22427	59.2639	1.73602	0.705215	11.043
	IO	1.46529	70.9201	2.07747	0.705324	11.051

Die Einzelwerte weisen große Abweichungen untereinander auf und geben somit auch keine Antwort auf die Frage nach einer eventuell erfolgten partiellen Trennung der Bor-Isotopen. Die Autoren führen die Differenzen zurück auf die verschieden lange Schmelzdauer der einzelnen Borax-Proben. Jene Proben, die besonders lange geschmolzen wurden, gaben hohe Atomgewichte. Da ein hohes At.-Gew. einem geringeren Salzsäure-Verbrauch und mithin einem geringeren Na<sub>2</sub>O-Gehalt entspricht, so nehmen sie an, daß bei lang andauerndem Schmelzen des Borax eine Zersetzung unter Verflüchtigung von Na<sub>2</sub>O stattfindet, und schließen daraus, daß geschmolzener Borax als Ausgangsmaterial für At.-Gew.-Bestimmungen unbrauchbar ist.

Um nun die Frage nach der Konstanz des Mischungsverhältnisses der Isotopen des Bors in natürlichen Bor-Vorkommen verschiedener Herkunft zu untersuchen, führten Briscoe und Robinson<sup>17</sup>) im Anschluß an ihre

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>) Briscoe und Robinson, Soc. 127, 696 [1925].

vorstehend besprochene Untersuchung eine Neubestimmung des At.-Gew. des Bors durch Analyse des Borchlorids aus, da sie diese Methode als die zuverlässigste betrachten.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Borchlorids diente:

- 1. Borsäure von Volterra, Toscana,
- 2. Boracit von Sultan Tchair, Kleinasien,
- 3. Colemanit von Death Valley, Californien, U.S.A.

Die Darstellung des Borchlorids erfolgte durch Einwirkung von Chlor auf elementares Bor, das durch Reduktion von Borsäure mit Magnesium gewonnen war. Die Reinigung des Roh-Chlorids geschah durch fraktionierte Destillation teils in Luft, teils im Hochvakuum unter Verwendung von Destillationskolonnen, die sich sehr gut bewährten. Um überschüssiges Chlor und Chlorwasserstoff zu entfernen, wurde das Chlorid wochenlang mit Quecksilber oder Natrium-Amalgam in Berührung gelassen. Schließlich wurde das destillierte Chlorid auf gewogene Glaskugeln, die mittels Schliffes an die Destillationsapparatur angesetzt waren, verteilt und diese abgeschmolzen.

Die von den Autoren angeführten Reinheitsproben des Borchlorids können nicht als ausreichend angesehen werden. Es müssen, z. B. schon erhebliche Mengen von Siliciumchloriden vorhanden sein, damit durch Zersetzung der wäßrigen Lösung des Borchlorids mit Salpetersäure eine Abscheidung von Kieselsäure-Gel erhalten wird.

Die in Luft und zur Bestimmung des Auftriebs auch unter Wasser gewogenen Glaskugeln wurden in einer großen Flasche unter verd. Ammoniak-Lösung zerbrochen und nach erfolgter Auflösung mit der berechneten Menge Silber die Fällung des Halogen-Ions bewirkt. In üblicher Weise wurde dann mit Hilfe des Nephelometers das Verhältnis BCl<sub>3</sub>:3Ag bestimmt.

In dieser Zusammenstellung bedeuten die Nummern der Analysen auch gleichzeitig die aufeinanderfolgenden Fraktionen, so daß die höchste Analysennummer in jeder Reihe der schwerstflüchtigen Fraktion entspricht. Die Mittelfraktionen M. F. B. und M. F. C. wurden auf mehrere Kugeln nicht durch Destillation, sondern durch Übergießen im Vakuum verteilt und lieferten so ein gleichmäßiges Analysenmaterial für jede der beiden End-Reihen.

Die Autoren glauben aus ihren Analysenresultaten den Schluß ziehen zu dürfen, daß das californische Bor ein At.-Gew. B = 10.840 besitzt, das um 0.02 höher ist als das des asiatischen Bors B = 10.820. Toskanisches Bor wäre dem asiatischen ähnlich mit dem At.-Gew. B = 10.825. Diese Unterschiede in den Atomgewichten sollen durch Verschiedenheiten im Isotopen-Verhältnis bedingt sein. Damit wären zum ersten Male Unterschiede im At.-Gew. bei verschiedenen natürlichen Vorkommen eines der gewöhnlichen Elemente festgestellt worden. Für eine so weitgehende Schlußfolgerung scheint uns das vorliegende Material doch zu dürftig, zumal ja auch die Einzelwerte innerhalb jeder Analysen-Reihe recht große Unterschiede aufweisen, welche die Autoren zum Teil durch Unreinheiten, zum Teil mit einer partiellen, durch die fraktionierte Destillation bewirkten Isotopen-Trennung zu erklären suchen. Die Entscheidung über die wichtige Frage muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

• • •	T) (01	A	DCI in Am	At Com
Nr. d. Analyse	BCl <sub>3</sub>	Ag	BCl <sub>3</sub> : 3 Ag	AtGew.
		Vorversuche	, ,	9
Гq	7.10616	19.61748	0.362236	10.854
Рз	8.06893	22.28012	0.362158	10.829
P 4	9.91393	27.37313	0.362177	10.835
$\mathbf{P_6}$	7.42801	20.49990	0.362344	10.889
				Mittel 10.852 ± 0.020
		Haupt-Reih	e	
	A. Bor aus I	Borsäure von Vo	lterra, Tosca	ma.
M 2	7.73567	21:35379	0.362262	10.862
М 3	9.83151	27.14230	0.362221	10.849
M 4	7.88427	21.76764	0.362201	10.843
M 5	6.61346	18.26253	0.362133	10.821
M 7	7.51389	20.74865	0.362139	10.823
•				Mittel 10.840 ± 0.014
	B. Bor aus Be	oracit, Sultan 1	Chair Klein	ıa <b>sien</b>
М 10	7.88217	21.76472	0.362153	10.827
M 11	7.00794	19.35154	0.362139	10.823
M 12	11.56846	31.94600	0.362126	10,818
M. F. B.	11.50040	31.94000	0.302120	10,010
м. г. Б. М 13	12.04670	33.26752	0.362116	10.815
M 14	11.39071	31.45640	0.362111	10.814
M 15	8.45278	23.34215	0.362125	10.818
m 13	0.452/0	23.34223	0.302123	
				Mittel 10.819 ± 0.004
		emanit, Death		ornien, U.S.A.
М 18	9.93543	27.42992	0.362212	ornien, U.S.A. 10.846
M 18 M 19	9.93543 6.69247	27.42992 18.47861	0.362212 0.362174	ornien, U. S. A. 10.846 10.834
M 18 M 19 M 22	9.93543	27.42992	0.362212	ornien, U.S.A. 10.846
M 18 M 19 M 22 M. F. C.	9·93543 6.69247 6.87297	27.42992 18.47861 18.97723	0.362212 0.362174 0.362169	ornien, U. S. A. 10.846 10.834 10.832
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792	27.42992 18.47861 18.97723 23.92939	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229	ornien, U. S. A.  10.846  10.834  10.832
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918	27.42992 18.47861 18.97723 23.92939 22.32812	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.3622287	ornien, U. S. A.  10.846  10.834  10.832  10.852  10.870
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792	27.42992 18.47861 18.97723 23.92939	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229	10.846 10.834 10.832 10.852 10.870 10.896
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918	27.42992 18.47861 18.97723 23.92939 22.32812	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.3622287	ornien, U. S. A.  10.846  10.834  10.832  10.852  10.870
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24 M 25	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918 5.95008	27.42992 18.47861 18.97723 23.92939 22.32812	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.362287 0.362366	10.846 10.834 10.832 10.852 10.870 10.896 Mittel 10.855 ± 0.019
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24 M 25	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918 5.95008	27.42992 18.47861 18.97723 23.92939 22.32812 16.42010	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.362287 0.362366	10.846 10.834 10.832 10.852 10.870 10.896 Mittel 10.855 ± 0.019
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24 M 25	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918 5.95008	27.42992 18.47861 18.97723 23.92939 22.32812 16.42010 . on Fraktion M. 1	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.362287 0.362366 F. B., Haupt-1	10.846 10.834 10.832 10.852 10.870 10.896 Mittel 10.855 ± 0.019
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24 M 25	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918 5.95008	27.42992 18.47861 18.97723 23.92939 22.32812 16.42010 . on Fraktion M. 1	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.362287 0.362366 F. B., Haupt-1 0.362127	10.846 10.834 10.832 10.852 10.870 10.896 Mittel 10.855 ± 0.019 Reihe B.)
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24 M 25  En	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918 5.95008 d-Reihe B (vo. 5.96256 5.83978	27.42992 18.47861 18.97723 23.92939 22.32812 16.42010 . on Fraktion M. 1 16.46538 16.12666	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.362287 0.362366 F. B., Haupt-I 0.362127 0.362120	10.846 10.834 10.832 10.852 10.870 10.896 Mittel 10.855 ± 0.019 Reihe B.) 10.819 10.816
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24 M 25  En F 1 F 2 F 3	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918 5.95008 d-Reihe B (vo. 5.96256 5.83978 5.31851	27.42992 18.47861 18.97723 23.92939 22.32812 16.42010 Dr. Fraktion M. I 16.46538 16.12666 14.68670	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.362287 0.362366 F. B., Haupt-l 0.362127 0.362120 0.362131	10.846 10.834 10.832 10.852 10.870 10.896 Mittel 10.855 ± 0.019 Reihe B.) 10.816 10.820 Mittel 10.818 ± 0.002
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24 M 25  En F 1 F 2 F 3	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918 5.95008 d-Reihe B (vo. 5.96256 5.83978 5.31851	27.42992 18.47861 18.97723 23.92939 22.32812 16.42010 . on Fraktion M. 1 16.46538 16.12666 14.68670 on Fraktion M. 1	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.362287 0.362366 F. B., Haupt-I 0.362120 0.362131 F. C., Haupt-I	IO.846 IO.834 IO.832 IO.852 IO.870 IO.896 Mittel IO.855 ± 0.019 Reihe B.) IO.819 IO.816 IO.820 Mittel IO.818 ± 0.002 Reihe C.)
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24 M 25  En F 1 F 2 F 3	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918 5.95008 d-Reihe B (vo. 5.96256 5.83978 5.31851 ad-Reihe C (vo. 2.94096	27.42992 18.47861 18.97723  23.92939 22.32812 16.42010 . on Fraktion M. 1 16.46538 16.12666 14.68670  on Fraktion M. 1 8.11982	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.362287 0.362366 F. B., Haupt-I 0.362120 0.362131 F. C., Haupt-I 0.362195	IO.846 IO.834 IO.832 IO.852 IO.870 IO.896 Mittel IO.855 ± 0.019 Reihe B.) IO.816 IO.820 Mittel IO.818 ± 0.002 Reihe C.) IO.841
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24 M 25  En F 1 F 2 F 3	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918 5.95008 d-Reihe B (vo. 5.96256 5.83978 5.31851 ad-Reihe C (vo. 2.94096 4.86840	27.42992 18.47861 18.97723  23.92939 22.32812 16.42010 . on Fraktion M. I 16.46538 16.12666 14.68670  on Fraktion M. I 8.11982 13.44182	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.362287 0.362366 F. B., Haupt-I 0.362120 0.362131 F. C., Haupt-I	IO.846 IO.834 IO.832 IO.852 IO.870 IO.896 Mittel IO.855 ± 0.019 Reihe B.) IO.819 IO.816 IO.820 Mittel IO.818 ± 0.002 Reihe C.)
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24 M 25  En F 1 F 2 F 3  Ex F 4 F 5 F 6	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918 5.95008 d-Reihe B (vo. 5.96256 5.83978 5.31851 ad-Reihe C (vo. 2.94096 4.86840 4.89699	27.42992 18.47861 18.97723  23.92939 22.32812 16.42010  on Fraktion M. I 16.46538 16.12666 14.68670  on Fraktion M. I 8.11982 13.44182 13.52005	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.362287 0.362366 F. B., Haupt-l 0.362127 0.362120 0.362131 F. C., Haupt-l 0.362195 0.362184 0.362202	IO.846 IO.834 IO.834 IO.832 IO.852 IO.870 IO.896 Mittel IO.855 ± 0.019 Reihe B.) IO.816 IO.820 Mittel IO.818 ± 0.002 Reihe C.) IO.841 IO.837
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24 M 25  En F 1 F 2 F 3	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918 5.95008 dd-Reihe B (vo. 5.96256 5.83978 5.31851 ad-Reihe C (vo. 2.94096 4.86840 4.89699 5.72597	27.42992 18.47861 18.97723  23.92939 22.32812 16.42010  on Fraktion M. In 16.46538 16.12666 14.68670  on Fraktion M. In 18.11982 13.44182 13.52005 15.80980	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.362287 0.362366 F. B., Haupt-l 0.362127 0.362120 0.362131 F. C., Haupt-l 0.362195 0.362184 0.362202 0.362179	IO.841 IO.843 IO.852 IO.852 IO.870 IO.896  Mittel IO.855 ± 0.019 Reihe B.) IO.819 IO.816 IO.820  Mittel IO.818 ± 0.002 Reihe C.) IO.841 IO.837 IO.843
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24 M 25  En F 1 F 2 F 3  Ex F 4 F 5 F 6 F 7 F 8	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918 5.95008 dd-Reihe B (vo. 5.96256 5.83978 5.31851 ad-Reihe C (vo. 2.94096 4.86840 4.89699 5.72597 9.24458	27.42992 18.47861 18.97723  23.92939 22.32812 16.42010  on Fraktion M. In 16.46538 16.12666 14.68670  on Fraktion M. In 18.11982 13.44182 13.52005 15.80980 25.52406	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.362287 0.362366  F. B., Haupt-I 0.362127 0.362120 0.362131  F. C., Haupt-I 0.362195 0.362202 0.362179 0.362190	IO.841 IO.841 IO.837 IO.819 IO.816 IO.820 Mittel IO.818 ± 0.002 Reihe C.) IO.841 IO.837 IO.843 IO.836 IO.839
M 18 M 19 M 22 M. F. C. M 23 M 24 M 25  En F 1 F 2 F 3  Ex F 4 F 5 F 6 F 7	9.93543 6.69247 6.87297 8.66792 8.08918 5.95008 dd-Reihe B (vo. 5.96256 5.83978 5.31851 ad-Reihe C (vo. 2.94096 4.86840 4.89699 5.72597	27.42992 18.47861 18.97723  23.92939 22.32812 16.42010  on Fraktion M. In 16.46538 16.12666 14.68670  on Fraktion M. In 18.11982 13.44182 13.52005 15.80980	0.362212 0.362174 0.362169 0.362229 0.362287 0.362366 F. B., Haupt-l 0.362127 0.362120 0.362131 F. C., Haupt-l 0.362195 0.362184 0.362202 0.362179	IO.841 IO.841 IO.837 IO.819 IO.816 IO.820 Mittel IO.818 ± 0.002 Reihe C.) IO.841 IO.837 IO.841 IO.837 IO.843 IO.836

## Aluminium.

Seit einigen Jahren beschäftigt sich H. Krepelka erfolgreich mit Studien über das At.-Gew. des Aluminiums. Er begann die Untersuchung unter der Leitung von T. W. Richards in dessen Laboratorium und 1920 erschien die

erste vorläufige Mitteilung von Richards und Krepelka<sup>18</sup>) über die Analyse des AlBr<sub>3</sub>, die zu dem Werte Al = 26.963 führte, 1924 dann eine ausführliche Mitteilung von Krepelka<sup>19</sup>) allein über die Analyse des AlCl<sub>3</sub> mit dem Ergebnis Al = 26.972. Diese letzte Untersuchung hat nun Krepelka gemeinsam mit Nikolic<sup>20</sup>) fortgesetzt. Während in den beiden ersten Fällen das Aluminiumhalogenid durch Einwirkung von Chlor auf reinstes käufliches Aluminium dargestellt und von den stets vorhandenen Verunreinigungen des Handels-Aluminiums durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum befreit wurde, diente diesmal gereinigtes Aluminiumoxyd als Ausgangsmaterial, das mit Kohle gemischt im Chlor-Strom in Chlorid verwandelt wurde.

Das reinste käufliche Aluminium, welches in den beiden ersten Untersuchungen als Ausgangsmaterial verwendet worden war, wurde in Salzsäure gelöst, das erhaltene Chlorid durch wiederholte Krystallisation von den vorhandenen Verunreinigungen, namentlich Eisen, befreit, die Chlorid-Lösung mit feingepulverter Zuckerkohle gemischt und mit Ammoniak gefällt, wodurch ein inniges Gemenge von Aluminiumhydroxyd und Kohle erhalten wurde. Der getrocknete Niederschlag wurde im Stickstoff kalziniert und zur Darstellung des Chlorids in einem Quarzrohr im Chlor-Strom erhitzt. Das Aluminiumchlorid wurde zur Entfernung überschüssigen Chlors wiederholt im Vakuum destilliert und schließlich in Glaskugeln eingeschmolzen.

In fünf Proben des Chlorids wurde das Verhältnis AlCl<sub>3</sub>:3 Ag und in zwei davon auch das Verhältnis AlCl<sub>3</sub>:3 AgCl nach den Methoden der Harvård-Schule bestimmt.

		Verhältnis AlCl	3:3 Ag.	
Nr. d. Kugel	A1Cl <sub>3</sub>	Ag	AlCl <sub>3</sub> : 3 Ag	AtGew.
2	1.35387	3.28594	0.412019	26.975
3	0.97967	2.37778	0.412010	26.972
4	1.10277	2.67642	0.412032	26.979
5	0.92155	2.23672	0.412009	26.971
<b>1—</b> 6	1.97000	4.78148	0.412015	26.974
		Mittel	0.412015	26.974
		Verhältnis AlCl <sub>3</sub> :3	AgC1.	
Nr. d. Kugel	AlCl <sub>3</sub>	AgC1	AlCl <sub>3</sub> : 3 AgCl	AtGew.
3	0.97967	3.15924	0.310097	26.974
4	1.10277	3.55632	0.310088	26.970
		Mitte	0.310092	26.972

Diese sieben Bestimmungen ergeben somit als Mittel für das At.-Gew. des Aluminiums den Wert Al = 26.973 für Ag = 107.88 und Cl = 35.457. Dieser Wert steht in bester Übereinstimmung mit dem von Krepelka bei der ersten Analyse des Chlorids erhaltenen Al = 26.972, der auch Aufnahme in die Tabelle der praktischen Atomgewichte gefunden hat.

### Holmium.

Der jetzt geltende Wert für das At.-Gew. des Holmiums, 163.5, beruht allein auf den Bestimmungen von Holmberg<sup>21</sup>). Eine Neubestimmung

<sup>18)</sup> Richards und Krepelka, Am. Soc. 42, 221 [1920].

<sup>19)</sup> Krepelka, Am. Soc. 46, 1343 [1924].

<sup>20)</sup> Krepelka und Nikolic, Chem. Listy 19, 158 [1925].

<sup>21)</sup> Holmberg, Z. a. Ch. 71, 226 [1911].

wurde von Driggs und Hopkins<sup>22</sup>) ausgeführt. Als Ausgangsmaterial dienten Texas-Gadolinit, norwegischer Fergusonit und Bromat-Serien der Yttererden aus einer früheren Verarbeitung. Zuerst wurden, soweit möglich, die Ceriterden als Alkalidoppelsulfate entfernt, worauf der Rest des Cers nach der Bromat-Methode von James<sup>23</sup>) abgeschieden wurde. Die Yttererden wurden als Bromate fraktioniert, bis Fraktionen erzielt wurden, die neben Ho nur noch Nd, Er und Y (auch etwas Dy) enthielten. Aus diesen wurde reihenweise zuerst das schwerer lösliche Nd-Bromat abgeschieden und die vom Nd befreiten Bromate für sich weiter fraktioniert, wobei man als Endprodukt in den schwerst löslichen Fraktionen ein Gemisch von Ho und Y mit etwas Dy erhält (120 g Oxyde). Sie wurden in Nitrat übergeführt und durch fraktionierte trockne Zersetzung weiter geschieden - ein Verfahren, das sich zur Trennung von Ho und Y als sehr wirksam erweist. Da die Reinheitsprüfung durch Verfolgung der Absorptionsspektra infolge der vielfachen Koinzidenzen von Ho- und Dy-Banden<sup>24</sup>) unmöglich ist und die Bogenspektra nicht genügend bekannt sind, so geschah die Kontrolle durch Messung der sehr empfindlichen magnetischen Suszeptibilität, die in den reinsten Ho-Fraktionen mit 224.9×10<sup>-6</sup> konstant blieb. Diese wurden schließlich noch durch abwechselnde Fällungen des Oxalats und Hydroxyds nach Kremers, Hopkins und Engle<sup>25</sup>) gereinigt. Das Oxyd wurde in einem Quarz-Fläschchen in einem Strom von Luft und HCl bei 1000 in das Chlorid HoCl<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O übergeführt, dieses im HCl-Strome bei langsamer Steigerung der Temperatur auf 2250 entwässert und schließlich bei 3500 eine Stunde erhitzt, dann geschmolzen, worauf man HCl durch Luft ersetzte.

Es wurde das Verhältnis  $HoCl_3:3$  Ag nach den Vorschriften der Harvard-Schule mit Hilfe des Nephelometers bestimmt. Die Wägungen wurden durch Substitution ausgeführt und auf das Vakuum reduziert. Für  $HoCl_3$  wurde D.=3.80 benutzt. Die Werte beziehen sich auf Ag=107.88 und Cl=35.457.

Nr.	Fraktion	HoCl <sub>3</sub>	$\mathbf{A}\mathbf{g}$	HoCl <sub>3</sub> : 3 Ag	AtGew.
I	24	0.87393	1.04789	0.83399	163.54
II	23	0.28290	0.33929	0.83379	163.48
III	22	0.43914	0.52663	0.83386	163.50
IV	24	0.73784	0.88498	0.83373	163.46
v	22	0.42703	0.51224	0.83365	163.43
$\mathbf{v}\mathbf{i}$	23	0.26736	0.32071	0.83365	163.43
					Mittel 163.47

Das At.-Gew. Ho = 163.5 bleibt also gültig.

### Kohlenstoff.

G. Dean<sup>26</sup>) versuchte eine Neubestimmung der At.-Geww. von Silber und Kohlenstoff aus den Verhältnissen von AgCN und AgCNO zu Ag abzuleiten, wobei im ersten Fall das AgCN durch Wasserstoff reduziert und das Ag gewogen, im zweiten das AgCNO direkt in Metall übergeführt wurde.

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup>) Driggs und Hopkins, Am. Soc. 47, 363 [1925].

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup>) James, Am. Soc. 34, 757 [1912].

<sup>21)</sup> Yntema, Am. Soc. 45, 907 [1923].

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup>) Kremers, Hopkins und Engle, Am. Soc. 40, 598 [1918].

<sup>26)</sup> G. Dean, Soc. 125, 2656 [1924].

AgCN wurde aus verd. Silbersulfat-Lösung mit frisch destillierter HCN gefällt, zur Entfernung okkludierter Säuren monatelang mit Wasser gewaschen und schließlich über festem Ätzkali getrocknet. Zur Ausführung der Reduktion diente in der ersten Reihe der Versuche ein Kölbchen aus Hartglas, später ein solches aus durchsichtigem Quarzglas, in dem das AgCN bis auf 130° zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann in elektrolytischem Wasserstoff bei 220—270° zu Metall reduziert wurde. Zur Erreichung der Gewichtskonstanz des reduzierten Silbers war ein mehrmaliges Erhitzen in Wasserstoff, Luft oder Sauerstoff bei 300° während mehrerer Wochen notwendig, da die letzten Spuren flüchtiger Substanz nur schwierig abgegeben wurden.

Die Wägungen wurden mit Gegengewichten, als welche ein gleich großer und gleich schwerer Glas- oder Quarzkolben diente, ausgeführt und auf den luftleeren Raum korrigiert.

Für die Berechnung des At.-Gew. des Kohlenstoffs wurden Ag = 107.88 und N = 14.008 in Rechnung gesetzt.

Die erste Reihe von Analysen, ausgeführt im Glaskolben, gab folgende Werte:

Reihe A.				
Nr.	AgCN	Ag	ÄquivGew. v. AgCN	AtGew.
I	8.09287	6.52019	133.9009	12.0129
2	11.27484	9.08419	133.8952	12.0072
3	16.31000	13.14112	133.8944	12.0064
4	13.58968	10.94942	133.8934	12.0054
5	13.63559	10.98669	133.8896	12.0016
6	13.00330	10.47853	133.8733	11.9853
7	11.25209	9.06669	133.8829	11.9949
8	19.59057	15.78523	133.8865	11.9985
9	10.74440	8.65677	133.8957	12.0077
10	10.48999	8.45191	133.8941	12.0061
			Mittel	12.0 <sub>26</sub>

Als Mittel dieser Analysen-Reihe ergibt sich das At.-Gew.

$$C = 12.0026 + 0.0017.$$

Bei der Ausführung der zweiten Reihe wurde statt des oft springenden Glaskolbens ein solcher aus Quarzglas verwendet.

		Reihe	B.	
Nr.	AgCN	Ag	ÄquivGew. v. AgCN	AtGew.
II	12.78888	10.30454	133.8882	12.0002
12	12.34522	9.94716	133.8876	11.9996
13	13.55745	10.92354	133.8923	12.0043
14	11.57833	9,32901	133.8910	12.0030
15	13.22384	10.65417	133.8995	12.0115
16	11.02014	8.87968	133.8847	11.9967
			Mittel	12.0026

Als Mittel ergeben diese sechs Analysen den Wert:

$$C = 12.0026 \pm 0.0014$$
.

Für die dritte Reihe wurde das AgCN aus ammoniakalischer Lösung mit Schwefelsäure fraktioniert gefällt und jede der erhaltenen drei Fraktionen für sich analysiert.

			Reine C.		
Nr.	Fraktion	AgCN	Ag	ÄquivGew. v.	AgCN AtGew
17	II	10.65300	8.58302	133.8976	• 12.0096
18	III	12.87330	10.37157	133.9017	12.0137
19	I	7.18106	5.78649	133.8797	11.9917
20	III	8.45664	6,81430	<b>1</b> 33.8805	11.9925
21	III	10.82781	8.72440	133.8893	12.0013
					Mittel 12.0018

Daile A

Diese Reihe ergibt als Mittelwert:

$$C = 12.0018 \pm 0.0047.$$

Als Gesamtmittel aller 21 Bestimmungen des Verhältnisses AgCN: Ag ergibt sich für das At.-Gew. des Kohlenstoffs der Wert:

$$C = 12.0024 \pm 0.0011.$$

In einer zweiten Reihe von Versuchen wurde AgCNO durch Erhitzen zu metallischem Silber zersetzt und so das Gewicht des Radikals CNO ermittelt, welches sich mit dem At.-Gew. des Ag = 107.88 verbindet. Unter Annahme der Werte O = 16.000, N = 14.008 und Ag = 107.88 konnte das At.-Gew. des Kohlenstoffs berechnet werden.

Zur Gewinnung des AgCNO wurde Silbernitrat in wäßriger Lösung mit Harnstoff auf dem Wasserbad umgesetzt, das abgeschiedene AgCNO in Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung mit verd. Schwefelsäure wieder ausgefällt, gewaschen und im Vakuum über festem Ätzkali getrocknet.

Die Zersetzung wurde in einem Porzellantiegel vorgenommen, der mit einem gleichen Tiegel als Gegengewicht tariert war.

Das AgCNO wurde zunächst in dem gewogenen Tiegel bis zur Erreichung der Gewichtskonstanz im Vakuum belassen, dann allmählich auf 180°, 213° und schließlich auf 310° in einem Viktor-Meyerschen Ofen erhitzt, wobei die Zersetzung glatt erfolgte. Gewichtskonstanz des metallischen Silbers wurde erst nach langem Erhitzen in Luft und Wasserstoff erzielt.

		Reihe	Α.	
Nr.	AgCNO	Ag	ÄquivGew. v. AgCNO	AtGew.
I	9.06436	6.52393	149.8889	12.0009
2	6.32084	4.54946	149.8843	11.9963
3	8.62108	6.20492	149.8878	11.9998
4	6.86108	4.93828	149.8848	11.9968
5	14.74115	10.61003	149.8842	11.9962
7	10.58756	7.61992	149.8947	12.0067
8	9.85865	7.09569	149.8871	11.9991
9	10.80524	7.77683	149.8900	12.0020
			Mittel	11,9997

Als Mittel ergibt diese Reihe:

$$C = 11.9997 \pm 0.0008.$$

Bei der zweiten Reihe von Versuchen wurde auf die Reindarstellung des AgCNO noch größere Sorgfalt verwendet, und zwar wurde zunächst aus konz. Lösung von gereinigtem Silbernitrat und Harnstoff durch Abkühlen die Verbindung AgNO<sub>3</sub>, CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> abgeschieden, diese in Wasser gelöst und durch Kochen der Lösung in AgCNO verwandelt, in Ammoniak gelöst und mit verd. Schwefelsäure wieder fraktioniert ausgefällt, wobei nur die Mittelfraktion zu den Analysen verwendet wurde.

		Reihe	B.	
Nr.	AgCNO	Ag	ÄquivGew. v. AgCl	NO AtGew.
9	10.95568	7.88354	149.9198	12.0318
10	15.41320	11.09163	149.9126	12.0246
1 r	15.88829	11.43487	149.8949	12.0069
12	7.36851	5.30337	149.8886	12.0006
13	7.44756	5.36002	149.8955	12.0075
14	12.52765	9.01405	149.9307	12.0427
15	13.47481	9.69587	149.9260	12.0380
16	18.29697	13.16456	149.9387	12.0507
17	18.22897	13.11874	149.9032	12.0152
			Mit	tel 12.0242

Als Mittel ergibt diese Reihe:

$$C = 12.0242 \pm 0.0039$$
.

Die schlechte Übereinstimmung der Endwerte und den zu hohen Wert für das At.-Gew. erklärt der Verfasser damit, daß das AgCNO noch Spuren der Verbindung AgCNO, NH<sub>3</sub> enthalten haben kann, da ja die Fällung fraktioniert vorgenommen wurde, und die Krystalle noch in alkalischer Lösung zur Abscheidung kamen. Es wurde deshalb das reine AgCNO nochmals in Ammoniak gelöst und mit überschüssiger Säure gefällt, wobei ein Teil des Cyanats zersetzt wurde. Nach nochmaligem Waschen wurde das Salz im Vakuum getrocknet und analysiert.

		Reihe	C.	
Nr.	AgCNO	Ag	ÄquivGew. v. AgCNO	AtGew
18	11.75141	8.45731	149.8989	12.0109
19	11.93035	8.58648	149.8922	12.0042
20	10.73580	7.72683	149.8906	12.0026
2 <b>1</b>	5.01536	3.60973	149.8884	12.0004
			Mittel	12 0045

Das Mittel dieser Reihe ist:

$$C = 12.0045 \pm 0.0020$$
.

Als Gesamtmittel aller 16 Analysen des AgCNO ergibt sich für das At.-Gew. des Kohlenstoffs der Wert:

$$C = 12.0029 \pm 0.0009$$
.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind demnach folgende:

1. Aus dem Verhältnis AgCN: Ag folgt für O = 16.000, Ag = 107.88 und N = 14.008

$$C = 12.002 + 0.001$$
;

2. in gleicher Weise folgt aus AgCNO: Ag:

$$C = 12.003 \pm 0.001;$$

3. durch Vereinigung der beiden Verhältnisse und unter Annahme von O = 16.000

$$Ag = 107.871,$$
  
 $(CN) = 26.008;$ 

4. aus 3 für N = 14.008:

$$C = 12.000$$
.

Diese Untersuchung wird den Atomgewichtschemiker wenig befriedigen. Es ist mehr als zweifelhaft, ob die beiden Salze wasserfrei zur Wägung kamen, da das AgCN nur bei 1320 und das krystallisierte AgCNO offenbar nur bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet wurde.

## 3lei-Isotope.

Im Jahre 1922 versuchten Dillon, Clarke und Hinchy<sup>27</sup>) eine partielle Trennung der Isotopen von radioaktivem Blei durch wiederholte Einwirkung von Äthyl-magnesiumjodid auf radioaktives Bleichlorid. Sie bestimmten die At.-Geww. der beiden End-Fraktionen und fanden sie zu 207.1 und 207.4, und zwar durch Bestimmung der Dichte des metallischen Bleis nach der von Soddy und Hyman seinerzeit benutzten Methode.

Brenner<sup>28</sup>) wiederholte nun auf Veranlassung von Urbain diese Versuche, bestimmte aber die At.-Geww. seiner Präparate auf direktem Wege aus dem Verhältnis PbCl<sub>2</sub>: 2 AgCl.

Durch Einwirkung von Åthyl-magnesiumjodid in ätherischer Lösung auf Bleichlorid wurde Tetraäthylblei dargestellt, dieses von dem Rückstande, der die äquivalente Menge metallisches Blei enthält, getrennt, durch Salpetersäure zersetzt und mit HCl wieder PbCl<sub>2</sub> gefällt. Das metallische Blei wurde gleichfalls in PbCl<sub>2</sub> verwandelt und beide Präparate wieder der Grignardschen Reaktion unterworfen. So wurden wieder zwei extreme Fraktionen von Bleichlorid erhalten. Diese beiden Fraktionen wurden nacheinander in Sulfat, Sulfid, Nitrat und schließlich wieder in Chlorid verwandelt, das durch viermalige Auflösung in Wasser und Fällung mit HCl gereinigt wurde.

Zur Analyse wurde das PbCl<sub>2</sub> in HCl geschmolzen, gewogen, gelöst und mit überschüssigem AgNO<sub>3</sub> gefällt. Das Chlorsilber wurde in einem mit Asbest beschickten Gooch-Tiegel gesammelt, bei 120<sup>0</sup> getrocknet und zur Bestimmung des dann noch zurückgehaltenen Wassers etwa 2 g desselben in einem Porzellanschiffchen im HCl-Strom geschmolzen.

Die Wägungen wurden anscheinend ohne Gegengewichte ausgeführt, aber für den luftleeren Raum korrigiert.

Von den folgenden zwei Analysen-Reihen ist die erste mit gewöhnlichem Blei ausgeführt und die zweite mit einem Gemisch gleicher Teile von radioaktivem Blei (At.-Gew. 206.55) und gewöhnlichem Blei (At.-Gew. 207.1).

Fraktion	PbCl <sub>2</sub>	AgCl I. R	PbCl <sub>2</sub> :2 AgCl Reilie	AtGew.
В	3.5151	3.6238	0.97000	207.16 207.14 207.15
В	4.0433	4.1686	0.96992	207.14) 207.13
ъ	4.0573	4.1830	0.96995	207.151 207.16
ъ	4.2529	4.3845	0.97000	207.15 207.16 207.16
		II. I	Reihe	
В	4.0596	4.1898	0.96895	206.86) 206.88 206.87
В	4.0116	4.1399	0.96902	206.88) 200.87
ъ	4.0538	4.1831	0.96908	206.90 206.86 206.88
ъ	4.0302	4.1594	0.96895	206.86

Wie sich aus der Gleichheit der At.-Geww. der beiden Fraktionen B und C in jeder Reihe ergibt, wurde durch die Anwendung der Grignardschen Reaktion keine partielle Trennung der Blei-Isotopen erzielt.

#### Radioaktives Blei.

Piutti und Magliacci<sup>29</sup>) bestimmten das At.-Gew. des Bleis aus dem vesuvianischen radioaktiven Cotunnit (PbCl<sub>2</sub>).

<sup>27)</sup> Dillon, Clarke und Hinchy, Proc. Roy. Soc. Dublin 17, 53 [1922].

<sup>28)</sup> Brenner, C. r. 180, 282 [1925].

<sup>29)</sup> Piutti und Magliacci, G. 54, 605 [1924].

Etwa 300 g des natürlichen Bleichlorids wurden in heißem Wasser gelöst, wiederholt umkrystallisiert und aktinometrisch gemessen. Das Chlorid wurde dann nacheinander in Sulfid, Nitrat, Sulfat, wieder in Sulfid, Nitrat und Chlorid verwandelt. Aus diesem gereinigten Bleichlorid wurde mit Hilfe der Grignardschen Reaktion Tetraphenylblei dargestellt und dieses durch Extraktion mit absol. Alkohol im Soxhlet-Apparat und Krystallisation aus Benzol und Chloroform gereinigt. Schmp. 223.6°. In gleicher Weise wurde auch aus gewöhnlichem PbCl<sub>2</sub> Tetraphenylblei dargestellt.

Zur Bestimmung des At.-Gew. wurde das Tetraphenylblei in Bleibromid verwandelt und so das Verhältnis Pb(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>:PbBr<sub>2</sub> ermittelt, aus dem sich das At.-Gew. des Bleis berechnen ließ.

Frisch umkrystallisiertes Tetraphenylblei wurde im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet, gewogen und mit gasförmigem Brom umgesetzt. Das dabei gebildete Bleibromid wurde von Brom-benzol und überschüssigem Brom im Exsiccator über festem KOH, Paraffin und konz. Schwefelsäure zunächst bei gewöhnlichem Druck und dann im Vakuum befreit, bei 260° getrocknet und gewogen. Als Reaktionsgefäß diente ein Porzellantiegel. Nähere Angaben über die Art der Wägung fehlen.

Es wurden zwei Reihen von Analysen ausgeführt, und zwar die erste mit gewöhnlichem Blei, die zweite mit dem Cotunnit-Blei.

Zur Berechnung des At.-Gew. des Bleis wurden die Werte für C = 12.00 und für H = 1.008 benutzt.

Can	I. Reihe öhnliches			I. Reihe otunnit-Blei	
Pb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	PbBr.	AtGew.	Pb (C <sub>s</sub> H <sub>s</sub> ) <sub>4</sub>	PbBr <sub>o</sub>	AtGew.
	•		, , , ,,,	-	
<b>1.7</b> 9883	1.28109	207.170	1.73653	1.23659	207.025
2,20069	1.56732	207.188	1.46902	1.04612	207.052
2.75962	1.96543	207.216	1.62358	1.15621	207.079
1.77401	1.26345	207.197	1.33592	0.95132	207.034
			1.43971	1.02531	207.061
	Mitte	207.192		Mittel	207.050

Diese Analysen ergeben demnach für gewöhnliches Blei das At.-Gew. Pb = 207.192 und für Cotunnit-Blei Pb = 207.050. Der Cotunnit würde demnach einen geringen Prozentgehalt an RaG enthalten.

## Uranblei.

Ellen Gleditsch<sup>30</sup>) bestimmte mit ihren Mitarbeitern Dorenfeldt Holtan und Berg das At.-Gew. des Uranbleis aus Cleveit von Aust-Agder. Sie verwendete hierzu zwei Methoden, eine direkte, nämlich die Umwandlung einer gewogenen Menge Bleichlorid in Sulfat, und eine indirekte, die auf der Bestimmung der spezifischen Gewichte gesättigter Lösungen von gewöhnlichem und von Uranblei-Nitrat basiert und die bereits für den gleichen Zweck von Fajans und Lembert verwendet wurde.

Zur Gewinnung des Uranbleis wurde dasselbe aus der salpetersauren Lösung des Cleveits mit Salzsäure gefällt und das Chlorid mehrere Male umkrystallisiert, bis es sich vollkommen klar in Wasser löste. Aus der Lösung wurde das Bleisulfid gefällt, dieses wieder in Nitrat und Chlorid

<sup>30)</sup> Ellen Gleditsch, Dorenfeldt Holtan und Berg, Journ. Chim. phys. 22, 253 [1925].

übergeführt, das schließlich wiederholt umkrystallisiert wurde. In gleicher Weise wurde eine Probe von käuflichem Bleinitrat gereinigt.

Zur Ausführung der direkten At.-Gew.-Bestimmung wurde das Chlorid im Platin-Tiegel geschmolzen und nach der Wägung mit konz. Schwefelsäure abgeraucht, wobei es vollständig in Sulfat übergeführt und der Überschuß der Schwefelsäure entfernt werden soll.

Es fehlen alle Angaben darüber, ob die Wägungen für das Vakuum korrigiert wurden.

I. Reihe:	Gewöhnliches	Blei.

PbCl <sub>2</sub>	$PbSO_4$	PbSO <sub>4</sub> : PbCl <sub>2</sub>	AtGew.
0.7580	0.8265	0.0685	207.27
0.7727	0.84255	0.06985	207.18
		Mi	ittel 207.22
	II. Reihe: Ura	ublei aus Cleveit.	
0.97615	1.06470	0.08855	206.22

0.97615	1.06470	0.08855	206.22
1.71490	1.87050	0.15560	206.15
1.48147	1.61590	0.13443	206.13
			Mittel 206.17.

Die Autoren sind selbst überrascht darüber, daß das von ihnen gefundene At.-Gew. des Cleveit-Bleis nicht näher dem des reinen RaG liegt, nämlich näher bei 206.0, obwohl der verwendete Cleveit besonders rein war. Der Referent möchte dem gefundenen At.-Gew.-Wert keine Bedeutung beilegen, da die angewandte Bestimmungsmethode, namentlich in dieser primitiven Art der Ausführung, für Präzisionsbestimmungen völlig ungeeignet ist.

Zur Durchführung der Bestimmung nach der zweiten, der indirekten Methode, wurde im Thermostaten eine gesättigte Lösung von Bleinitrat, das vorher durch starkes Erhitzen von anhaftender Salpetersäure möglichst befreit worden war, eine gesättigte Lösung hergestellt und deren spez. Gewicht mittels eines Pyknometers bestimmt. Es wurden Parallelbestimmungen mit gewöhnlichem und mit Uranblei-Nitrat ausgeführt.

Es liegen drei Bestimmungen des spez. Gewichts gesättigter Lösungen von gewöhnlichem Bleinitrat und zwei von Uranblei-Nitrat vor.

Gewöhnliches Blei 
$$d_{19.04}^{19.04} = 1.421968$$
 1.421968 1.421942 daraus:  $d_{4}^{19.04} = 1.419475 \pm 0.000025$ . Cleveit-Blei . . . .  $d_{19.94}^{19.04} = 1.420439$  1.420431 daraus:  $d_{4}^{19.04} = 1.417941$ .

Es wurde überdies die molare Löslichkeit von Bleinitrat bestimmt, die für alle Blei-Isotopen die gleiche sein muß, deren Kenntnis aber zur Berechnung des At.-Gew. aus der Differenz der Dichten der gesättigten Nitrat-Lösungen notwendig ist.

Zwei Bestimmungen ergaben in guter Übereinstimmung folgenden Wert: 1 der gesättigten Lösung enthält 504.109 g Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, was 1.522067 Gramm-Mol Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entspricht.

Die Differenz der Dichten der gesättigten Bleinitrat-Lösungen beträgt demnach für I 1 der Lösung oder für I.522067 Gramm-Mol Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = I.534  $\pm$  0.034 g und die Differenz pro Gramm-Mol = I.0I  $\pm$  0.02 g.

Wird das At.-Gew. des gewöhnlichen Bleis zu 207.18 angenommen so berechnet sich für das Cleveit-Blei Pb =  $206.17 \pm 0.002$ .

### Hafnium.

Hönigschmid und Zint1<sup>31</sup>) veröffentlichten eine ausführlichere Mitteilung über die von ihnen durchgeführte At.-Gew.-Bestimmung des Hafniums, deren Hauptergebnisse schon im vorjährigen Bericht <sup>32</sup>) in Form einer Originalmitteilung referiert worden sind. Es wurden zwei Hafnium-Präparate untersucht, in denen Tal Jantzen nach Beendigung der Analysen den Zirkonium-Gehalt auf röntgenspektroskopischem Wege ermittelte, so daß die gefundenen At.-Geww. für diesen Zirkonium-Gehalt korrigiert werden konnten.

Das eine Präparat, Fraktion III, gab das At.-Gew. Hf = 177.79, das für den ermittelten Zr-Gehalt von  $0.57 \pm 0.06\%$  zu Hf = 178.64  $\pm$  0.09 korrigiert wird, das zweite gab Zr = 178.33 bei einem Zr-Gehalt von  $0.16 \pm 0.02\%$  und somit korrigiert Hf = 178.57  $\pm$  0.03.

Die Autoren betrachten den Mittelwert

#### Hf = 178.6

als das derzeit wahrscheinlichste At.-Gew. des Hafniums, dessen Unsicherheit nach ihrer Ansicht 0.05% nicht übersteigen dürfte. Dieser Wert wird in die Tabelle aufgenommen.

### Wismut.

Classen 38) wiederholte in Gemeinschaft mit Strauch die Bestimmung des At.-Gew. des Wismuts nach der von ihm mit Ney 1920 ausgearbeiteten Methode durch Verbrennung von Triphenylwismut mit Oxalsäure. Diese Untersuchung unterscheidet sich von der früheren dadurch, daß die Arbeitsweise den Anforderungen moderner Präzisionsmethodik angepaßt wurde.

Das aus reinem BiBr, mit Grignardscher Lösung von Phenyl-magnesiumbromid dargestellte Triphenylwismut wurde durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und Destillation im Hochvakuum gereinigt. In einer besonderen Apparatur wurde das Destillat direkt in dem gewogenen Quarztiegel aufgefangen und dieser unter Ausschluß der Laboratoriumsluft in ein Wägeglas In einer zweiten Apparatur, die nach dem Prinzip des Richardsschen "bottling apparatus" gebaut war, wurde die Zersetzung des Triphenylwismuts mit Oxalsäure in einem Strome von trocknem Sauerstoff bei allmählich gesteigerter Temperatur vorgenommen, das gebildete Benzol abdestilliert und die überschüssige Oxalsäure absublimiert. Das schließlich bei 700° bis zur Gewichtskonstanz geglühte Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte wieder in sein Wägeglas eingeführt werden, ohne mit der Außenluft in Berührung zu kommen. Es war frei von Kohle und eingeschlossenen Gasen, wie durch Auflösen desselben in luftfreier Säure erwiesen wurde. Es waren also wohl alle Garantien geboten, daß reines Triphenylwismut und ebenso reines Wismutoxyd zur Wägung kamen.

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

<sup>31)</sup> Hönigschmid und Zintl, B. 58, 453 [1925].

<sup>&</sup>lt;sup>32</sup>) V. Bericht, B. 58, A, S. XVI [1925].

<sup>33)</sup> Classen and Strauch, Z. a. Ch. 141, 182 [1924].

In der folgenden Tabelle ist unter "Einwage" Triphenylwismut und unter "Auswage" Wismutoxyd zu verstehen. E/A bedeutet das Verhältnis beider. Der Berechnung der Ergebnisse wurden die At.-Geww. C=12.001 und H=1.0077 zugrunde gelegt.

Einwage	Auswage	$\mathbf{E}/\mathbf{A}$	AtGew.
3.13342	1.65870	1.88907	208.977
2.8745	1.52164	1.88908	208.975
4.32153	2.28772	1.88901	208.993
2.33152	1.23423	1.88904	208.986
2.94437	1.55862	1.88908	208.969
3.13342	1.65870	1.88907	208.977
4.99995	2.64665	1.88895	209.009
2.66530	1.41089	1.88902	208.990
5.34160	2.82761	1.88903	208.988
4.71205	2.49443	1.88903	208.988
3.95465	2.09357	1.88894	209.012
4.35763	2.30687	1.88897	209.003
4.671 <b>10</b>	2.47272	1.88905	208.982
3.83433	2.02977	1.8890	208.997
3.98876	2.11154	1.88902	208.991

Als Mittel dieser 15 Analysen ergibt sich für das At.-Gew. des Wismuts der Wert Bi = 208.989, der mit dem derzeit gültigen 209.0 sehr nahe übereinstimmt.

### Chlor.

Harkins<sup>34</sup>) hat in Fortsetzung seiner Untersuchungen über die partielle Trennung der Isotopen des Chlors mittels Diffusion durch poröse Röhren ein Chlor erhalten, das leichter ist als gewöhnliches Chlor.

Zur Bestimmung des At.-Gew. wurde der rascher diffundierte Anteil des Chlors, welcher also das leichtere Isotope angereichert enthielt, in Chlorwasserstoff verwandelt und mit der so erhaltenen Salzsäure eine gewogene Menge reinsten Silbers in einem gewogenen Quarzkolben als Chlorid gefällt, die überstehende Lösung von verd. Salpetersäure und Salzsäure abgedampft, das Chlorid getrocknet, geschmolzen und gewogen. Die Wägungen wurden mit Gegengewicht ausgeführt, als welches ein gleich großer Quarzkolben diente.

Zur Prüfung der Zuverlässigkeit der Methode wurden in gleicher Weise At.-Gew.-Bestimmungen mit gewöhnlichem Chlor ausgeführt, die 14 Werte ergaben, die sämtlich zwischen den Extremen 35.455 und 35.459 liegen.

Sechs Bestimmungen des leichteren Chlors gaben die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte. Nähere Angaben über die verwendeten Gewichtsmengen werden nicht mitgeteilt.

At	:Gew. des 1	eichteren Chl	ors:
vor der	endgültigen	Destillation	35.415
			35.417
nach "	,,	,,	35.419
			35.417
			35.419
			35.419
		Mittel	35.4177

<sup>34)</sup> Harkins, Proc. Nat. Acad. Washington 11, 624 [1925].

Der gefundene Wert ist demnach ca. 0.04 Einheiten niedriger als das At.-Gew. des gewöhnlichen Chlors.

Harkins<sup>35</sup>) untersuchte ferner auch Chlor, das aus Meteoriten bzw. aus Mineralien nicht maritimen Ursprungs isoliert worden war, um festzustellen, ob das Isotopen-Verhältnis in allen Fällen das gleiche sei wie im gewöhnlichen Chlor aus Steinsalz, nämlich 77.15% Cl<sub>35</sub> und 22.85% Cl<sub>37</sub>.

Die At.-Gew.-Bestimmung wurde in gleicher Weise, wie im vorstehenden Referat beschrieben, ausgeführt und bestand in der Bestimmung jener Menge AgCl, die von einem bekannten Gewicht reinsten Ag bei der Fällung mit Salzsäure gegeben wird.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate für die drei untersuchten Chlor-Proben zusammengestellt. Nähere Einzelheiten werden vorläufig von den Autoren nicht mitgeteilt.

Gewicht von AgCl pro 1 g Ag.

gewöhnl. Chlor	Chlor aus Wernerit	Meteorit-Chlor
1.32868	1.32866	1.32866
1.32869	1.32867	1.32868
1.32865	1.32866	1.32869
1.32866		1.32869
1.32869		1.32865
1.32868		1.328672
1.328675		- ·-

Aus diesen Resultaten berechnet sich für gewöhnliches Chlor der Wert 35.457<sub>6</sub>, für Meteorit-Chlor 35.457<sub>1</sub> und für irdisches Chlor überhaupt im Mittel 35.457<sub>2</sub>.

Es ergab sich demnach bei diesen drei Chlor-Proben verschiedener Herkunft keine meßbare Differenz im At.-Gew., so daß wir auch bei dem meteorischen Chlor ein gleiches Isotopen-Verhältnis wie bei dem irdischen Element anzunehmen haben.

Als Beitrag zur Frage nach der Isotopen-Verteilung in natürlichen Chloriden hat Ellen Gleditsch<sup>36</sup>) das At.-Gew. des Cl aus folgenden Produkten untersucht:

- 1. Krystallisiertes Ammoniumchlorid vom Vesuv, aus einer vulkanischen Eruption.
- 2. Ein an Chloriden reiches Minenwasser aus einem Kupfer-Bergwerk (Calumet-and-Hecla-Minen) in der Nähe des Lac Superior, aus einer Tiefe von 1573 m stammend.

Die Chloride aus diesen beiden Produkten wurden in Bariumchlorid übergeführt und dieses durch Fällung der gesättigten Lösung mit Alkohol und durch wiederholte Krystallisation gereinigt. Zum Vergleich diente reinstes käufliches BaCl<sub>2</sub>. Zur At.-Gew.-Bestimmung wurde das Verhältnis AgCl: Ag bestimmt. Das Chlor wurde mit Silbernitrat im Überschuß aus saurer Lösung gefällt, das AgCl bei 1100 getrocknet. 1—1.5 g davon wurden in einem Rose-Tiegel auf 1600 erhitzt und genau gewogen, dann bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, wobei sich das Gewicht nicht ändert. Darauf wurde mit reinem, trocknem Wasserstoff 5—6 Stdn. reduziert und das Silber gewogen. Die Einwirkung des Wasserstoffs wurde wiederholt. Alle Reagenzien wurden sorgfältig gereinigt.

<sup>85)</sup> Harkins, Proc. Nat. Acad. Washington 11, 643 [1925].

<sup>36)</sup> Ellen Gleditsch, Journ. Chim. phys. 21, 456 [1924].

He	erkunft de	es Chlo	rs		AgC1	Ag	CI	AtGew.
Vulkan.	NH Cl vo	om Ves	uv I		0.9531	0.7175	0.2356	35.43
,,	,,	,, ,,	II		0.9212	0.6932	0.2280	35.48
,,	,,	,, ,,	III		1.1254	0.8469	0.2785	35.47
**		., .,	IV		1.2387	0.9323	0.30635	35-45
Minenwa	asser von	Calume	t and H	ecla I	1.0736	0.8080	0.2656	35.46
,,,	,,	,,	,, ,,	II	1.1836	0.8908	0.2928	35.46
,,	**	.,	,, ,,	III	1.1558	0.8699	0.2859	35.46
,,	**	,,	,, ,,	IV	1.1398	0.8579	0.2819	35-45
Gewöhnl	liches Bar	iumchl	orid I .		0.6259	0.4710	0.1549	35.48
,,		,,	II .		1.0041	0.7557	0.2484	35.46

Unterschiede sind also nicht vorhanden.

## Brom.

Briscoe und Robinson<sup>37</sup>) haben in der doppelten Absicht, einerseits die Untrennbarkeit der Isotopen durch fraktionierte Krystallisation zu erweisen und andererseits eine Neubestimmung des At.-Gew. des Broms auszuführen, Ammoniumbromid fraktioniert krystallisiert und das At.-Gew. des Broms in der Anfang- und der End-Fraktion durch Messung des Verhältnisses Ag:AgBr bestimmt.

Reinstes käufliches Ammoniumbromid wurde einer fraktionierten Krystallisation unterworfen, wobei im ganzen etwa 2700 Einzelkrystallisationen ausgeführt wurden. Die Anfang- und die End-Fraktion wurden, jede für sich, zur Entfernung etwa vorhandenen Chlors und Jods einer weiteren Reinigung unterworfen. Hierzu wurde das Ammoniumbromid durch Kochen mit Soda in Natriumbromid verwandelt, dieses zur Zerstörung organischer Substanz bei 88° geschmolzen, in Wasser gelöst und längere Zeit mit kleinen Mengen von Bichromat und Schwefelsäure gekocht, wobei durch freigemachtes Brom das vorhandene Jod ausgetrieben werden mußte. Dann wurden 95% des vorhandenen Broms durch Bichromat freigemacht, während das vorhandene Chlor mit dem restierenden Bromid reagieren mußte. Das elementare Brom wurde mit SO<sub>2</sub> zu HBr reduziert, dieses ein zweites Mal mit Bichromat oxydiert und das erhaltene, nunmehr reine Brom, mit Ammoniak zu Ammoniumbromid umgesetzt.

Alle Reagenzien waren in der üblichen Weise gereinigt worden. Die Reinigung des Silbers erfolgte durch Reduktion einer sehr verdünnten Lösung von käuflichem Silbernitrat mit Ammoniumbisulfit, Auflösung des Metalls in Salpetersäure und Reduktion des Nitrats mit Ammoniumformiat. Das gewaschene und getrocknete Metall wurde schließlich in Magnesiaschiffchen im Wasserstoff-Strom, der im Kippschen Apparat aus Zink und Salzsäure entwickelt und mit Ätzkali-Lösung gewaschen war, geschmolzen.

Die Analyse erfolgte durch Fällung einer gewogenen Menge Silber mit überschüssigem Ammoniumbromid. Der Niederschlag wurde nicht in Filtriertiegeln gesammelt, sondern in Wägegläschen gespült, darin getrocknet und gewogen.

<sup>&</sup>lt;sup>37</sup>) Briscoe und Robinson, Soc. 127, 138 [1925].

Um die quantitative Überführung des Bromsilbers in die Wägegläschen zu ermöglichen, wurden für die Fällung Spezialkolben von konischer Form mit zwei einander gegenüberstehenden Hälsen verwendet und die über dem Niederschlag stehende klare Lösung mittels eines mit Glasfrittenfilter versehenen Hebers abgesaugt. Die an den Kolbenwänden und am Filter haftenden Reste des Bromsilbers, die nicht abgespült werden konnten, wurden in Ammoniak gelöst und die entsprechende Silber-Menge nephelometrisch bestimmt und vom angewandten Silber-Gewicht in Abzug gebracht.

Die Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt.

Nr.	Ag	AgBr	Ag:Br	AtGew.
I	3.69267	6.42874	0.574400	79.933
2	5.05818	8.80494	0.574471	79.910
3	3.93141	6.84337	0.574484	79.906
4	3.67235	6.39249	0.574479	79.908
		Mi	ittel 0.574459	79.914
	R	eihe II. End-	Fraktion.	
5	5.14584	8.95708	0.574499	79.901
6	3.08029	5.36261	0.574401	79·93 <b>3</b>
7	3.34559	5.82369	0.574479	79.907
8	3.43566	5.98102	0.574427	79.916
		Mi	ittel 0.574451	79.914

Die beiden Analysen-Reihen ergeben also für die zwei extremen Fraktionen das gleiche At.-Gew., woraus die Autoren schließen, daß durch die fraktionierte Krystallisation keine partielle Trennung der Isotopen des Broms bewirkt wurde. Allerdings scheint die befolgte Arbeitsweise wenig geeignet, eine derartige Frage zu lösen, da die maximale Abweichung der Einzelergebnisse innerhalb einer Reihe etwa zehnmal so groß ist als sonst bei At.-Gew.-Bestimmungen ähnlicher Art üblich, und der Effekt der fraktionierten Krystallisation leicht innerhalb dieser weiten Fehlergrenzen liegen könnte. Aus zufälligen Mittelwerten so weit auseinander liegender Einzelergebnisse lassen sich jedenfalls keine so wichtigen Schlüsse ziehen. Die Ursache für die unzureichende Übereinstimmung der Einzelwerte ist offenbar in der wenig empfehlenswerten Art der Behandlung und Wägung des Bromsilbers zu suchen.

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

Auf dem Gebiete der Isotopen-Forschung durch die Analyse der Massenstrahlen ist nur an einem einzigen Element ein neues Ergebnis zu verzeichnen.

In der folgenden Tabelle werden wiederum alle bisher mit Hilfe der Massenstrahlenanalyse erreichten Ergebnisse der Isotopen-Forschung zusammengestellt.

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

Ord- nungs- zahl	Symbol	Element	Praktisches AtGew.	Anzahl der Atom- arten	Einzel-AtGew. <sup>37</sup> )
I	н	Wasserstoff.	1.008	r	1.008
2	He	Helium	4.00	ī	
3	Li	Lithium	6.94	2	4   6b, 7a
3 4	Be	Beryllium	9.02	r	9
5	В	Bor	10.82	2	lob, 11a
5 6	ć	Kohlenstoff	12.00	1	12
7	Ń	Stickstoff	14.008	1	14
8	ō	Sauerstoff .	16.000	ī	16
9	F	Fluor	19.00	ī	19
10	Ne	Neon	20.2	2(3)	20a, (21), 22b
11	Na	Natrium	23.00	I 1	23
12	Mg	Magnesium	24.32	3	24a, 25b, 26c
13	Ai '	Aluminium	26.97	ı	27
14	Si	Silicium	28.06	3	28a, 29b, 30c
15	P	Phosphor	31.04	ī	31
61	s	Schwefel	32.07	I	32
17	l ei l	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	ı`´	51
24	Cr	Chrom	52.01	τ	52
25	Mn	Mangan	54.93	I	55
26	Fe	Eisen	55.84	2	54b, 56a
27	Co	Kobalt	58.97	ı	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
<b>3</b> 3	As	Arsen	74.96	I	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
			[		

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>i) Die Buchstaben-Indices geben nach Aston die relative Beteiligung der betreffenden Atomart in dem Misch-Element an (a = stärkste, b = schwächere Komponente usw.). Die eingeklammerten Zahlen sind zweifelhafte Werte, die nur der Vollständigkeit halber mit angeführt sind.

Ord- nungs- zahl	Symbol	Element	Praktisches AtGew.	Anzahl der Atom- arten	Einzel-AtGew.
48	Cđ	Cadmium	112.4	6	110c, 111e, 112b, 113d,
		T., 31	0		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	I	127
54	X	Xenon	130.2	ا و ا	124, 126, 128, 129a, 130,
			1		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	I	139
58	Ce	Cerium	140.2	2	140a, 142b
59	Pr	Praseodym .	140.9	ı	141
60	Nd	Neodym	144.3	3(4)	142, 144, (145), 146
80	Hg	Quccksilber	200.6	6 "	198d, 199c, 200b, 201e,
		~			202 a, 204 f
83	Bi	Wismut	209.0	1 r	209

Die Tabelle entspricht dem Stande der Forschung vom 1. Dezember 1925.

Mit Hilfe eines Massenspektrographen, der gegenüber der bisher benutzten Apparatur eine zweimal größere Dispersion ergibt, konnte Aston<sup>38</sup>) beim Quecksilber ein früher nicht aufgelöstes Band in die einzelnen Komponenten zerlegen.

Statt der Quecksilber-Werte 197—200, 202 und 204 findet Aston jetzt die Werte

Die Zahlen in Klammern bedeuten die relativen Intensitäten der einzelnen Linien.

Schwache Andeutungen anderer Linien ließen eine Entscheidung nicht zu, ob sie auch vom Quecksilber oder von Verunreinigungen herrühren.

Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der Massenspektrogramme von Hg und Cd, wie eine Untereinanderstellung zeigt.

In beiden Fällen hat die zweitletzte Atomart die höchste, die letzte die geringste Intensität.

Außer dieser Änderung ist gegenüber der vorjährigen Tabelle nur noch eine unbedeutende Korrektion zu machen. Beim Barium ist die gegenüber der Hauptlinie 138 noch sehr zweifelhafte und äußerst schwache Linie 136 als unsicher in Klammern zu setzen.

Bei den radioaktiven Atomarten sind keinerlei Veränderungen festgestellt.

<sup>28)</sup> F. W. Aston, Nature 116, 208 [1925].