

VII. Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.

In der Zeit vom Dezember 1925 bis Ende November 1926 veröffentlichte Abhandlungen.

(Eingegangen am 27. November 1926.)

1927. 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	Caesium	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	Su	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	178.6	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

In der Berichtsperiode wurden keine Untersuchungen veröffentlicht, die zu einer Änderung in der für 1926 herausgegebenen Tabelle Veranlassung geben würden.

Der 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 Methoden bestimmte Atomgewichte.

A. Untersuchungen von allgemeiner Bedeutung.

Die Berichtsperiode hat vorwiegend Arbeiten allgemeiner Art gebracht. Hier sei zunächst berichtet über eine von Moles: „Über die Genauigkeitsgrenze bei den physiko-chemischen Atomgewichts-Bestimmungen“¹⁾, da diese unmittelbar an unseren vorigen Bericht anknüpft. Moles wendet sich gegen drei Punkte dieses Berichts: die Untersuchung von Baxter und Starkweather über die Dichte des Sauerstoffs sei von uns überschätzt worden, und die Kritik an den Messungen von Batuecas über die Abweichung von den Gasgesetzen einerseits beim Sauerstoff, andererseits bei leicht kondensierbaren Gasen sei nicht berechtigt.

Was den ersten Punkt anlangt, so weist er auf verschiedene Fehlerquellen hin, welche, ohne die vorzügliche Übereinstimmung der Messungen der amerikanischen Forscher zu stören, doch, als prinzipielle Fehlerquellen, das Resultat fälschen können. Es mag wegen dieser Ausführungen auf die Originalarbeit von Moles verwiesen werden. Die Unterschiede im Ergebnis dieser Untersuchung von Baxter und Starkweather gegenüber denen der von Moles kritisch durchgerechneten älteren Arbeiten sind sehr klein, und sie werden noch verkleinert durch eine nachträglich von Baxter und Starkweather mitgeteilte Korrektur (s. u. bei Helium), wonach irrtümlicherweise von ihnen ein falscher Wert für die Schwere am Ort ihrer Beobachtungen benutzt worden ist. Dadurch wird der Wert des Litergewichts des Sauerstoffs von 1.42901 zu 1.42898. Er kommt daher dem von Moles als Mittelwert aus allen brauchbaren Veröffentlichungen errechneten und durch eigene Messungen gestützten von 1.42892 ± 0.00003 ²⁾ wieder wesentlich näher, und die Frage der Berechtigung von Moles' Einwendungen wird somit ziemlich gegenstandslos. Aber die grundsätzliche Berechtigung eines Teils von ihnen müssen wir zugeben, und insbesondere sind wir natürlich durchaus mit den Ausführungen einverstanden, in denen er am Schluß seiner Abhandlung darauf hinweist, daß die vorzügliche Übereinstimmung der Bestimmungen von Stas am Stickstoff nicht gehindert habe, daß sie um $1/400$ falsch waren, und daß dies ja gerade durch die Messungen der Gasdichten aufgedeckt worden sei.

¹⁾ B. 59, 740 [1926].

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

Anders liegt die Sache aber mit seinen Äußerungen über die Abweichungen von den Gasgesetzen, zunächst für den Sauerstoff. Hier führt er aus, daß der alte Wert 1.00097 fehlerhaft und der neue von Guye und Batuecas 1.00085 vorzuziehen sei, wofür er einige Gründe anführt (Verunreinigungen des Sauerstoffs, Beeinflussung des Quecksilber-Meniscus, geringe Zahl der Messungen für 1.00097). Auch auf diese Darlegungen soll hier nicht ausführlich eingegangen werden — die Abhandlung von Moles ist ja unseren Lesern leicht zugänglich. Aber es muß hervorgehoben werden, daß in unserem letzten Bericht in erster Linie betont wurde, dieser Wert bedürfe einer Neubestimmung von einer Genauigkeit, die der bei den Messungen des Litergewichts entspricht. Und diese Forderung muß aufrecht erhalten werden. Denn wenn auch Moles zeigen kann, daß für einen Wert etwas unter 1.00090 erhebliche Gründe sprechen, so ist das Vertrauen in die Messungen von Batuecas doch durch die gänzlich willkürliche Weglassung mißliebiger Beobachtungen³⁾ derart erschüttert, daß der von ihm angegebene Wert von 1.00085 bzw. 1.00087 nur durch seine erfolgreiche Verwendung bei den Berechnungen als gut gewählt, nicht aber als hinreichend durch die Messungen gesichert angesehen werden kann.

Der dritte Punkt endlich, den Moles behandelt, betrifft die Frage der Abweichung von den Gasgesetzen für leicht kondensierbare Gase, und die Möglichkeit, auch bei ihnen die für $p = 0$ zu extrapolierende Grenzdichte zu ermitteln. Hier zeigt er an zahlreichen Beispielen, daß in allen bisher untersuchten Fällen das Produkt pv sich praktisch linear mit p ändert, und daß man daher durchaus berechtigt sei, durch lineare Extrapolation auch bei diesen Gasen die Grenzdichte zu ermitteln. Die Veranlassung zu diesen Darlegungen war unsere Kritik an den Messungen von Batuecas⁴⁾ am Methyläther, bei denen dieser mittelst der üblichen linearen Extrapolation von den bei 1 und $1/2$ Atm. gemessenen Werten für $p = 0$ eine Dichte errechnet hat, die ein richtiges Atomgewicht des Kohlenstoffs liefert, während die Gesamtheit der Beobachtungen in einer stark gekrümmten Kurve zu einem wesentlich höheren Grenzwert der Dichte — und entsprechend höheren, unbrauchbaren Atomgewicht des Kohlenstoffs — führt.

Gegen diese Benutzung durchaus willkürlich herausgegriffener Einzelbeobachtungen hat sich unsere Kritik gerichtet, und auch Moles kann natürlich für deren Berechtigung keine Gründe vorbringen. Er sagt daher auch nur, daß „das Ziel der Arbeiten von Batuecas nicht war, das wohlbekannte Atomgewicht von C neu zu bestätigen, sondern klarzulegen, in welcher Weise die Methoden, die bei den schwer kondensierbaren Gasen gut erprobt waren, auch auf die leicht kondensierbaren anzuwenden sind“. Sehr wohl kann dies die Absicht von Batuecas gewesen sein. Sollte sie aber ausgeführt werden, so genügte es nicht, zu zeigen, daß einzelne Beobachtungen, in der bis dahin üblichen Weise verwendet, zu richtigen Resultaten führen, sondern es hätte untersucht werden müssen, warum die Gesamtheit der Messungen unbrauchbare Ergebnisse liefert, und Moles stellt dann auch in der hier besprochenen Arbeit einige Betrachtungen an, welche Gründe diese Anomalien veranlaßt haben können. Aber in der Arbeit von Batuecas ist das nicht geschehen, vielmehr erscheint genau so, wie das bei all diesen

³⁾ VI. Bericht, B. 59, S. IV (A) [1926].

⁴⁾ VI. Bericht, B. 59, S. IX (A) [1925].

Arbeiten üblich ist, als Ergebnis das in der oben geschilderten Weise errechnete richtige Atomgewicht des Kohlenstoffs, und hieran Kritik zu üben, hielten und halten wir uns für berechtigt und verpflichtet⁵⁾.

Für die Bestimmung der Kompressibilität wird ein sehr sorgfältig erdachter Apparat beschrieben in einer Arbeit von Burt und Howarth⁶⁾, die noch in die vorige Berichtsperiode fällt, und auf die Moles in der besprochenen Abhandlung ebenfalls hinweist. Da mit ihm vorläufig nur die Kompressibilität von Acetylen bestimmt wurde, ohne daß gleichzeitige oder ältere Messungen seiner Dichte zur Berechnung von Atom- und Molekelgewicht verwendet werden, so mag auf diese Arbeit nur kurz in diesem allgemeinen Teil hingewiesen werden — mit dem Ausdruck des Wunsches, daß eine solche Anordnung bald zur Ermittlung der fundamentalen Kompressibilität des Sauerstoffs verwendet werden möge.

Das Gerät dient zur Bestimmung der Volumina, die zu mehreren festgelegten Drucken der gleichen Gasmenge gehören — während die übliche Methode des Volumeters die Drucke bestimmt, die zu verschiedenen festgelegten Volumen gehören. Der Grund dieser Abänderung ist die Tatsache, daß man eine Quecksilberkuppe auf eine im Manometer eingeschmolzene Glasspitze viel exakter einstellen, als ihren Stand an einer Skala ablesen kann. Dementsprechend trägt das benutzte Manometer eine Spitze über der unteren Kuppe, im schädlichen Raum, und 6 weitere, die im Vakuum-Schenkel 100—760 mm oberhalb der ersteren verteilt sind. Ihre genauen Abstände sind vor und hinter einer sorglich kalibrierten Glas-Skala durch zahlreiche Einzelmessungen auf 0.01 mm sicher bestimmt worden. Die Einstellung auf sie geschieht nun derart, daß das Volum des Gasgefäßes durch Ausfließenlassen von Quecksilber geändert wird, dessen Menge durch Wägung auf $2 \text{ mg} = 0.00015 \text{ ccm}$ genau ermittelt wird.

Diese Abänderung stellt zweifelsohne eine erhebliche Verbesserung dar. Die andere besteht darin, daß nicht nur das Gasgefäß, sondern auch beide Manometer-Schenkel in Eis gepackt sind⁷⁾. Dadurch entfällt zunächst die Umrechnung der Quecksilberhöhe auf 0^0 , dann aber vor allem die besondere Behandlung des schädlichen Raumes, der daher beliebig groß gegenüber dem eigentlichen Gasraum genommen werden kann — ein ganz außerordentliches Vorteil.

Wegen Einzelheiten der Anordnung mag auf das Original verwiesen werden, ebenso wegen der Ergebnisse der Messungen am Acetylen, auf die hier erst zurückzukommen sein wird, wenn sie zur Berechnung des Atomgewichts des Kohlenstoffs verwendet werden.

⁵⁾ In dieser Arbeit wird von Moles noch auf zwei Versehen in unserem Bericht hingewiesen: Wir haben den Wert $1 + \lambda = 1.00097$ für Sauerstoff Leduc zugeschrieben, statt Jacqueroed und Scheuer, und haben ferner gesagt, daß Baxter und Starkweather mit dieser Zahl aus ihren Dichte-Messungen am Sauerstoff für das Molvolum den Wert 22.41 abgeleitet haben, während sie in Wirklichkeit 22.415 gegeben haben. Beide Vorwürfe sind berechtigt. Der erstere entstammt einem zu großen Vertrauen des Berichterstatters auf sein Gedächtnis, der zweite, wie sich aus der zufällig noch vorhandenen Originalhandschrift ergibt, einem Versehen bei deren Übertragung in die Schreibmaschine.

⁶⁾ Transact. Faraday Soc. **20**, 546 [1925].

⁷⁾ Allerdings, wie es nach der Skizze scheint, mit Ausschluß eines etwa 8 cm langen Teils im unteren Ende des Vakuum-Schenkels, was wohl nicht ganz unbedenklich ist.

Von weiteren Arbeiten allgemeinen Inhalts sei noch hingewiesen auf eine von Stock und Ritter⁸⁾. Die Verfasser haben die für At.-Gew.-Bestimmungen zuletzt von Taylor⁹⁾ verwendete Schwebewage gründlich ausgearbeitet und empfehlen sie für genaueste Gasdichte-Messungen, für die sie zweifellos erhebliche Vorteile bietet. Es mag aber hier der Hinweis genügen; ein ausführlicher Bericht kommt erst in Betracht, wenn das Instrument zu neuen At.-Gew.-Bestimmungen verwendet worden ist.

B. Untersuchungen einzelner Stoffe.

Von abgeschlossenen Untersuchungen einzelner Stoffe liegt nur eine vor, welche die Fortsetzung der im vorigen Bericht wiedergegebenen von Baxter und Starkweather über das Helium bringt¹⁰⁾. Eine zweite von Moles und Miravalles¹¹⁾ über Herstellung und Litergewicht von Jodwasserstoff ermittelt nur das letztere, noch nicht oder nur ganz vorläufig die Kompressibilität und soll daher erst nach Erledigung dieser zweiten Aufgabe hier besprochen werden.

Helium.

Die erwähnten Messungen unterscheiden sich nur dadurch von den im vorigen Bericht besprochenen, daß statt der Kolben von 11 solche von doppeltem Volum verwendet wurden — deren Wägung eine noch gründlicher ausgeglichene Temperierung des Wägezimmers verlangte. Außer dieser experimentellen Änderung aber war noch eine rechnerische vorzunehmen, der oben schon erwähnte Ersatz des irrtümlichen Schwere-Werts durch den richtigen.

Dessen Einführung änderte bei der früheren Messungsreihe 4 von den 12 Einzelbeobachtungen (Verminderung um eine Einheit der letzten Stelle), ohne das Gesamtergebnis zu beeinflussen, das für das Litergewicht bei 1 Atm. und 0° den Wert 0.17845 g gab.

Die neuen Messungen ergaben:

Nummer des Versuchs	Zahl der Adsorptionen	Litergewicht 0°		
		Ballon I	Ballon II	Mittel
7	9	0.17853	0.17841	0.17847
8	10	0.17849	0.17851	0.17850
9	11	0.17846	0.17852	0.17849
10	11	0.17842	0.17843	0.17843
11	14	0.17846	0.17846	0.17846
12	14	0.17846	0.17845	0.17846
	Mittel:	0.17847	0.17846	0.17847

Mit denen der älteren Arbeit zusammen liefern diese Bestimmungen für 1 Atm. 0.17846.

⁸⁾ Ztschr. physik. Chem. **119**, 333 [1926].

⁹⁾ II. Bericht, B. **55**, S. XV (A) [1922].

¹⁰⁾ Proceed. National Acad. Washington **12**, 20 [1926].

¹¹⁾ Anal. Soc. Esp. fis.-chim. **24**, 356 [1926].

Eine zweite Versuchsreihe wurde bei $\frac{1}{2}$ Atm. ausgeführt:

Nummer des Versuchs	Zahl der Adsorptionen	Litergewicht o^0		
		Ballon I	Ballon II	Mittel
13	14	(0.08931)	0.08922	0.08922
14	14	0.08924	0.08924	0.08924
15	16	0.08923	0.08923	0.08923
16	18	0.08925	0.08922	0.08924
		Mittel: 0.08924	0.08923	0.08923

Die Dichte ist daher genau halb so groß wie die bei 1 Atm. Helium folgt, wie schon Burt¹²⁾ festgestellt hatte, in diesem Gebiet genau dem Gesetz von Boyle und Mariotte.

Daraus berechnen die Verfasser nun wieder mit den verschiedenen, allenfalls denkbaren Kompressibilitäts-Koeffizienten des Sauerstoffs (und mit ihrem nunmehr auf 1.42898 verringerten (s. o.) Litergewicht des Sauerstoffs) folgende At.-Geww. für Helium:

(1 + λ) Sauerstoff	Mol.-Volum	He =
1.00080	22.4115	3.9996
1.00085	22.4126	3.9998
1.00090	22.4137	3.9999
1.00095	22.4149	4.0002
1.00100	22.4160	4.0004

und setzen daher He = 4.000 mit einer Unsicherheit, die erst die vierte Dezimale beeinflusst.

Nimmt man für Sauerstoff das von Moles ermittelte Litergewicht 1.42892, so werden alle diese Zahlen um 1.7 der letzten Stelle größer, aber auch dann würde erst der letzte, mit einem ganz unwahrscheinlich großen $1 + \lambda$ errechnete um mehr als 5 in der vierten Dezimale größer als 4.000 werden, auch mit diesem Sauerstoff-Wert bleibt also

$$\text{He} = 4.000.$$

II. Nach chemischen Verfahren bestimmte Atomgewichte.

Kupfer.

Ruer und Bode^{12^a)} kommen noch einmal auf die gegen ihre Arbeit: „Über das Kupferoxyd und das Atomgewicht des Kupfers“ gerichteten Einwendungen zurück und suchen nachzuweisen, daß sie gegenstandslos sind.

Silber.

Riley und Baker¹³⁾ machten den Versuch eine Revision des At.-Gew. des Silbers durch Reduktion des Silberoxyds durchzuführen. Das zu bestimmende Verhältnis 2Ag:O ist für eine genaue Bestimmung des gesuchten At.-Gew. viel zu ungünstig; entspricht es doch 13.5:1, so daß ein Fehler von 0.1 mg im Gewichte des Sauerstoffs eine Änderung des At.-Gew.

¹²⁾ Transact. Faraday Soc. **6**, 19 [1910].

^{12^a)} B. **59**, 1698 [1926], vgl. V. Bericht, B. **58**, S. VI [1925]; VI. Bericht, B. **59**, S. XI [1926].

¹³⁾ Riley und Baker, Journ. chem. Soc. London **1926**, 2510.

des Silbers um 0.008 Einheiten bewirkt. Von dieser Größenordnung werden aber auch die unvermeidbaren Wägefehler sein, so daß die erhaltenen Resultate eine für derartige Standard-Bestimmungen viel zu große Streuung werden aufweisen müssen. Dazu kommt, daß es nach den bisherigen Erfahrungen, die von den Autoren auch bestätigt wurden, ganz unmöglich ist, das Silberoxyd in wohldefinierter Form vollkommen wasser-frei zur Wägung zu bringen, so daß man darauf angewiesen ist, den Wasser-Gehalt des Oxyds besonders zu bestimmen, eine Operation, die zu den unangenehmsten und am schwierigsten wirklich quantitativ durchzuführenden Aufgaben des At.-Gew.-Chemikers gehört. Jedenfalls ist eine Analysen-Methode, welche genaue Wasser-Bestimmungen in der gewogenen Analysen-Substanz notwendig macht, für die Bestimmung fundamentaler At.-Geww. wenig geeignet. Weiter ist zu bedenken, daß die Wägung des pulverigen Silberoxyds wegen der durch die Adsorption von Luft bewirkten Gewichtsvermehrung eine kaum zu kontrollierende Fehlerquelle in sich schließt. Diese schwerwiegenden Nachteile der Methode, die deren Ergebnis als wenig zuverlässig erscheinen lassen, werden keineswegs durch die relative Einfachheit der experimentellen Ausführung ausgeglichen.

Die Autoren verwendeten viel Sorgfalt und Mühe auf die Darstellung des Silberoxyds in kohlen säure-freier Atmosphäre, das aus einer Lösung von Silbernitrat mit halogen-freiem Barytwasser gefällt wurde. Das Barythydrat wurde durch wiederholte Krystallisation gereinigt, bis es bei nephelometrischer Prüfung vollkommen halogen-frei erschien. Da Vorversuche zeigten, daß das Oxyd bei 100° nicht ohne Sauerstoff-Verlust getrocknet werden konnte, so wurde es bei gewöhnlicher Temperatur über geschmolzenem KOH während 6 Wochen möglichst entwässert, wobei auch im diffusen Tageslicht offenbar keine Zersetzung eintritt, da bei der Reaktion mit Salzsäure ein rein weißes Silberchlorid entsteht. Im Laufe des Entwässerungs-Prozesses wurde das Oxyd gepulvert und das schließlich noch zurückgehaltene Wasser bei der thermischen Zersetzung des Oxyds durch Absorption mit Phosphorpentoxyd bestimmt.

Alle verwendeten Reagenzien wurden besonders gereinigt.

Zur Aufnahme des Silberoxyds für die Wägung und Zersetzung diente ein mit eingeschliffenem Stopfen versehenes Quarz-Wägerohr, das vor der Leerwägung zunächst auf 1100° und dann auf 400° erhitzt wurde, d. h. auf jene Temperaturen, denen es auch während des eigentlichen Versuches ausgesetzt werden mußte. Auffallend ist die Angabe der Autoren, daß das Gewicht dieses Wägeglasses, obwohl die Wägung mit Hilfe eines gleichbehandelten Gegengewichtes erfolgte, nur dann konstant erhalten werden konnte, wenn Erhitzungs- und Abkühlungs-Dauer stets genau gleich gehalten wurden, da irgend welche Änderungen in der Zeit, während welcher es im Exsiccator verblieb oder erhitzt wurde, Differenzen im Gewicht von selbst 0.25 mg bewirkten. Die Ursache für diese Erscheinung ist bei Verwendung eines Gegengewichtes nicht recht einzusehen, und die Tatsache, daß solche Gewichtsschwankungen eintraten, schließt jedenfalls einen Unsicherheitsfaktor in sich, der hätte beseitigt werden müssen.

In das gewogene Quarz-Wägerohr wurde das Oxyd rasch eingefüllt und sofort wieder gewogen. Diese Art der Wägung bedeutet auch einen schwachen Punkt der ganzen Methode, da das pulverige Oxyd infolge seiner schwammigporösen Beschaffenheit viel Luft an seiner Oberfläche absorbiert haben muß,

wodurch eine ganz beträchtliche Gewichtsvermehrung verursacht werden kann. Dieser Fehlerquelle, die nur durch eine Vakuum-Wägung vermieden werden könnte, wurde keine Beachtung geschenkt. Das Oxyd wurde dann im trocknen, kohlen säure-freien Luftstrom bei 400° zersetzt und das entwickelte Gas durch ein mit KOH und P₂O₅ beschicktes U-Rohr geleitet, in welchem das von dem gewogenen Oxyd noch zurückgehaltene und nunmehr abgegebene Wasser absorbiert und gewogen wurde. Schließlich wurde das erhaltene Silber im Wasserstoff-Strom in dem Quarz-Wägegias geschmolzen und gewogen. Die Wägungen wurden mit geeichten Gewichten ausgeführt und für das Vakuum korrigiert.

Nr.	Ag ₂ O + H ₂ O	H ₂ O	Ag ₂ O i. Vak.	Ag i. Vak.	O ₂	At.-Gew. v. Ag
1	20.20674	0.06606	20.14133	18.75067	1.39066	107.866
2	19.43588	0.04469	19.39186	18.05298	1.33888	107.869
3	21.82606	0.06330	21.76351	20.26076	1.50275	107.861
4	20.03207	0.07361	19.95910	18.58107	1.37803	107.870
5	19.47189	0.05963	19.41287	18.07242	1.34045	107.859
6	21.31387	0.05989	21.25468	19.78708	1.46760	107.861

Mittel: 107.864

Diese Analysen ergeben demnach bei sehr unbefriedigender Übereinstimmung der Einzelresultate als Mittel für das At.-Gew. des Silbers, bezogen auf O = 16.000, den Wert Ag = 107.864, der wohl sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Bor.

Briscoe, Robinson und Stephenson¹⁴⁾ haben ihre Untersuchung über das At.-Gew. des Bors¹⁵⁾, die für Borproben verschiedener Provenienz merkliche Abweichungen in den At.-Geww. ergeben hatte, fortgesetzt und auf eine größere Zahl von Borproben ausgedehnt. Während sie in ihrer ersten Untersuchung das At.-Gew. direkt durch Ermittlung des Verhältnisses BCl₃:3Ag bestimmten, wählten sie jetzt den indirekten Weg der vergleichsweisen Bestimmung durch Messung der spezifischen Gewichte von Bortrioxyd-Proben, stammend aus Bor-Mineralien verschiedener Fundorte.

Da sich zur Bestimmung des spez. Gewichtes die Pyknometer-Methode als unzureichend erwies, benutzten die Autoren die von Andreae angegebene Schwebemethode in einer modifizierten Form. Perlen von reinem Bortrioxyd-Glas, dargestellt aus jedem der sechs untersuchten Bor-Mineralie unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln zur möglichsten Ausschließung jeder Spur Feuchtigkeit, wurden in Röhren eingeschmolzen, welche alle das gleiche Gemisch trockner, reaktionsloser organischer Flüssigkeiten von geeigneter Dichte enthielten. Durch besondere Versuche wurden die Dichte und die thermische Ausdehnung der Flüssigkeitsmischung bestimmt, aus welchen Daten dann die tatsächlichen Dichten der Bortrioxyd-Proben berechnet werden konnten. Aus den Dichten wurden andererseits unter der Annahme, daß die Atom-Volumina der Isotopen gleich seien, die At.-Geww. berechnet, wobei das At.-Gew. einer Borprobe, das auf direktem Wege bestimmt worden war, als Standard angenommen wurde.

¹⁴⁾ Briscoe, Robinson und Stephenson, Journ. chem. Soc. London 1926, 70.

¹⁵⁾ Briscoe, Robinson und Stephenson, Journ. chem. Soc. London 1925, 700.

Untersucht wurden sechs Bor-Vorkommen, und zwar:

1. Calciumborat; Ascotan, Chile.
2. Colemanit, Death Valley, Californien, U. S. A.
3. Calciumborat, Argentinien.
4. Calciumborat, Peru.
5. Boracit, Sultan Tchair, Kleinasien.
6. Borsäure, Volterra, Italien.

Die aus diesen Mineralien isolierte Borsäure wurde durch Krystallisation gereinigt und durch langes Schmelzen entwässert. Durch Erhitzen der geschmolzenen Borsäure an einer Platin-Öse in der Flamme des Bunsen-Brenners wurden Perlen von ca. 3 mm Durchmesser hergestellt, die vollkommen blasenfrei sein mußten, was bei einer gewissen Zahl der Versuchsperlen durch mikroskopische Prüfung festgestellt wurde. Die Perlen wurden über P_2O_5 im Exsiccator aufbewahrt, um möglichst Feuchtigkeit auszuschließen, die sonst in kurzer Zeit zur Ausbildung einer trüben Haut von hydratischer Borsäure auf den sonst vollkommen durchsichtigen Perlen führt. Als Schwebeflüssigkeit erwies sich geeignet ein Gemisch von Pentachlor-äthan (Sdp. 161.7° ; $D = 1.693$) und Trimethyldibromid (Sdp. 165.0° ; $D = 1.987$), welches 67% des ersteren enthielt.

Das spez. Gewicht der absolut trocknen Schwebeflüssigkeit wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen, nämlich 17.000° und 19.45° , sehr genau auf pyknometrischem Wege ermittelt und für die zwischenliegenden Temperaturen durch Extrapolation berechnet. Dann wurden je ca. 30 Perlen jeder Borprobe in einzelne einseitig geschlossene Glasröhren gebracht, mit der Schwebeflüssigkeit überschichtet und die Röhren zugeschmolzen. Im Thermostaten wurden die Temperaturen festgestellt, bei welchen die Mehrzahl der Perlen einer jeden Probe während ca. 30 Min. schwebend erhalten werden konnte. Diese Temperaturen lagen innerhalb der Grenzen, bei welchen die Dichten der Schwebeflüssigkeit bestimmt worden waren. Damit waren alle Daten zur Berechnung der spez. Gewichte und der At.-Geww. der verschiedenen Borproben gegeben.

Probe	Fundort	Schwebe-Temp.	Dichte	Relat. At.-Gew.	
				ber. aus d. Dichte	gef. aus $BCl_3 : 3 Ag$
2	Californien	17.36°	1.79711	10.847	10.841
6	Toscana	18.15°	1.79583	10.823	10.825
5	Kleinasien	18.30°	1.79558	10.818	Standard 10.818
1	Chile	18.30°	1.79558	10.818	
3	Argentinien	18.65°	1.79501	10.806	
4	Peru	19.25°	1.79404	10.788	

Die Autoren nehmen an, daß die so bestimmten spez. Gewichte nur eine Unsicherheit von $\frac{1}{10000}$ aufweisen, und daß der maximale Fehler der daraus abgeleiteten At.-Geww. nicht mehr als 5 Einheiten der dritten Dezimale beträgt. Sie halten sich für berechtigt, aus ihren Bestimmungen, die tatsächlich mit großer Präzision ausgeführt scheinen, den Schluß zu ziehen, daß das At.-Gew. von Borproben verschiedener Fundorte Unterschiede aufweist, die weit über die Versuchsfehler hinausgehen.

Silicium.

Mit der Frage nach der Konstanz des Mischungs-Verhältnisses der Silicium-Isotopen in kieselsäure-haltigen Mineralien verschiedener Pro-

venienz beschäftigen sich zwei Untersuchungen, die beide direkte At.-Gew.-Bestimmungen vermeiden und durch Dichte-Messungen flüssiger Siliciumverbindungen die Lösung des Problems zu finden suchen.

Jaeger¹⁶⁾ wählt als zu untersuchende Verbindung das Tetraäthylsilican, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, das durch Destillation bei 154° gereinigt und dessen spez. Gewicht unter Benutzung der Ostwald-Sprengelschen Pyknometer bestimmt wird. Untersucht wurde Kieselsäure, die aus verschiedenen irdischen Mineralien, wie holländischem, deutschem und amerikanischem Quarz, aus Analcim von der Seisser Alp, aus Leucit von Tavolato, aus Chlorit vom Pfitschtal, ferner aus kosmischem Material, nämlich aus 6 verschiedenen Meteoriten, gewonnen war. Aus der rein isolierten Kieselsäure wurde auf dem Wege über BaSiF_6 reines SiF_4 dargestellt und daraus mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion das $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Die Wägungen wurden auf einer Kuhlmannschen Mikrowage bis auf 0.001 mg ausgeführt und für das Vakuum korrigiert.

Für die Dichte des $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ aus irdischem Material ergab sich der Wert 0.76734 ± 0.00005 und für das kosmischen Ursprungs 0.76735 ± 0.00003 .

Aus den Resultaten ergibt sich, daß das Mischungs-Verhältnis der Silicium-Isotopen in verschiedenen Silicium-Proben sowohl irdischen wie kosmischen Ursprungs stets gleich ist.

Robinson und Smith¹⁷⁾ führen relative At.-Gew.-Bestimmungen des Siliciums durch Dichte-Bestimmungen von SiCl_4 -Proben aus, welche aus kieselsäure-haltigen Mineralien verschiedener Provenienz auf dem Wege über das Ferrosilicium gewonnen wurden. Zur Untersuchung kamen folgende Minerale: Quarzit von Anenaset (Schweden), Quarzit von Bourg St. Maurice (Frankreich), schottischer Pegmatit, Quarz von Alabama (U. S. A.), Quarzit aus Killarney (Canada). Aus Ferrosilicium, das aus diesen Mineralien erschmolzen worden war, wurde nach der Methode von Warren SiCl_4 dargestellt, durch lange Behandlung mit Natrium-amalgam und wiederholte fraktionierte Destillation weitgehend gereinigt und sein spez. Gewicht nach der Schwebemethode mit Hilfe von Glasschwimmern bekannter Dichte bestimmt. Die Kalibrierung der Schwimmer erfolgte durch Bestimmung der Schwebetemperatur in reinem Brom-benzol. Die Dichte-Bestimmungen der verschiedenen SiCl_4 -Proben wurden in ganz geschlossenen Gefäßen durch Beobachtung der Schwebetemperatur der geeichten Schwimmer ausgeführt.

Aus den gefundenen Dichten wurden die relativen At.-Gew. der einzelnen Silicium-Proben berechnet, indem für die mittlere Dichte das normale At.-Gew. des Siliciums $\text{Si} = 28.06$ angenommen wurde.

Fundort	Dichte bei 20°	At.-Gew. von Si
Canada	1.481231	28.059
U. S. A.	1.451230	28.059
Schweden	1.481223	28.058
Schottland	1.481266	28.062
Frankreich	1.481273	28.063
	<u>1.481245</u>	<u>28.060</u>

¹⁶⁾ Jaeger und Dykstra, Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 231 [1925]; Jaeger, Ztschr. Elektrochem. **32**, 328 [1926].

¹⁷⁾ Robinson und Smith, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1262.

Die verschiedenen Silicium-Proben zeigen demnach nirgends Abweichungen über 0.005 im At.-Gew.; es bleibt dahingestellt, ob dieselben reell sind oder durch Versuchsfehler erklärt werden können.

Germanium.

Im Anschluß an die Bestimmung des At.-Gew. des Germaniums durch Analyse des Chlorids von Baxter und Cooper¹⁸⁾ haben dieselben Autoren¹⁹⁾ nunmehr die Analyse des Bromids durchgeführt, die eine vollkommene Bestätigung des Wertes 72.60 ergeben hat.

Das Ausgangsmaterial bestand teils in Lösungen von reinem GeO_2 , die aus der früheren Untersuchung stammten, und ferner aus Fraktionen, die bei der Destillation des Chlorids übrig geblieben waren und noch Arsen enthielten. Diese wurden nach dem Verfahren von Dennis und Papish²⁰⁾ von Arsen befreit. Das zurückgewonnene Dioxyd wurde im Quarzrohr in Alundum-Schiffchen mit trockenem, elektrolytischem Wasserstoff zu Metall reduziert. Die Abwesenheit von Arsen wurde spektroskopisch festgestellt.

Das Germaniumbromid wurde dargestellt durch Erhitzen des Metalls in einem mit Brom beladenen Stickstoff-Strom in Schiffchen aus „Alundum“ bei 250°. Reiner, trockner Stickstoff wurde durch Überleiten von NH_3 -haltiger Luft über heißes Kupfer gewonnen, der Überschuß von NH_3 durch Absorption mit H_2SO_4 entfernt und der Wasserstoff mit Kupferoxyd verbrannt. Das Gas wurde dann gereinigt und getrocknet durch AgNO_3 -Lösung, NaOH , konzentrierte H_2SO_4 und P_2O_5 . Schließlich wurden die letzten Spuren von Sauerstoff durch heißes Kupfer beseitigt. Der Apparat war der von Baxter und Grover²¹⁾ beschriebene. — Das Brom wurde aus einer hochkonzentrierten Lösung von Zinkbromid, die aus reinem Zink und Brom nach Baxter und Hodges²²⁾ dargestellt war, durch Zusatz von kristallisiertem KMnO_4 und verdünnter H_2SO_4 zum Teil in Freiheit gesetzt, durch Destillation getrennt, dann noch einmal fraktioniert und über sublimiertem P_2O_5 getrocknet. Das gebildete Bromid sublimierte in eine mit der Reaktionsröhre verbundene Kondensationskugel, die nach Beendigung der Reaktion abgeschmolzen wurde. Das GeBr_4 wurde dann durch fraktionierte Destillation gereinigt, indem zunächst im Vakuum bei 120° die leichter flüchtigen Beimengungen, wie Br und HBr , ausgetrieben wurden. Dann wurde die Vakuum-Fraktionierung in einem ganz aus Glas bestehenden und mit Glasventilen ausgerüsteten Apparat in erschöpfender Weise fortgesetzt und auf diese Weise Spuren von SiBr_4 , SnBr_4 und SbBr_3 entfernt, während sich As auch spektroskopisch nicht mehr nachweisen ließ.

Die Analyse des GeBr_4 geschah genau analog der des Chlorids: Die mit dem Bromid beschickte Kugel wurde nach der Wägung unter einem Überschuß von NaOH zerbrochen und das Glas gesammelt und gewogen. Die Lösung wurde stark verdünnt, mit HNO_3 angesäuert, mit einer nahezu äquivalenten Menge von reinem Ag gefällt und die Fällung nephelometrisch beendet. Außerdem wurde das gebildete AgBr filtriert und gewogen. Für die

18) Baxter und Cooper, V. Ber., 1925, S. XI.

19) Baxter und Cooper, Journ. physic. Chem. **29**, 1364 [1925].¹

20) Dennis und Papish, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 2131 [1921].

21) Baxter und Grover, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1037 [1915].

22) Baxter und Hodges, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1242 [1921].

Löslichkeit des AgBr im Waschwasser wurde ein Wert von 0.1 mg pro Liter in Rechnung gesetzt. Außerdem wurden alle üblichen Korrekturen angebracht.

I. Serie. $\text{GeBr}_4:4\text{Ag}$.

Nr.	GeBr_4	Ag korr.	$\text{GeBr}_4:4\text{Ag}$	At.-Gew.
1	6.39771	7.03812	0.909008	72.591
2	6.79020	7.47014	0.908979	72.579
3	10.89713	11.98757	0.909036	72.603
4	7.72394	8.49797	0.908916	72.551
5	9.90366	10.89584	0.908940	72.562
6	11.17556	12.29411	0.909017	72.595
7	9.59408	10.55426	0.909024	72.598
8	10.69340	11.76356	0.909028	72.600
9	10.71709	11.79004	0.908995	72.586
10	11.79501	12.97604	0.908984	72.581
11	10.50295	11.55444	0.908997	72.586
12	11.94787	13.14369	0.909019	72.596
13	10.11814	11.13066	0.909033	72.602
14	8.38344	9.22244	0.909026	72.599
15	9.93784	10.93219	0.909044	72.607
16	9.28357	10.21256	0.909035	72.603
			<u>Mittel 0.909005</u>	<u>72.590</u>
Mittel ohne 4 u. 5			0.909016	72.595

II. Serie. $\text{GeBr}_4:4\text{AgBr}$.

Nr.	GeBr_4	AgBr korr.	$\text{GeBr}_4:4\text{AgBr}$	At.-Gew.
17	6.39771	12.25222	0.522167	72.579
18	6.79020	13.00431	0.522150	72.567
19	10.89713	20.86782	0.522198	72.603
20	7.72394	14.79244	0.522155	72.570
21	9.90366	18.96671	0.522160	72.574
22	11.17556	21.40092	0.522200	72.604
23	9.59408	18.37224	0.522205	72.608
24	10.69340	20.47681	0.522220	72.619
25	10.71709	20.52351	0.522186	72.594
26	11.79501	22.58717	0.522200	72.604
27	10.50295	20.11291	0.522199	72.604
28	11.94787	22.88031	0.522190	72.597
29	10.11814	19.37580	0.522205	72.608
30	8.38344	16.05400	0.522203	72.607
31	9.93784	19.03050	0.522206	72.609
32	9.28357	17.77797	0.522195	72.601
			<u>Mittel 0.522190</u>	<u>72.597</u>
Mittel ohne 20 u. 21			0.522195	72.601
Mittel von Serie I u. II				72.598

Hieraus ergibt sich für Ge der Wert 72.60, der in vollkommener Übereinstimmung mit dem aus der Analyse des Chlorids erhaltenen steht. Er deckt sich auch mit dem von Aston massen-spektrographisch gewonnenen Ergebnis, nach dem das Verhältnis der drei Isotopen im Germanium: 70, 72 und 74 = 2 : 4 : 5 ist, woraus sich ein mittleres At.-Gew. von 72.55 errechnet.

Radioaktives Blei.

Richards und Hall²³⁾ bestimmten das At.-Gew. eines Uranbleis aus einem Uraninit von Süd-Dokata und berechnen aus diesem Wert und dem U/Pb-Verhältnis des analysierten Minerals das Alter desselben zu 1500 Mill. Jahren. Die Analyse des Minerals ergab: 28.58% UO_3 , 48.87% UO_2 , 2.15% ThO_2 und 16.42% PbO , sowie 0.08% H_2O .

Das Mineral wurde in Salpetersäure gelöst, das Blei als Sulfat gefällt, in Ammoniumacetat gelöst und als Sulfid abgeschieden, dieses in Nitrat umgewandelt und schließlich als Chlorid gefällt. Das erhaltene Rohprodukt wurde einer weiteren Reinigung unterworfen durch Umwandlung in Nitrat, 3-malige Fällung desselben aus wäßriger Lösung durch konz. Salpetersäure, Fällung als Chlorid und 3-malige Krystallisation desselben aus Wasser. Schließlich wurde das Chlorid noch im Chlorwasserstoff-Strom destilliert und dieses Produkt durch Ermittlung des Verhältnisses $\text{PbCl}_2:2\text{Ag}$ mit Hilfe des Nephelometers in üblicher Weise analysiert.

Nr.	PbCl_2	Ag	At.-Gew. von Pb
1	4.37550	3.40841	206.063
2	4.83808	3.76860	206.074
3	4.88040	3.80155	206.075
4	5.31437	4.13960	206.074
			Mittel: 206.071

Dieses Uraninit-Blei mit dem At.-Gew. 206.071 stellt ein Gemisch von Uranblei und Thorblei dar. Wird der gefundene Wert für den leicht zu berechnenden Gehalt an Thorblei korrigiert, so erniedrigt er sich zu 206.02, welche Zahl den niedrigsten, bisher für Uranblei bestimmten At.-Gew.-Wert darstellen würde.

Weiter führte Richards²⁴⁾ in Gemeinschaft mit King und Hall Versuche zur Trennung der Blei-Isotopen aus. Das nicht ganzzahlige At.-Gew. des Bleis legt den Gedanken nahe, daß es ein Mischelement bestehend aus mehreren Isotopen sei. Aston ist es vorläufig noch nicht gelungen, diese Frage durch Aufnahme des Massen-Spektrums zu lösen. Richards versuchte, die partielle Trennung auf zwei Wegen zu erreichen, nämlich durch irreversible Verdampfung oder Kondensation und dann durch Anwendung des Grignard-Verfahrens. Nach der ersten Methode wurde reines, gewöhnliches Blei im Hochvakuum verdampft, wobei die Kondensationsfläche so nahe an die Oberfläche des erhitzten Metalls gebracht wurde, daß die Entfernung kleiner war als die freie Weglänge der verdampfenden Moleküle. Es ist dies das Verfahren der „idealen“ Destillation, die schon von v. Hevesy zur Trennung der Quecksilber-Isotopen angewandt wurde. In dieser Weise wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, die eine mit gewöhnlichem Blei und die andere mit einem Uranblei aus Carnotit mit dem At.-Gew. 206.4, das also neben viel Uranblei auch noch eine bedeutende Menge gewöhnlichen Bleis enthalten mußte. Von 1360 g gewöhnlichen Bleis wurden in 61 Operationen im ganzen 31 g verdampft. Das Carnotit-Blei wurde in einzelnen Proben von je 20 g erhitzt, bis etwa die Hälfte verdampft war. Jede Fraktion wurde in gleicher Weise wieder in zwei Fraktionen zerlegt.

²³⁾ Richards und Hall, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 704 [1926].

²⁴⁾ Richards, King und Hall, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1530 [1926].

Nach dem Grignard-Verfahren wurde Bleichlorid mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Äther oder besser Benzol zur Reaktion gebracht. Dabei entstehen in äquivalenten Mengen metallisches Blei und Bleitetraphenyl, welche jedes für sich wieder in Chlorid verwandelt und weiterer Fraktionierung mit Grignards Reagens unterworfen wurden. Es standen schließlich acht Bleiprobe zur Verfügung, nämlich:

1. Gewöhnliches Blei.
2. Der Rückstand von der Verdampfung des gewöhnlichen Bleis.
3. Das verdampfte gewöhnliche Blei.
4. Der Rückstand von der Verdampfung des Carnotit-Bleis.
5. Die Mittelfraktion des Carnotit-Bleis.
6. Die leichtest flüchtige Fraktion dieses Bleis.
7. Die äußerste Blei-Fraktion des gewöhnlichen, mit Grignards Reagens behandelten PbCl_2 (3-mal fraktioniert).
8. Die äußerste Bleitetraphenyl-Fraktion vom gewöhnlichen, mit Grignards Reagens behandelten PbCl_2 (2-mal fraktioniert).

Eventuelle Änderungen des Isotopen-Verhältnisses sollten durch genaue At.-Gew.-Bestimmungen festgestellt werden. Dieselben wurden durch Analyse des PbCl_2 in üblicher Weise durch Ermittlung des Verhältnisses $\text{PbCl}_2 : 2 \text{Ag}$ mit Hilfe des Nephelometers ausgeführt. Die einzelnen Bleiprobe wurden für die Analyse noch besonders gereinigt und zwar durch aufeinander folgende Umwandlungen in Nitrat, Sulfat, Carbonat, wieder Nitrat, 5 Krystallisationen desselben und schließlich durch Fällung des Chlorids, das noch 3-mal unter Benutzung der Zentrifuge umkrystallisiert wurde. Jede Chlorid-Probe wurde endlich im Quarz-Apparat im HCl -Strom destilliert und dann direkt für die Analyse ausgewogen oder nochmals im HCl -Strom geschmolzen. Alle Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt und für das Vakuum reduziert.

Vorversuche, Bleiprobe 1.

Nr.	PbCl_2	Ag	At.-Gew. von Pb
1	5.80433	4.50278	207.210
2	5.88331	4.56400	207.214
			Mittel: 207.212
3	6.15400	4.77405	207.210
4	6.63841	5.14990	207.207
			Mittel: 207.208
			Gesamt-Mittel: 207.210

Rückstände von der Verdampfung des gewöhnl. Pb, Bleiprobe 2.

Nr.	PbCl_2	Ag	At.-Gew. von Pb
5	6.34617	4.92305	207.214
7	5.94908	4.61505	207.212
8	6.06445	4.70447	207.216
9	5.43000	4.21211	207.229
			Mittel: 207.218
6	5.35480	4.15388	207.222
13	5.62478	4.36351	207.209
			Mittel: 207.216
			Gesamt-Mittel: 207.217

Flüchtige Fraktion des gewönl. Pb, Bleiprobe 3.

10	5.60375	4.34708	207.217
11	5.53665	4.29505	207.215
12	5.62345	4.36242	207.213
14	4.34037	3.36694	207.223
			<u>Mittel: 207.217</u>

Fraktionen des Carnotit-Bleis, erhalten durch irreversible Verdampfung.

Bleiprobe 4.

23	4.68864	3.64742	206.436
24	5.40318	4.20337	206.431
			<u>Mittel: 206.434</u>

Bleiprobe 5.

25	3.75115	2.91811	206.438
26	4.16937	3.24344	206.439
			<u>Mittel: 206.438</u>

Bleiprobe 6.

27	4.85385	3.77601	206.431
28	4.70148	3.65750	206.430
			<u>Mittel: 206.431</u>

Mittel von 23—28: 206.434

Letzte Bleifraktion, erhalten durch das Grignard-Verfahren.

Bleiprobe 7.

15	5.98464	4.64259	207.215
16	4.60637	3.57327	207.224
			<u>Mittel: 207.219</u>

17	7.55415	5.86020	207.212
18	4.57721	3.55077	207.215
			<u>Mittel: 207.214</u>

Mittel von 15—18: 207.217

Letzte Tetraphenylblei-Fraktion, erhalten durch das Grignard-Verfahren.

Bleiprobe 8.

Nr.	PbCl ₂	Ag	At.-Gew. von Pb
19	4.39785	3.41161	207.217
20	6.61651	5.13269	207.218
			<u>Mittel: 207.218</u>

21	4.35602	3.37909	207.222
22	3.85162	2.98786	207.218
			<u>Mittel: 207.220</u>

Mittel von 19—22: 207.219

Zu dieser Zusammenstellung ist zunächst zu bemerken, daß für die Analysen Nr. 1, 2, 5, 7, 8, 9, 15, 16, 19, 20 das Chlorid im HCl-Strom geschmolzen und dieses Gas durch Stickstoff verdrängt wurde, während das Salz noch geschmolzen war. Für die Analysen Nr. 6, 13, 17, 18, 21, 22 wurde das Chlorid direkt nach der Sublimation ausgewogen ohne vorgehendes Schmelzen. Für die Analysen 3 und 4 wurde das Chlorid im HCl-Strom geschmolzen und in diesem Gas erstarren gelassen. Die Übereinstimmung der

bezüglichen Mittelwerte der einzelnen Bleiprobe zeigt, daß die eine oder andere Art der Vorbehandlung des Bleichlorids keinen wesentlichen Einfluß auf seine Zusammensetzung ausübt.

Das Ergebnis der Untersuchung ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Effekt der irreversiblen Verdampfung:

Gewöhnliches Blei:

At.-Gew. des Rückstandes der Verdampfung .	207.217
„ der verdampften Fraktion	207.217

Carnotit-Blei:

At.-Gew. des Rückstandes der Verdampfung .	206.434
„ der Mittelfraktion	206.438
„ der leicht flüchtigen Fraktion	206.431

Effekt der Grignard-Reaktion:

Gewöhnliches Blei:

At.-Gew. der extremen Pb-(Metall-)Fraktion ..	207.217
„ der extremen Pb(C ₆ H ₅) ₄ -Fraktion ...	207.219

Diese Zahlen zeigen, daß in keinem Falle eine merkliche Verschiebung des Mischungs-Verhältnisses der Blei-Isotopen erzielt wurde. Die Analysen des gewöhnlichen Bleis geben einen neuen Wert für das At.-Gew. desselben, und zwar $Pb = 207.217$.

At.-Gew. von Pb (Ag = 107.88):

Baxter und Grover, PbCl ₂	207.212
Baxter und Grover, PbBr ₂	207.19
Baxter und Parsons, PbCl ₂	207.21
Hönigschmid und Steinheil, PbCl ₂	207.23
Richards, King und Hall, PbCl ₂	207.217

Mittel: 207.21

Aus diesen modernsten Bestimmungen des Blei-Atom-Gewichtes ergibt sich als wahrscheinlichster Wert für diese Konstante: $Pb = 207.21$, die mit dem in der Tabelle stehenden vollkommen übereinstimmt.

An dieser Stelle wäre der Vollständigkeit wegen auch eine Untersuchung von Mlle. Berthe Perette²⁵⁾ zu erwähnen, die sich mit dem Vergleich einerseits der spezifischen Gewichte, andererseits der Spektren von Uranblei von Catanga (Belg. Kongo) und gewöhnlichem Blei beschäftigt.

Die Dichten wurden an etwa 40 g des sorgfältig chemisch gereinigten, durch Wasserstoff aus dem Oxyd reduzierten und durch Hämmern von Gaseinschlüssen befreiten Metalls pyknometrisch bestimmt. Die Dichten betragen bei 0° bezogen auf Wasser von 0°:

Gewöhl. Blei ..	11.336 ± 0.0004
Uranblei	11.278 ± 0.0004

Aus diesen Dichten berechnet sich das At.-Gew. des Uranbleis zu 206.14, wenn gewöhnliches Blei zu 207.20 angenommen wird.

²⁵⁾ B. Perette, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1589 [1925].

Die Wellenlängen-Messungen im Spektrum des Vakuumbogens mit Leuchtkathode nach B. Perrette²⁶⁾ ergeben bei allen untersuchten Linien im Gebiete von etwa 4000—3600 Å bei den beiden Proben Differenzen in dem Sinne, daß das Blei mit dem niedrigeren At.-Gew. (Uranblei) einen Zuwachs der Wellenlänge von etwa 0.007 Å gegenüber dem gewöhnlichen Blei zeigte.

Chlor.

Harkins und Jenkins²⁷⁾ ist es gelungen, durch eine Serie systematischer Diffusionsversuche mit Chlorwasserstoff durch die Wände von porösen Porzellan-Pfeifenröhren eine partielle Trennung der Chlor-Isotopen zu erzielen, die in der leichten Fraktion eine Erniedrigung des At.-Gew. um 0.039 Einheiten zur Folge hatte. Die Änderung des At.-Gew. wurde zunächst auf indirektem Wege festgestellt durch titrimetrischen Vergleich der Konzentration einer Lösung der diffundierten Säure mit der einer gewöhnlichen von gleicher Dichte.

Die direkte At.-Gew.-Bestimmung erfolgte durch Ermittlung des Verhältnisses Ag:AgCl, wobei eine gewogene Menge reinsten At.-Gew.-Silbers, unter Aufsicht von H. H. Willard und Mc Alpine dargestellt, in einem gewogenen, langhalsigen Quarzkolben in Salpetersäure gelöst und mit der diffundierten Salzsäure in Chlorsilber verwandelt wurde. Die überstehende Lösung wurde abgedampft, das AgCl getrocknet, geschmolzen und gewogen. Die Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt.

Alle benutzten Reagenzien waren nach den üblichen Methoden gereinigt. Der diffundierte Chlorwasserstoff wurde mit NaHCO₃ neutralisiert, das erhaltene NaCl durch Krystallisation gereinigt, mit konz. Schwefelsäure zersetzt, der entwickelte Chlorwasserstoff in reinstem Wasser absorbiert, die Salzsäure destilliert und nur die Mittelfraktion zur Analyse verwendet.

Der titrimetrische Vergleich der Konzentrationen von Lösungen gleichen spez. Gewichtes von gewöhnlicher und diffundierter Salzsäure ergab für 3 Proben der leichten Fraktion des diffundierten Chlorwasserstoffs die At.-Gew. Cl = 35.421, 35.423 und 35.428.

Die Ergebnisse der direkten At.-Gew.-Bestimmungen waren die folgenden:

Gewöhnliches Chlor:			
Ag	AgCl	AgCl: 100 Ag	At.-Gew. von Cl
1.78992	2.37824	132.868	35.458
2.09738	2.78678	132.869	35.459
1.66813	2.21636	132.865	35.455
1.86118	2.47288	132.866	35.456
			35.457
Diffundiertes Chlor:			
1.32078	1.75437	132.828	35.415
1.16019	1.54108	132.830	35.417
nach einer weiteren Destillation:			
1.42781	1.89659	132.832	35.419
1.43282	1.90321	132.830	35.417
1.05716	1.40424	132.832	35.419
1.75764	2.33470	132.832	35.419
		Mittel: 132.831	35.418

²⁶⁾ B. Perrette, Compt. rend. Acad. Sciences **177**, 876 [1923].

²⁷⁾ Harkins und Jenkins, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 58 [1926].

Der gefundene At.-Gew.-Wert 35.418 ist um 0.039 niedriger als der des gewöhnlichen Chlors und um 0.097 Einheiten niedriger als der bei der Chlor-Isotopen-Trennung bisher gefundene höchste Wert 35.515. Diese Differenz von ca. 0.1 oder von 1 in 365 Teilen stellt die höchste dar, die bisher in dem At.-Gew. irgend eines Elements experimentell erzeugt worden ist.

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

Durch Erhöhung des spektralen Auflösungsvermögens seines Massen-Spektrographen auf das Fünffache der früheren Leistung konnte Aston²⁸⁾ den einwandfreien Nachweis erbringen, daß der vordem für einheitlich gehaltene Schwefel aus drei Atomarten mit den At.-Geww. 32, 33 und 34 besteht. Die schwereren Isotopen 33 und 34 machen allerdings zusammen nur 3% der Gesamtatome des Mischelementes Schwefel aus. Die Linie S_{34} ist etwa 3-mal so intensiv wie S_{32} . Das praktische At.-Gew. des Schwefels 32.07 stimmt mit diesen Ergebnissen gut überein.

Präzisions-Bestimmungen der Massen-Spektren von Li_6 und Li_7 wurden von J. L. Costa²⁹⁾ durchgeführt. Nach der früher schon von Aston für die genaue At.-Gew.-Bestimmung des Wasserstoffs (1.008) benutzten Methode des „Einschließens“ — bei Costa „encadrement“ genannt — konnte Costa das At.-Gew. des Li_6 zu 6.009 ± 0.002 feststellen. Denkt man sich Li_6 aus 1 Atom Helium und 2 Atomen Wasserstoff aufgebaut, so ergibt sich hier also — ähnlich wie bei der Bildung von Helium aus 4 Atomen Wasserstoff — ein Massendefekt, der aber geringer ist als beim Helium. Die Bestimmung der Linie Li_7 war nicht ganz so genau, wie die von Li_6 ; das At.-Gew. von Li_7 liegt nach Costa zwischen 7.010 und 7.013.

In der Isotopen-Tabelle sind, wie bisher, mit Ausnahme des Wasserstoffs, nur die ganzen At.-Gew.-Zahlen aufgeführt. Bei den radioaktiven Atomarten ist nichts Neues zu berichten.

Außer der Isotopen-Tabelle der gewöhnlichen Elemente ist diesmal auch eine Tabelle der isobaren inaktiven Atomarten aufgenommen, also der Atomarten, die bei verschiedener Ordnungszahl das gleiche At.-Gew. besitzen.

²⁸⁾ F. W. Aston, Nature **117**, 893 [1926].

²⁹⁾ J. L. Costa, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1661 [1925]; Ann. Phys. [10] **3**, 425 [1925].

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

Ordnungs- zahl	Symbol	Element	Praktisches At.-Gew.	Anzahl der Atom- arten	Einzel-At.-Gew. ³⁰⁾
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	3	32a, 33c, 34b
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

³⁰⁾ 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.

Ord- nungs- zahl	Symbol	Element	Praktisches At.-Gew.	Anzahl der Atom- arten	Einzel-At.-Gew. ³⁰⁾
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	Caesium ...	132.8	1	133
56	Ba	Barium	137.4	1 (2)	(136), 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	198d, 199c, 200b, 201e, 202a, 204f
83	Bi	Wismut ...	209.0	1	209

Tabelle der bisher festgestellten isobaren Atomarten inaktiver Elemente.

Ar ₄₀	Zn ₇₀	Ge ₇₄	Se ₇₈	Se ₈₀	Se ₈₂	Kr ₈₆	Cd ₁₁₆
Ca ₄₀	Ge ₇₀	Se ₇₄	Kr ₇₈	Kr ₈₀	Kr ₈₂	Sr ₈₆	Sn ₁₁₆
Sn ₍₁₂₁₎	Sn ₁₂₄	Te ₁₂₆	Te ₁₂₈	Te ₁₃₀	X ₁₃₆	Ce ₁₄₂	
Sb ₁₂₁	X ₁₂₄	X ₁₂₆	X ₁₂₈	X ₁₃₀	Ba ₍₁₃₆₎	Nd ₁₄₂	