

VIII. Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.

In der Zeit vom Dezember 1926 bis Ende November 1927 veröffentlichte Abhandlungen.

(Eingegangen am 25. November 1927.)

1928. Praktische Atomgewichte.

Ag	Silber	107.88 ₀	Mn	Mangan	54.93
Al	Aluminium	26.97	Mo	Molybdän	96.0
Ar	Argon	39.94	N	Stickstoff	14.008
As	Arsen	74.96	Na	Natrium	22.997
Au	Gold	197.2	Nb	Niobium	93.5
B	Bor	10.82	Nd	Neodym	144.27
Ba	Barium	137.37	Ne	Neon	20.2
Be	Beryllium	9.02	Ni	Nickel	58.68
Bi	Wismut	209.0 ₀	O	Sauerstoff	16.000
Br	Brom	79.91 ₆	Os	Osmium	190.9
C	Kohlenstoff	12.00	P	Phosphor	31.04
Ca	Calcium	40.07	Pb	Blei	207.2 ₀
Cd	Cadmium	112.4 ₀	Pd	Palladium	106.7
Ce	Cerium	140.2	Pr	Praseodym	140.9 ₃
Cl	Chlor	35.45 ₇	Pt	Platin	195.2
Co	Kobalt	58.97	Ra	Radium	225.97
Cp	Cassiopeium	175.0	Rb	Rubidium	85.4 ₅
Cr	Chrom	52.01	Rh	Rhodium	102.9
Cs	Caesium	132.8 ₁	Ru	Ruthenium	101.7
Cu	Kupfer	63.57	S	Schwefel	32.07
Dy	Dysprosium	162.5	Sb	Antimon	121.7 ₆
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 ₀
Ga	Gallium	69.72	Sr	Strontium	87.6 ₃
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 ₂
Hf	Hafnium	178.6	Ti	Titan	47.90
Hg	Quecksilber	200.6 ₁	Tl	Thallium	204.3 ₈
Ho	Holmium	163.5	Tu	Thulium	169.4
In	Indium	114.8	U	Uran	238.1 ₈
Ir	Iridium	193.1	V	Vanadium	51.0
J	Jod	126.92	W	Wolfram	184.0
K	Kalium	39.10 ₄	X	Xenon	130.2
Kr	Krypton	82.9	Y	Yttrium	88.9 ₃
La	Lanthan	138.9 ₀	Yb	Ytterbium	173.5
Li	Lithium	6.94	Zn	Zink	65.38
Mg	Magnesium	24.32	Zr	Zirkonium	91.2 ₆

Auf Grund der in der Berichtsperiode veröffentlichten Atomgewichts-Bestimmungen sind einige Änderungen in der Tabelle notwendig, und zwar wird für Argon statt 39.88 der richtigere Wert 39.94 eingesetzt und ebenso für Titan statt 48.1 der Wert 47.90 und für Yttrium statt der provisorischen Zahl 89.0 der jetzt experimentell ermittelte wahrscheinlichere Wert 88.93.

Die Tabelle für 1928 weist gegenüber der vorjährigen auch insofern eine Veränderung auf, als bei einigen Atomgewichtszahlen, die mehr oder minder direkt auf die mit einer Unsicherheit von $\frac{1}{10000}$ behaftete Silberbasis $\text{Ag} = 107.880$ bezogen werden, auch die zweite Dezimale als Subindex angegeben wird, nachdem durch die neuen, im vorliegenden Bericht besprochenen Untersuchungen über das Atomgewicht des Silbers der in der Tabelle aufgeführte Silberwert sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat.

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. Höning Schmid (Vors.), R. J. Meyer.

I. Nach physiko-chemischen Methoden bestimmte Atomgewichte.

A. Untersuchungen von allgemeiner Bedeutung.

Sauerstoff.

„Über die Genauigkeitsgrenze bei den physiko-chemischen Atomgewichts-Bestimmungen“ spricht eine Abhandlung von Moles¹⁾, und zwar insbesondere über Dichte und Kompressibilitäts-Korrektur des Sauerstoffs und das daraus sich ableitende normale Molvolum.

Der Verfasser gibt nochmals eine Zusammenstellung aller bisherigen Messungen des Litergewichts, in der von ihm durchgeführten Neuberechnung²⁾. Ihnen fügt er, ohne solche Berechnungen, den Wert von Baxter und Starkweather³⁾ an, und noch einen neueren der gleichen Autoren⁴⁾, für welche die zur Durchführung der Berechnung nötigen Daten in den Abhandlungen nicht angegeben sind. Das Gesamtmittel der Messungen ist:

$$L_0 = 1.42892 \pm 0.00002 \text{ (Schwere-Beschleunigung } 980.616),$$

wobei die größte Abweichung zwischen den Einzelwerten $\Delta_1 = 2.8 \times 10^{-4}$, der mittlere Fehler der Einzelwerte $\Delta_2 = 5.8 \times 10^{-5}$ und der des allgemeinen Mittelwertes $\Delta_3 = 1.4 \times 10^{-5}$ beträgt (Einzelwerte bedeutet natürlich: Endwerte jedes einzelnen Beobachters).

Diese Fehlergrenzen des Gesamtmittels, 1:70000, sind daher wesentlich kleiner als die von 1:10000, die man diesen Bestimmungen bisher allgemein zuerkannte. Es blieb aber natürlich dieser großen Genauigkeit des Liter-

¹⁾ E. Moles, Ztschr. anorgan. Chem. **167**, 40 [1927].

²⁾ vergl. III. Bericht, B. **56**, S. V (A) [1923].

³⁾ vergl. VI. Bericht, B. **59**, S. II (A) [1926].

⁴⁾ siehe S. 3.

gewichts gegenüber noch die merklich geringere der Abweichung von den Gasgesetzen⁵⁾, so daß die erstere nicht voll zur Geltung gelangte. Moles erörtert nun die für $1 + \lambda$ beim Sauerstoff in Betracht kommenden Untersuchungen nochmals, und zwar zunächst die mit dem Volumeter ausgeführten, bei denen von derselben Gasprobe die Drucke bei verschiedenen Volumina bestimmt wurden. Unter ihnen scheidet er einige ältere aus, bei denen nicht bei 0° oder bei denen oberhalb einer Atmosphäre gearbeitet wurde, ferner zwei weitere, die eine, weil sie unreines Gas benutzte, und eine andere, weil sie „aus verschiedenen Gründen weniger Vertrauen verdient“, und kommt dann zu einem Mittelwert von $1 + \lambda = 1.00091 \pm 0.00006$.

Nach der indirekten Methode — Gewicht des Liters bei verschiedenen Drucken — haben nur Baxter und Starkweather⁶⁾ Bestimmungen ausgeführt; diese liefern $1 + \lambda = 1.00091 \pm 0.00034^7)$, identisch mit dem obigen. Die Genauigkeit ist daher hier 1:30000, etwas weniger gut als für das Litergewicht bei einer Atmosphäre, aber auch noch merklich besser als 1:10000.

Das normale Molarmolum berechnet Moles nun so, daß er immer die Messungen von L_0 und $1 + \lambda$ der gleichen Autoren kombiniert. Das ergibt:

	L_0		$1 + \lambda$	$R = \frac{1 + \lambda}{L_0} \cdot 32$
Gray	1.42891	Gray und Burt	1.00097	22.4162
Moles und Batuecas	1.42890	Guye und Batuecas	1.00085	22.4139
Baxter und Stark- weather	<u>1.42897⁸⁾</u>	Baxter und Stark- weather	<u>1.00091</u>	<u>22.4143</u>
Mittel	1.42892	Mittel	1.00091	22.4148

Diesem $R = 22.4148$ schreibt Moles die Genauigkeit von 1:32000 zu, oder eine Fehlergrenze von 0.0007, entsprechend der des minder gut bestimmten $1 + \lambda$.

Aber es ist doch einigermaßen zweifelhaft, ob die Fehlergrenzen wirklich so eng sind. Die Bestimmungen von L_0 sind genauer, und sie sind sehr zahlreich; auch die, denen man die Benutzung aller im Laufe der Entwicklung dieser Meßtechnik gemachten Erfahrungen zuschreiben kann. Die Unsicherheit liegt also in $1 + \lambda$. Hier sind es aber nur die in der obigen Tabelle genannten drei Meßreihen, welche als Unterlagen dienen, nachdem alle übrigen verworfen sind aus Gründen, denen man, wenn auch gelegentlich mehr gefühlsmäßig, zustimmen kann. Die geben die obige Zahl und ihre Fehlergrenzen, wenn man eben für diese auch bei einer so geringen Zahl unabhängiger Messungen den „mittleren Fehler“ benutzt. Aber dies ist doch erst gegenüber einer großen Zahl von Messungen streng berechtigt, und so ist eine Vermehrung der letzteren auch heute noch durchaus erwünscht. Es ist nicht zu erwarten, daß sie eine merklich andere Zahl ergeben wird, aber unmöglich ist es immerhin nicht.

⁵⁾ VI. Bericht, B. 59, S. III (A) [1926].

⁶⁾ siehe S. 2.

⁷⁾ Die Autoren geben 1.00092. Obige Zahl ist das Ergebnis einer Durchrechnung von Moles.

⁸⁾ Im Original steht verdruckt 1.42892. Mit dem Wert 1.42897 wird das Mittel richtig 1.42893.

Nun ist aber in der Berichtsperiode auch eine Untersuchung erschienen, die bisher kaum gekannte Schwierigkeiten für die Herstellung reinen Sauerstoffs aufgefunden hat. Stock und Ritter⁹⁾ haben, wie schon im vorigen Bericht erwähnt, eine Präzisions-Schwebewage konstruiert, die sie jetzt für einige Messungsreihen verwendet haben. Diese Wage ist im wesentlichen gebaut wie die von Taylor¹⁰⁾. An ihr sind einige naheliegende Verbesserungen angebracht. Arbeiten bei 0° und ähnliches, aber dann auch zwei wesentliche: sie trägt auf dem Balken einen winzigen permanenten Stabmagneten. Indem diesem außerhalb des Gefäßes ein etwas größerer genähert wird, kann die Einstellung der Wage in meßbarer Weise beeinflußt werden, es kann daher bei jedem Gas und jedem Gasdruck gemessen werden. Zudem ist diese Wage eingeschaltet in die „Stocksche Vakuum-Apparatur“, welche erlaubt, die in ihr befindlichen Gase in der verschiedensten Weise zu kondensieren und zu verdampfen. Dieses Gerät sollte zur Messung einiger Gasdichten verwendet werden¹¹⁾ aber es stellte sich zunächst heraus, daß die Dichte des als Vergleichsgas gedachten Sauerstoffs recht erheblichen Schwankungen unterliegt. Als deren Grund fand sich bei Sauerstoff, der aus Kaliumpermanganat entwickelt war, Stickstoff und Wasser, bei solchem, der durch Elektrolyse von Bariumhydroxyd-Lösung erzeugt war, Wasser und Wasserstoff. Natürlich waren zur Entfernung dieser Verunreinigungen die bekannten Mittel in sorgfältiger Weise angewandt worden. Aber die Leichtigkeit, mit welcher die Vakuum-Apparatur durch Fraktionieren die Verunreinigungen anzureichern erlaubt, gestattete, sie auch in solchen Proben nachzuweisen (durch Veränderung der Dichte), in denen man sie nicht vermuten zu sollen glaubte.

Es lassen sich natürlich noch Reinigungsmethoden denken, die hier noch nicht benutzt wurden und die andererseits bei den „klassischen“ Atomgewichts-Bestimmungen mit Hilfe von Gasdichten schon verwendet werden z. B. das Fraktionieren der Gase unter Perlen des Verdampfens durch die Flüssigkeit, so daß man in dieser Arbeit wohl nur einen Hinweis auf die Schwierigkeiten in der Herstellung reiner Gase zu sehen braucht und keine Kritik an der Reinheit der bei den „klassischen“ Bestimmungen benutzten¹²⁾.

Die Autoren empfehlen dann im Verfolg ihrer Arbeit Äthylen als Bezugsgas, das leicht rein gewonnen werden kann und für die Vakuum-Apparatur wegen seines höheren Siedepunktes handlicher ist.

Die oben erwähnten neuen Messungen am Sauerstoff von Baxter und Starkweather¹³⁾ sind in der gleichen Weise ausgeführt worden wie früher¹⁴⁾, nur mit den für die Helium-Untersuchung¹⁵⁾ gebrauchten Kolben von zwei Litern Inhalt. Die erhaltenen Mittelwerte sind, für Seehöhe und eine Schwere von 980.616 berechnet:

760 mm	570 mm	380 mm	190 mm
1.42896	1.07149	0.71415	0.35690,

⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **119**, 33 (1926) VII. Bericht, B. **60**, 5 (1927)

¹⁰⁾ II. Bericht, B. **55**, S. XV (A) (1922)

¹¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **124**, 204 (1926).

¹²⁾ siehe z. B. die sehr sorgfältige Reinigung des nach sehr verschiedenen Methoden gewonnenen Sauerstoffs bei Moles und Gonzalez Journ. Chim. Phys. **19**, 310 (1921).

¹³⁾ Proceed. National Acad. Sciences **12**, 699 (1926).

¹⁴⁾ *ibid.* **10**, 479 (1914).

¹⁵⁾ *ibid.* **12**, 20 (1926).

woraus sich ein $1 + \lambda$ von $1.00092^{16)}$ ergibt. Aus diesem Wert wird im Verein mit dem Mittelwert für L_0 von dieser und der vorigen Untersuchung, $L_0 = 1.42897$, ein normales Molvolumen von 22.4144 berechnet.

Es ist im Gegensatz zu der eben referierten Untersuchung von Stock und Ritter bemerkenswert, daß der elektrolytisch gewonnene Sauerstoff, aus 12 einzelnen Darstellungen herrührend, bei den späteren Messungsreihen als flüssiger Vorrat aufbewahrt, von dem — fraktionierend — die einzelnen Füllungen vorgenommen wurden, gar keine Schwankungen aufweist, die auf Verunreinigungen hindeuten: die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Darstellungen, wie zwischen den einem Vorrat entnommenen Proben, ist nicht erkennbar schlechter als die zwischen zwei gleichzeitig gefüllten Ballonen, und diese ist von verblüffender Genauigkeit.

Von Arbeiten allgemeinen Inhalts ist noch ein zusammenfassender Bericht von Moles zu nennen: „Zehn Jahre Untersuchungen an Gasen“¹⁷⁾, eine Schilderung dieser Untersuchungen, die naturgemäß im wesentlichen einen Rückblick darstellt. Nur zweierlei wäre aus ihr hervorzuheben: 1) Eine Zusammenstellung aller Sauerstoff-Messungen nach Art der oben S. 3 gegebenen, doch noch ohne die Messungen von Baxter und Starkweather, ergibt für R das Generalmittel: 22.4143 , dem eine Genauigkeit von $1/45000$ zugeschrieben wird, trotzdem der größte Wert 22.4162 und der kleinste 22.4123 ist. 2) Es wird eine große Zahl Dichte-Bestimmungen an Luft mitgeteilt, alte und neue, die ganz erhebliche Schwankungen aufweisen. Diese zeigen gewisse Regelmäßigkeiten in ihrer Abhängigkeit vom Barometerstand. Auch die Dichte des atmosphärischen Stickstoffs bietet ähnliche Schwankungen¹⁸⁾. Endlich schwankt auch der Sauerstoff-Gehalt parallel der Dichte der Luft, kurz, aus allem folgt, daß die Luft durchaus ungeeignet ist als Bezugssubstanz.

Zum gleichen Ergebnis kommen Stock und Ritter¹⁹⁾ mit ihrer Schwebewage.

Aus der Atomgewichts-Forschung ist die Luft ja schon längst völlig ausgeschlossen in dieser Eigenschaft. Sie sollte auch aus dem Unterricht („Dampfdichte“) verschwinden.

Stickstoff.

Zu den Gegenständen von allgemeiner Bedeutung gehört neben dem fundamentalen Atomgewicht des Sauerstoffs das des Stickstoffs; führt doch über diesen der Weg vom Sauerstoff zum Silber, das die Grundlage für die meisten Atomgewichts-Bestimmungen bildet.

Für den Stickstoff sind nun in der Berichtsperiode zwei gründliche Messungen ausgeführt worden, eine von Moles und Clavera²⁰⁾ und eine von Baxter und Starkweather²¹⁾. Beide Arbeiten enthalten Messungen sowohl des Litergewichts bei Atmosphärendruck wie solche der Kompressibilitäts-Korrektur und damit alle Daten zur Bestimmung des Atomgewichts.

¹⁶⁾ Moles hat, s. o., aus ihnen 1.00091 berechnet.

¹⁷⁾ Gazz. chim. Ital. **56**, 915 [1926].

¹⁸⁾ Wahrscheinlich vom Argon-Gehalt herrührend: Moles, Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **24**, 560 [1926].

¹⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. **39**, 1463 [1926].

²⁰⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **167**, 49 [1927].

²¹⁾ Proceed. National Acad. Sciences **12**, 703 [1926].

Die amerikanischen Forscher benutzen Stickstoff, der durch Zersetzung von Ammoniumnitrit in vier Operationen oder durch Oxydation von Ammoniak mit heißem Kupferoxyd in einer Operation hergestellt war und im einen wie im anderen Falle einer äußerst gründlichen Reinigung durch chemische Agenzien und durch mehrfache fraktionierte Destillation (mit Durchperlen des Dampfes durch die Flüssigkeit) unterworfen war. Gefüllt wurden wie beim Helium²²⁾ je zwei etwa zwei Liter fassende Ballone, wie überhaupt die dort benutzte Anordnung unverändert übertragen wurde. Wiederholte Entnahmen von demselben Vorrat verflüssigten Gases gaben ebensowenig erkennbare Unterschiede wie die verschiedenen Proben der gleichen oder der Übergang zur anderen Herstellungsweise.

Die erhaltenen Mittelwerte von je zweimal sieben bis neun Einzelmessungen sind — Schwere bei 45° und Seehöhe 980,616 —:

1 Atm.	$\frac{2}{3}$ Atm.	$\frac{1}{3}$ Atm.
1.25036	0.83348	0.41667

Die Berechnung des $1 + \lambda$ hieraus stößt auf Schwierigkeiten; die Veränderung von I , ist nämlich nicht linear gegen p ; die Produkte pv sind vielmehr:

1.00000	1.00011	1.00028
---------	---------	---------

Eine lineare Extrapolation, welche beiden Differenzen gleichen Wert beilegt, führt zu 1.00039, eine mit 2 Gliedern mit p und p^2 , welche beiden Werten gerechter wird, zu 1.00051. Da bei höheren Drucken die Änderung von pv mit p nicht mehr linear verläuft, so halten die Verfasser die letzte Art der Extrapolation für ebenso berechtigt wie die erste und mitteln die beiden Ergebnisse zu:

$$1 + \lambda = 1.00045$$

in Übereinstimmung mit anderweit gemessenen Werten.

Mit dem Litergewicht 1.25036 für eine Atmosphäre liefern die beiden $1 + \lambda$ -Werte für das Atomgewicht:

$$1.00039: N = 14.007; 1.00051: N = 14.005$$

Der Mittelwert ist 14.006. Die Verfasser bevorzugen 14.007, einen Wert, der immer noch um 0.001 kleiner ist als der gegenwärtig geltende 14.008.

Die Versuche von Moles und Clavera sind natürlich auch in der wohl-bekanntesten Art mit allen denkbaren Kautelen ausgeführt worden. Es wurden vier Verfahren zur Gewinnung des Gases benutzt: Zersetzung von Ammoniumnitrit, Reduktion von Stickoxyd durch heißes Eisen, Oxydation von Harnstoff durch Hypobromit und dasselbe durch Nitrit.

Die Mittelwerte für L_0 bei Atmosphärendruck sind:

Methode	Zahl der Messungen	L_0	Kolben	Zahl der Messungen	L_0
1	16	1.25052	3	22	1.25048
2	8	1.25050	B	14	1.25051
3	5	1.25047	N ₃	3	1.25041
4	10	1.25048			
		Mittel: 1.25049			Mittel: 1.25047

Das Gesamtmittel ist 1.25049, mit einer größten Abweichung der Einzelergebnisse von 4.0×10^{-4} , mit einem mittleren Fehler desselben von 1.36×10^{-4} ,

²²⁾ VII. Bericht, B. 60, 5 [1927].

mit einem solchen des Mittelwertes von 0.27×10^{-4} und einem wahrscheinlichen Fehler des letzteren von 0.17×10^{-4} .

Der $1 + \lambda$ -Wert wurde — durch Batuecas — im Volumeter mit dem Stickstoff der vierten Darstellung bestimmt; 5 Reihen mit Drucken zwischen 200 und 760 mm lieferten die Werte 1.00059, 1.00025, 1.00076, 1.00021, 1.00050, im Mittel 1.00046 ± 0.00010 .

Die Daten $L_0 = 1.25049$ und $1 + \lambda = 1.00046$ geben mit dem oben gewonnenen $R = 22.4148$ für das Atomgewicht des Stickstoffs

$$N = 14.0082,$$

das der Verfasser als auf 3:100000, d. h. auf ± 0.0004 sichergestellt bezeichnet.

Hiermit stimmen nun, wie Moles im Verfolg der oben besprochenen allgemeinen Abhandlung ausführt, die sonst ausgeführten Bestimmungen überein. Das Litergewicht bei 0^0 und einer Atmosphäre ist nach:

Lord Rayleigh	(17 Messungen)	1.25071
Leduc	(? „)	1.25032
Gray	(2 „)	1.25052
Moles und Clavera Volumeter (6 „)		1.25042
„	(39 „)	1.25049
Baxter und Starkweather....	(18 „)	1.25036
	Mittel:	<u>1.25048 ± 0.00006</u>

Moles läßt die beiden ersten als unsicher fort und erhält:

$$L_0 = 1.25046 \pm 0.000045.$$

Wenn man nun für die Ermittlung von $1 + \lambda$ nur die Werte berücksichtigt, die bei 0^0 gemessen sind, so erhält man:

Chappuis	(3 Reihen)	1.00043 ± 0.000047
Batuecas und Maverick. (17 Messungen)		1.00044 ± 0.00006
Maverick	(14 „)	1.00042 ± 0.00003
Batuecas	(5 „)	<u>1.00046 ± 0.00010</u>
	Mittel:	<u>1.000437 ± 0.000014</u>

Aus Baxters und Starkweathers Messungen berechnet Moles mit linearer Extrapolation — die parabolische scheint ihm durchaus unstatthaft und die Mittelbildung zwischen beiden noch mehr — 1.000375 ± 0.00004 (die Autoren selbst geben 1.00039), und wenn dieser Wert mit zur Mittelbildung verwendet wird, so wird das allgemeine Mittel 1.000424 ± 1.000014 .

Den endgültigen Wert für das Atomgewicht des Stickstoffs leitet Moles nun in folgender Weise aus „den neuen genauesten Messungen“ ab:

	L_0		$1 + \lambda$	Atomgewicht
Moles und Clavera	1.25049	Batuecas	1.00046	14.0082
Baxter und Starkweather	1.25036	Baxter und Starkweather	1.000375	14.0080
Allgemeines Mittel ..	<u>1.25046</u>	Allgemeines Mittel ..	<u>1.000437</u>	<u>14.0082</u>

„Die Übereinstimmung ist vorzüglich. Da die Hilfswerte mit einer Genauigkeit von 1:30000 bekannt sind, so ist auch diese Genauigkeit dem Atomgewicht zuzuschreiben“.

In der Zusammenfassung der Arbeit erscheint sogar: $N = 14.0082 \pm 0.0002$, also eine Genauigkeit von 1:70000, ohne daß eine Begründung gegeben wird.

Man wird in dieser hohen Einschätzung der Genauigkeit dem Autor nicht folgen können. Schließlich sind die beiden Untersuchungen, über die hier berichtet wurde, die von Moles und Clavera und die von Baxter und Starkweather, doch beide mit aller heute möglichen Sorgfalt ausgeführt worden, und ihre Ergebnisse stimmen, was die Litergewichte anlangt, doch nur innerhalb 1:10000 überein. Berechnet man, wie eben, jede mit ihrem eigenen $1 + \lambda$, wobei der für die amerikanische Arbeit verwendete niedrige Wert noch recht erheblichen Bedenken unterworfen ist, so resultiert aus beiden ein in jenen ungeheuer engen Grenzen übereinstimmender Wert für das Atomgewicht. Das stimmt dann wieder überein mit dem, der sich aus dem allgemeinen Mittel für L_0 und $1 + \lambda$ berechnet, und so scheint alles vortrefflich gesichert. Aber warum der amerikanische L_0 -Wert so erheblich abweicht, und warum der $1 + \lambda$ -Wert so unsicher ist, das sind doch Fragen, welche die große Genauigkeit des Gesamtergebnisses zweifelhaft erscheinen lassen. So wahrscheinlich daher die 8 in 14.008 ist — zumal auch infolge der Übereinstimmung mit den Hönigschmidtschen Werten für Silber usw. —, so ist es doch erwünscht, daß die Gründe der sicherlich sehr geringen, aber gegenüber den heute erreichbaren Fehlergrenzen doch noch zu großen Abweichung der amerikanischen Messungen recht bald aufgeklärt werden.

Astons Massen-Spektrograph.

Zu den Gegenständen von allgemeiner Bedeutung im Gebiet der physikochemischen Atomgewichts-Bestimmungen tritt nun in der Berichtsperiode ein ganz neuer: Astons²³⁾ Massen-Spektrograph ist so vervollkommen worden, daß er die Gewichte der einzelnen Atome mit einer Genauigkeit zu vergleichen erlaubt, welche die der bisherigen Atomgewichts-Bestimmungen erreicht. Er liefert daher für Elemente einheitlicher Atomart konkurrenzfähige Atomgewichts-Bestimmungen in unserem Sinne. Hierauf wird im dritten Abschnitt des Berichts S. 28 näher eingegangen. Hier sei nur erwähnt, daß auch auf Grund der hier gemachten Beobachtungen das Verhältnis $O:N = 16.000:14.008$ ist.

B. Einzeluntersuchungen.

Helium.

Vom Helium war im vorigen Bericht über eine Untersuchung von Baxter und Starkweather berichtet worden, nach der dieses Gas überhaupt keiner Kompressibilitäts-Korrektur bedarf. Hr. Henning, Physikal.-techn. Reichsanstalt, Berlin, weist uns nun darauf hin, daß die Beobachtung im Widerspruch steht mit älteren Beobachtungen von Holborn und Schultze (1915), Kammerlingh Onnes (1908) und anderen, wonach Helium ein $1 + \lambda$ von 0.9995 besitzt. Rechnet man hiernit, mit L_0 (1 Atm.) = 0.17847 nach Baxter und Starkweather und mit dem Normal-Molvolumen 22.4148, so ergibt sich $He = 4.00226$. Dazu mag bemerkt werden, daß Aston durch Vergleich von He mit C^{3+} und von C^{2+} mit O^{2+} für He den Wert 4.00216 erhalten hat.

Argon.

Die vorhandenen Atomgewichts-Bestimmungen des Argons werden von Moles²⁴⁾ einer Diskussion unterworfen. Die mit der nötigen Sorgfalt aus-

²³⁾ Proceed. Roy. Soc. A **115**, 487 [1927].

²⁴⁾ B. **60**, 134 [1927].

geführten Bestimmungen des Litergewichts sind zum Teil an gereinigtem, zum Teil an Roh-Argon ausgeführt worden. Eine jetzt vorgenommene genaue Analyse des letzteren von Moureu und Lepape²⁵⁾ erlaubt nun, für die letzteren mit großer Sicherheit die Korrektur wegen des Gehalts an den übrigen Edelgasen vorzunehmen. So erhält der Verfasser folgende Daten für das Litergewicht bei 0⁰ und 1 Atm.:

Lord Rayleigh (1896), Roh-Argon1.7810 korr.	1.7834	Mittel:
	1.7809	1.7833	
	1.7804 ²⁶⁾	1.7828	1.7832
Schultze (1915), Rein-Argon	1.78379	
		1.78376	
		1.78371	1.78375
Holst und Hamburger (1916), Rein-Argon		1.7834	1.7834
Leduc (1918), Rein-Argon	1.7825	1.7825
Mittel	1.7833	1.7832

Die schwächere Berücksichtigung des Wertes von Leduc, welche die Mittelung aller Einzelzahlen darstellt, scheint dem Verfasser mit Rücksicht auf einige Mängel von dessen Arbeit angemessen; er rechnet daher mit 1.7833 ± 0.0001 .

Für die Abweichung von den Gasgesetzen gibt es vier direkte Beobachtungen, die zu $1 + \lambda = 1.00091$ führen, während die Berechnung aus den kritischen Größen den Wert 1.00089 ergibt. Der Verfasser rechnet mit dem Mittel 1.0009, das mit der Kompressibilitäts-Korrektur des Sauerstoffs identisch ist, so daß das Molekular- und Atomgewicht des Argons sich direkt aus den Litergewichten ergibt zu:

$$Ar = 32 \times 1.7833 / 1.4289 = 39.937 \text{ oder rund } 39.94.$$

Die Zahl ist etwas höher als die der internationalen Tabellen, 39.91, merklich höher als die der unsrigen, 39.88. Wir stimmen mit dem Verfasser darin überein, daß dieser letzte Wert nach obigem zu niedrig ist, ebenso wie damit, daß eine Revision des Litergewichts erwünscht ist, um die zweite Dezimale sicher zu stellen. Es wird daher in die Tabelle der Wert

$$Ar = 39.94$$

eingesetzt.

Leicht kondensierbare Gase.

Über leicht kondensierbare Gase sind zwei Arbeiten erschienen, nämlich über Chlormethyl von Batuecas²⁷⁾, über Ammoniak von Moles²⁸⁾. Die erstere bringt neue Messungen des Litergewichts bei Atmosphärendruck und derselben Größe bei $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ Atm. Die letzteren hatten den Zweck, aufzuklären, warum in der früheren Arbeit des Verfassers die Beobachtungen am Volumeter für die Veränderung von $p v$ mit p nicht eine gerade Linie, sondern eine stark gekrümmte Kurve gegeben hatten, deren Nichtverwendung für die Extrapolation auf p_0 in unserem sechsten Bericht als unstatthaft bezeichnet worden war.

²⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **183**, 171 [1926].

²⁶⁾ Das Mittel aller irgend in Betracht kommenden Bestimmungen am Roh-Argon ist ebenfalls wie das dieser Werte 1.7808.

²⁷⁾ Anales Soc. Espagnola Fisica Quim. **24**, 528 [1926].

²⁸⁾ Anales Soc. Espagnola Fisica Quim. **24**, 717 [1926].

Diese neuen Beobachtungen geben nun für die Veränderung des Litergewichts mit dem Druck eine durchaus gerade Linie; das mit ihrer Hilfe für p_0 extrapolierte Litergewicht ergibt für das Molekulargewicht von CH_3Cl 50.489 und mit $3\text{H} = 3.023$, $1\text{C} = 12.000$ für das Atomgewicht des Chlors $\text{Cl} = 35.465$, von dem wahrscheinlichsten Wert 35.457 nur um 2:10000 abweichend.

Warum diese neuen Messungen des Litergewichts eine geradlinige, die früheren mit dem Volumeter eine parabolische Beziehung zwischen p und v ergeben, das schreibt der Verfasser einmal der Adsorption zu und andererseits der Tatsache, daß der Meniscus des Quecksilbers im Schenkel, der mit dem Gas gefüllt ist, immer merklich höher sei als in dem im Vakuum. Daß diese Erscheinungen stören müssen, ist offensichtlich. Warum aber die Störung in einem Fall so stark ist, im anderen gleich Null, das vermögen wir nicht einzusehen. Wenn also tatsächlich die Veränderlichkeit von p eine lineare ist, so muß die parabolische durch irgendeinen noch nicht erkannten Versuchsfehler vorgetäuscht worden sein, oder umgekehrt.

Der Verfasser schließt seine Abhandlung mit einer Erwiderung auf die Kritik unseres sechsten Berichtes. Was dazu zu sagen wäre, steht schon im vorigen, siebenten, Bericht als Entgegnung auf Darlegungen von Moles.

Die Abhandlung von Moles stellt die Tatsache fest, daß die vorhandenen Messungen am Ammoniak zu Atomgewichten des Stickstoffs führen, die erheblich zu klein sind. Eine Neuberechnung derselben nach den beim Sauerstoff, Stickstoff usw. durchgeführten Grundsätzen zeigt, daß die Messungen der einzelnen Verfasser vielfach in sich viel weniger gut übereinstimmen, als aus den Originalarbeiten zu entnehmen ist. Die so erhaltenen Litergewichts-Mittelwerte sind:

Leduc	0.7719
Guye und Pintza	0.7710
Perman und Davies	0.77141
Scheuer	0.77093

Für $1 + \lambda$ finden sich die Werte 1.01536 (Jaquerod und Scheuer) und 1.01532 (Maverick). Von $N = 14.008$ aus ist damit ein Litergewicht des Ammoniaks bei 1 Atm. von 0.7715 zu erwarten. Es sind Versuche begonnen, welche diese Schlüsse bestätigen sollen.

Dies ist, etwas verkürzt, die Inhaltsangabe, welche Moles seiner Abhandlung vorausschickt. Sie steht, ob absichtlich oder nicht, sei dahingestellt, auf dem sicherlich allein richtigen Standpunkt: daß die Messungen an leicht kondensierbaren Gasen nur das Ziel haben können, festzustellen, inwieweit die Versuchs-Ergebnisse mit dem Grenzmolekulargewicht übereinstimmen, das sich aus den nach einwandfreien Verfahren ermittelten Atomgewichten ergibt, und die Ursache für etwaige Differenzen aufzuklären, nicht aber diese Messungen selbst zur Bestimmung von Atomgewichten zu verwerten.

So gehören diese Untersuchungen an den leicht kompressiblen Gasen eigentlich nicht in unsere Atomgewichts-Berichte. Man wird eine Ausnahme machen, wenn das Gas noch mäßig kompressibel ist, und wenn für das zu bestimmende Atomgewicht geeignetere Gase nicht zur Verfügung stehen. In diesem Sinne waren die sorglichen Messungen der Genfer Schule am Bromwasserstoff angebracht, und selbst Schwefelwasserstoff oder Chlor mögen geeignete Objekte sein, weil hier die günstigeren Verbindungen fehlen oder

sehr selten sind. Wo aber genug Verbindungen vorhanden sind, die sich annähernd wie ideale Gase verhalten, haben die Messungen an leicht kondensierbaren Gasen nur insofern Wert für die Atomgewichts-Forschung, als sie an schwierigeren Objekten die Methodik prüfen und vielleicht verbessern. Und nur insofern sollen sie in Zukunft noch in unseren Berichten besprochen werden.

II. Nach chemischen Verfahren bestimmte Atomgewichte.

Fundamentale Atomgewichte: Silber, Chlor und Kalium.

Über einige fundamentale Atomgewichte liegen Untersuchungen des Münchner Atomgewichts-Laboratoriums vor, die hier zusammenhängend besprochen werden sollen.

Das so wichtige Atomgewicht des Silbers weist seit 17 Jahren eine Unsicherheit von $\frac{1}{10000}$ auf, ohne daß in der Zwischenzeit ernstliche Bemühungen zu ihrer Beseitigung gemacht worden wären. Es sind vor allem zwei Werte, welche die gleiche Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen dürfen, und die sich durch eine Einheit in der zweiten Dezimale unterscheiden. Der derzeit gültige moderne Wert, der der Berechnung der meisten unserer Atomgewichte zugrunde liegt, beruht hauptsächlich auf der von Richards und Forbes ausgeführten Silbernitrat-Synthese, welche $Ag = 107.880$ für $N = 14.008$ ergab. Der zweite, von Richards als wahrscheinlicher angesehene Wert $Ag = 107.872$ ergibt sich aus den von Richards und Willard ausgeführten Bestimmungen der Verhältnisse $LiClO_4:LiCl:Ag$.

Eine Entscheidung dieser brennendsten Frage der Atomgewichts-Forschung wird von dem genannten Laboratorium durch eine Reihe systematischer Untersuchungen angestrebt, von welchen die bereits abgeschlossen vorliegenden im Folgenden referiert werden sollen.

Silber.

Hönigschmid, Zintl und Thilo²⁹⁾ bestimmten neuerdings das Verhältnis $Ag:AgNO_3$, indem sie, im Gegensatz zu Richards und Forbes, statt der Synthese den Weg der leichter und zuverlässiger auszuführenden Analyse wählten. Reinstes geschmolzenes Silbernitrat wurde gewogen, dann im Wasserstoff zu Metall reduziert und dieses wieder gewogen. Zur Vermeidung von Wägefehlern, welche durch Adsorption von Luft an den zu wägenden Substanzen, namentlich dem nicht geschmolzenen Silber, bewirkt werden könnten, wurden die Wägungen auch in evakuierten Wägegäslern vorgenommen, nach einer Technik, die gleichzeitig in demselben Laboratorium von Zintl und Goubeau³⁰⁾ ausgearbeitet wurde.

Das Schmelzen des Silbernitrats und seine Reduktion durch elektrolytischen Wasserstoff wurde in dem Einfüllapparat von Richards und Parker vorgenommen, und zwar wurde dieser mit einer elektromotorisch betriebenen Vorrichtung versehen, die es ermöglichte, den ganzen Apparat gleichmäßig zu rotieren, um während des Erstarrens der Schmelze diese gleichmäßig an der Innenwand des als Reduktionsgefäß dienenden Quarzröhrchens zu verteilen und so ein Zerspringen des letzteren durch das während der Erstarrung sich kontrahierende Salz zu vermeiden. Das reduzierte Silber

²⁹⁾ Hönigschmid, Zintl und Thilo, Ztschr. anorgan. Chem. **163**, 65 [1927].

³⁰⁾ Zintl und Goubeau, Ztschr. anorgan. Chem. **163**, 105 [1927].

konnte ohne Gewichtsänderung im Wasserstoff bis auf 800° erhitzt werden. Sowohl das geschmolzene Nitrat als auch das Silbermetall ließ sich ohne Schwierigkeit zur Gewichtskonstanz bringen. Das geschmolzene Nitrat wurde mit völlig negativem Resultat auf Nitrit und Ammoniumsalz geprüft. Von einer Prüfung auf Spuren von Wasser wurde Abstand genommen, da hierzu keine saubere und zuverlässige Methode zur Verfügung stand, und Versuche zeigten, daß auch bei mehrstündigem Rotieren des geschmolzenen Salzes bei einer über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur keine Gewichtsverminderung bewirkt wird, die doch im Falle eines auch sehr kleinen Wasser-Gehaltes zu erwarten wäre.

Alle Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt und, wenn nicht mit evakuierten Wägegäsern gearbeitet wurde, für das Vakuum korrigiert.

Es wurden zwei Serien von Analysen ausgeführt. Bei der ersten Serie wurden die Substanzen in Luft gewogen und die Gewichte für das Vakuum korrigiert. Bei den Analysen der zweiten Serie wurden die Wägungen sowohl in luftgefüllten wie auch in evakuierten Wägegäsern vorgenommen.

I. Serie. In Luft gewogen und für das Vakuum korrigiert.

Nr.	AgNO ₃	Ag	AgNO ₃ : Ag	At.-Gew. von Ag
1	10.33791	6.56464	1.57479	107.880
2	12.33106	7.83023	1.57480	107.877
3	10.07649	6.39864	1.57479	107.880
4	10.73593	6.81733	1.57480	107.877
5	12.97718	8.24067	1.57477	107.883
6	11.98142	7.60828	1.57479	107.880
7	11.32714	7.19276	1.57480	107.878
8	9.71370	6.16829	1.57478	107.881
9	12.46620	7.91609	1.57479	107.879
10	<u>11.95961</u>	<u>7.59441</u>	<u>1.57479</u>	<u>107.879</u>
	113.90664	72.33134	1.57479	107.879 ± 0.0014

II. Serie. a) In Luft gewogen und für das Vakuum korrigiert.

11	11.38824	7.23156	1.57480	107.878
12	17.18614	10.91325	1.57480	107.878
13	12.48205	7.92620	1.57478	107.881
14	<u>13.96264</u>	<u>8.86633</u>	<u>1.57479</u>	<u>107.879</u>
	55.01907	34.93734	1.57479	107.879 ± 0.001

b) Im Vakuum gewogen.

11 a)	11.38833	7.23158	1.57481	107.877
12 a)	17.18609	10.91327	1.57479	107.880
13 a)	12.48212	7.92624	1.57478	107.880
14 a)	<u>13.96267</u>	<u>8.86635</u>	<u>1.57479</u>	<u>107.879</u>
	55.01921	34.93744	1.57479	107.879 ± 0.001

Aus der Gesamtzahl der ausgeführten Analysen ergibt sich für das gesuchte Verhältnis AgNO₃:Ag der Wert 1.57479 und das Atomgewicht des Silbers, bezogen auf N = 14.008, zu Ag = 107.879. Diese Werte stehen in vollkommenster Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Richards und Forbes, welche finden, daß 100 g Ag 157.479 g AgNO₃ liefern, woraus

sie für N 14.008 das Atomgewicht des Silbers zu Ag 107.879 berechnen. Es führten demnach sowohl die Synthese wie auch die Analyse des Silbernitrats zu dem genau gleichen Ergebnis, obwohl zwischen den beiden Untersuchungen zwanzig Jahre liegen und sie nach ganz verschiedenen Methoden ausgeführt wurden. Dadurch erhält der derzeit gültige, auf O 16.000 bezogene Atomgewichtswert des Silbers Ag 107.88 eine wesentliche Stütze.

Chlor.

Die bis vor kurzem vorhandene Differenz zwischen den nach chemisch-gravimetrischen und den nach physikalisch-chemischen Methoden bestimmten Atomgewichten von Brom und Chlor hatte Hönigschmid veranlaßt, mit seinen Mitarbeitern die Verhältnisse Br:Ag und Cl:Ag durch vollkommene Synthesen von Brom- und Chlorsilber neuerlich genau festzulegen. Während über die von ihm gemeinsam mit Zintl³¹⁾ ausgeführte vollkommene Bromsilber-Synthese schon vor drei Jahren berichtet wurde, ist im Laufe der Berichtsperiode eine Mitteilung von Hönigschmid und S. Bedr Chan³²⁾ über die inzwischen zum Abschluß gebrachte vollkommene Chlorsilber-Synthese erschienen. Bei der Ausführung dieser Synthese wurden ähnlich, wie im Falle des AgBr, die beiden Komponenten gewogen, quantitativ miteinander vereinigt und das Reaktionsprodukt gleichfalls gewogen. Damit wurde zum ersten Mal eine vollkommene Synthese des AgCl ausgeführt, da man sich bisher auch bei direkten Bestimmungen des Verhältnisses von Ag:Cl damit begnügt hatte, eine gewogene Menge Silber mit überschüssigen Chlorwasserstoff in AgCl zu verwandeln und dieses zu wägen.

Reines Chlor wurde durch Oxydation von reiner Salzsäure mit gereinigtem Permanganat dargestellt, durch Destillation über Phosphorperoxyd und über gebranntem Kalk getrocknet und von HCl befreit und schließlich einer fraktionierten Destillation im Hochvakuum unterworfen, wobei ein großer Vorlauf verworfen und nur die reinste Mittelfraktion auf mehrere Glaskugeln verteilt wurde. In den zugeschmolzenen, luftleeren Glaskugeln wurde das Chlor zur Wägung gebracht. Die Reduktion des elementaren Chlors zum Ion erfolgte durch eine ammoniakalische Lösung von Ammoniumarsenit, unter der die gewogenen, mit Chlor gefüllten Kugeln zerbrochen wurden. Die Scherben der Glaskugel wurden quantitativ im Platin Neubauer-Tiegel gesammelt und gewogen. Aus der Differenz der Gewichte der gefüllten Kugel und der Scherben ergab sich das Gewicht des verwendeten Chlors. Zwecks Umrechnung auf den luftleeren Raum wurde auch der Auftrieb der gefüllten Kugeln unter Wasser bestimmt.

Die dem angewandten Chlor äquivalente Menge Silber wurde berechnet, genau ausgewogen und in Salpetersäure gelöst. Mit dieser Lösung wurde das Chlor-Ion quantitativ gefällt und mit Hilfe des Nephelometers der genaue Äquivalenzpunkt (für beide Ionen) ermittelt. Schließlich wurde auch das gebildete Chlorsilber in üblicher Weise zur Wägung gebracht und ein eventueller Feuchtigkeits-Gehalt desselben durch Schmelzen und nochmalige Wägung bestimmt. In dieser Weise konnten die beiden Verhältnisse Cl:Ag und Cl:AgCl direkt gemessen werden.

Die Synthese ließ sich so vollkommen quantitativ durchführen, daß die Menge des gebildeten Chlorsilbers innerhalb engster Fehlergrenzen gleich

³¹⁾ Hönigschmid und Zintl, A. **433**, 201 [1923], B. **57**, S. XXVI (A) [1924].

³²⁾ Hönigschmid und Sadler Bedr Chan, Ztschr. anorgan. Chem. **163**, 315 [1927].

der Summe der beiden Komponenten gefunden wurde, ein Beweis für die Reinheit der angewandten Materialien und für die Präzision der Methode.

Alle verwendeten Reagenzien waren nach den zuverlässigsten Standardmethoden gereinigt.

Die definitiven Synthesen gaben die folgenden Resultate:

Definitive Analysen-Serie.

Verhältnis Cl: Ag.

Nr.	Cl im Vak.	Ag im Vak.	Cl: Ag	At.-Gew. von Cl
1	2.85458	8.68543	0.328663	35.456
2	2.25569	6.86312	0.328668	35.457
3	2.38732	7.26367	0.328666	35.457
4	2.46049	7.48635	0.328664	35.457
5	3.35955	10.22139	0.328678	35.458
6	2.96007	9.00620	0.328671	25.457
7	2.21357	6.73502	0.328666	35.457
8	3.04333	9.25949	0.328671	35.457
9	2.17711	6.62409	0.328666	35.457
	23.71171	72.14476	0.328668	35.457

Verhältnis Cl: AgCl.

Nr.	Cl im Vak.	AgCl im Vak.	Cl: AgCl	At.-Gew. von Cl
1 a)	2.85458	11.54006	0.247363	35.456
2 a)	2.25569	9.11885	0.247366	35.457
4 a)	2.46049	9.94697	0.247361	35.456
5 a)	3.35955	13.58097	0.247372	35.458
6 a)	2.96007	11.96628	0.247368	35.457
7 a)	2.21357	8.94856	0.247366	35.457
8 a)	3.04333	12.30283	0.247368	35.457
9 a)	2.17711	8.80126	0.247363	35.456
	21.32439	86.20578	0.247366	35.457

Diese Bestimmungen ergeben für das Verhältnis Cl: Ag den Wert 0.328668, der identisch ist mit dem von Richards und Wells durch eine unvollkommene Chlorsilber-Synthese bestimmten, den sie zu 0.32867 angeben, und für das Verhältnis Cl:AgCl den Wert 0.247366. Aus beiden berechnet sich für $Ag = 107.880$ das Atomgewicht des Chlors zu $Cl = 35.457$.

In der folgenden Tabelle sind zum Vergleich die berechneten Summen der angewandten Mengen der beiden Komponenten Cl und Ag und die tatsächlich gefundenen Gewichtsmengen AgCl einander gegenübergestellt. Diese Zusammenstellung gibt ein Maß für die erreichte Genauigkeit. Im Mittel beträgt die Abweichung der gefundenen von den berechneten Mengen 0.035 mg für 10 g AgCl.

Nr.	Cl im Vak.	Ag im Vak.	Cl + Ag	AgCl im Vak.	Differenz
1	2.85458	8.68543	11.54001	11.54006	+ 0.00005
2	2.25569	6.86312	9.11881	9.11885	+ 0.00004
4	2.46049	7.48635	9.94684	9.94697	+ 0.00013
5	3.35955	10.22139	13.58094	13.58097	+ 0.00003
6	2.96007	9.00620	11.96627	11.96628	+ 0.00001
7	2.21357	6.73502	8.94859	8.94856	- 0.00003
8	3.04333	9.25949	12.30282	12.30283	+ 0.00001
9	2.17711	6.62409	8.80120	8.80126	+ 0.00006
	21.32439	64.88109	86.20548	86.20578	+ 0.00030

Hönigschmid und Birckenbach³³⁾ berichten im Rahmen der oben besprochenen Mitteilung über eine unvollständige Chlorsilber-Synthese, die in der Weise ausgeführt wurde, daß eine gewogene Menge Silber nach dem Auflösen in Salpetersäure mit überschüssiger Salzsäure gefällt und das gebildete Chlorsilber gewogen wurde.

Es wurden verschiedene Proben von Salzsäure verwendet, nämlich 1) reinste Salzsäure des Handels, die durch wiederholtes Aufkochen mit kleinen Mengen Permanganat und nachfolgende Destillation gereinigt war, 2) aus gereinigtem Chlornatrium durch Zusatz von konz. Schwefelsäure gewonnene und destillierte Salzsäure, 3) und 4) aus weitgehend fraktioniertem Tetrachlorkohlenstoff durch thermische Zersetzung desselben mit Kalk dargestellte Salzsäure. Die fraktionierte Destillation des Tetrachlorkohlenstoffs war von H. Grimm zwecks einer Trennung der Chlor-Isotopen ausgeführt worden, und für die Gewinnung des Analysen-Materials dienten die extremen Kopf- und Endfraktionen.

Die Fällung, Filtration und Wägung des Chlorsilbers erfolgte nach den üblichen Atomgewichts-Methoden. Die vollständige Abscheidung des AgCl wurde mit Hilfe eines Überschusses von Salzsäure erreicht und die im Waschwasser gelöste Menge AgCl bei jedem einzelnen Versuch im Abdampfrückstand nephelometrisch genau ermittelt. In dieser Weise wurde direkt das Verhältnis Ag:AgCl bestimmt, aus welchem sich wiederum indirekt die Relation Cl:Ag berechnen läßt.

Die ausgeführten 16 Synthesen gaben die folgenden Resultate:

Nr.	HCl-Probe	Verhältnis Ag : AgCl.		AgCl : Ag	At.-Gew. von Cl
		Ag im Vak.	AgCl im Vak.		
1	I.	4.29967	5.71283	1.32867	35.457
2	„	4.29980	5.71285	1.32863	35.453
3	„	4.29979	5.71309	1.32869	35.459
4	„	4.29969	5.71291	1.32868	35.458
		17.19895	22.85168	1.32867	35.457
5	2.	5.46510	7.26138	1.32868	35.458
6	„	4.29656	5.70869	1.32867	35.456
7	„	5.60428	7.44636	1.32869	35.459
8	„	7.05748	9.37695	1.32866	35.455
		22.42342	29.79338	1.32867	35.457
9	3.	4.66452	6.19769	1.32869	35.459
10	„	4.70792	6.25510	1.32863	35.453
11	„	5.24426	6.96804	1.32870	35.460
12	„	4.95507	6.58374	1.32869	35.459
13	„	4.77530	6.34466	1.32864	35.454
14	„	6.58505	8.74935	1.32867	35.457
		30.80162	41.09858	1.32867	35.457
15	4.	5.56529	7.39451	1.32868	35.458
16	„	5.07732	6.74608	1.32867	35.457
		10.64261	14.14059	1.32867	35.457

Es ergeben demnach die vier Salzsäure-Proben in vollkommener Übereinstimmung für Ag = 107.880 das Atomgewicht des Chlors zu Cl = 35.457. Daraus folgt, daß durch die weitgetriebene fraktionierte Destillation des Tetrachlorkohlenstoffs keine Verschiebung des Isotopen-Verhältnisses im Chlor erzielt wurde. Der hier für das Verhältnis Cl:Ag berechnete Wert 0.32867 stimmt vollkommen mit dem Ergebnis der vorgehend besprochenen

³³⁾ Hönigschmid und Birckenbach, Ztschr. anorgan. Chem. **163**, 336 [1927].

vollkommenen Synthese überein und desgleichen das gefundene Atomgewicht des Chlors $\text{Cl} = 35.457$, welches durch diese beiden Untersuchungen wesentlich gestützt erscheint.

Kalium.

Hönigschmid und Goubeau³⁴⁾ führten eine Analyse des Kaliumchlorids aus durch Bestimmung der Verhältnisse $\text{KCl}:\text{Ag}:\text{AgCl}$. Es wurden fünf verschiedene Proben von KCl untersucht: 1. KCl aus Kaliummetall, das von v. Hevesy der idealen Destillation zwecks Trennung der Kaliumisotopen unterworfen worden war. Es lagen zwei Fraktionen vor, die bei der Analyse die gleichen Atomgewichts-Werte ergaben, 2. KCl , das aus reinstem Kaliumnitrat dargestellt wurde, 3. KCl aus gereinigtem KClO_3 gewonnen, 4. KCl , aus K -Metall, das gleichfalls von v. Hevesy in einem zweiten Versuch einer langwierigen idealen Destillation unterworfen worden war, 5. KCl , das von Zintl und Goubeau bei der quantitativen Umwandlung von KNO_3 im HCl -Strom erhalten worden war. Die vier ersten KCl -Proben wurden durch wiederholte Ausfällung der konz. Lösungen mit HCl -Gas besonders gereinigt, abgesehen von der vorgehenden Reinigung der verwendeten Ausgangsmaterialien.

Das reine KCl wurde in Platinschiffchen in reinem Stickstoff geschmolzen, in üblicher Weise gewogen und in reinstem Wasser gelöst. In der Lösung wurden nach den Methoden von Richards und seiner Schule die beiden Verhältnisse $\text{KCl}:\text{Ag}:\text{AgCl}$ mit Hilfe des Nephelometers ermittelt.

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

Verhältnis $\text{KCl}:\text{Ag}$.					
Nr.	Präp.	KCl im Vak.	Ag im Vak.	$\text{KCl}:\text{Ag}$	At.-Gew. von K
1	Ia)	3.36688	4.87134	0.691161	39.105
2	"	3.92490	5.67896	0.691130	39.102
3	"	5.14146	7.43908	0.691142	39.103
		<u>12.43324</u>	<u>17.98938</u>	<u>0.691143</u>	<u>39.103</u>
4	Ib)	3.50173	5.06648	0.691156	39.105
5	"	3.80806	5.50967	0.691159	39.105
6	"	4.33410	6.27062	0.691176	39.107
		<u>11.64389</u>	<u>16.84677</u>	<u>0.691164</u>	<u>39.106</u>
7	II	4.35574	6.30199	0.691169	39.106
8	"	2.39852	3.47045	0.691127	39.102
9	"	7.15608	10.35431	0.691121	39.102
		<u>13.91034</u>	<u>20.12675</u>	<u>0.691137</u>	<u>39.103</u>
11	III	4.56305	6.60205	0.691157	39.105
12	"	5.60793	8.11400	0.691142	39.103
13	"	4.92368	7.12366	0.691173	39.107
14	"	5.92880	8.57837	0.691134	39.103
		<u>21.02346</u>	<u>30.41808</u>	<u>0.691150</u>	<u>39.105</u>
15	IV	3.90883	5.65532	0.691173	39.107
16	"	4.35246	6.29745	0.691146	39.104
17	"	5.26221	7.61367	0.691153	39.105
		<u>13.52350</u>	<u>19.56644</u>	<u>0.691158</u>	<u>39.105</u>
18	V	6.61240	9.56717	0.691155	39.105
19	"	9.43007	13.64420	0.691141	39.104
20	"	9.61736	13.91507	0.691147	39.104
		<u>25.65983</u>	<u>37.12644</u>	<u>0.691147</u>	<u>39.104</u>

³⁴⁾ Hönigschmid und Goubeau, Ztschr. anorgan. Chem. **163**, 93 [1927].

Verhältnis KCl : AgCl.					
Nr.	Präp.	KCl im Vak.	AgCl im Vak.	KCl : AgCl	At.-Gew. von K
7 a)	II	4.35574	8.37351	0.520181	39.104
8 a)	„	2.39852	4.61113	0.520159	39.101
9 a)	„	7.15608	13.75729	0.520166	39.102
10	„	5.66374	10.89195	0.520177	39.104
		19.57608	37.63388	0.520172	39.103
11 a)	III	4.56305	8.77205	0.520181	39.104
12 a)	„	5.60793	10.78097	0.520169	39.103
13 a)	„	4.92368	9.46480	0.520210	39.108
14 a)	„	5.92880	11.39758	0.520181	39.104
		21.02346	40.41540	0.520184	39.105
15 a)	IV	3.90883	7.51410	0.520199	39.107
16 a)	„	4.35246	8.36735	0.520172	39.103
17 a)	„	5.26221	10.11599	0.520187	39.105
		13.52350	25.99744	0.520186	39.105

Die Analysen ergeben demnach für die fünf verschiedenen Proben von Kaliumchlorid die folgenden Atomgewichts-Werte für Kalium:

Präp. Ia)	K = 39.103
„ Ib)	„ = 39.106
„ II	„ = 39.103
„ III	„ = 39.105
„ IV	„ = 39.105
„ V	„ = 39.104
Mittel:		K = 39.104

Die untersuchten Proben führen demnach zu praktisch identischen Werten. Ob die etwas größere Differenz von 0.003 Einheiten in den Werten für die Präparate Ia und Ib, welche extreme Fraktionen der idealen Destillation des Kaliummetalls darstellen, reell oder nur durch Versuchsfehler bedingt ist, konnte durch die relativ kleine Anzahl der Analysen nicht entschieden werden. Wenn bei dieser Destillation tatsächlich eine partielle Trennung der Kalium-Isotopen erzielt wurde, dann sollten die Atomgewichte der leichtest und der schwerst flüchtigen Fraktion, nämlich 39.103 und 39.106, die Grenzwerte darstellen, innerhalb welcher das richtige Atomgewicht des Kaliums liegen muß.

Die ausgeführten Analysen ergeben im Mittel für die gesuchten Verhältnisse die folgenden Werte:

$$\text{KCl:Ag} = 0.691147 \text{ und } \text{KCl:AgCl} = 0.520186.$$

Demgegenüber stehen die von Richards und Stähler ermittelten Verhältnis-Zahlen:

$$\text{KCl:Ag} = 0.691073 \text{ und } \text{KCl:AgCl} = 0.520115.$$

Aus den neuen Verhältnis-Zahlen berechnet sich das Atomgewicht des Kaliums zu $\mathbf{K = 39.104 \pm 0.0014}$, während die Bestimmungen von Richards und Stähler, auf welchen der derzeit gültige Wert basiert, hierfür $\mathbf{K = 39.095}$ ergeben.

Obwohl, wie weiter unten näher ausgeführt wird, nur der neue Wert für das Verhältnis $\text{KCl:Ag} = 0.691147$ mit anderen fundamentalen Verhältnissen einwandfrei verträglich ist, nicht aber der alte Wert von Richards

und Stähler, und obwohl somit jener eine größere Wahrscheinlichkeit für sich in Anspruch nehmen darf, wird doch eine Kontrolle durch die von den Autoren angekündigte Analyse des Kaliumbromids abzuwarten sein, bevor eine Entscheidung zwischen den vorliegenden beiden Werten getroffen werden kann^{34a)}.

Silber, Kalium und Chlor.

Zintl und Goubeau³⁵⁾ bestimmten das Verhältnis $\text{KNO}_3:\text{KCl}$, aus dem sich durch Kombination mit den beiden bekannten Verhältnissen $\text{KCl}:\text{Ag}$ und $\text{AgCl}:\text{Ag}$ die Atomgewichte von Silber, Kalium und Chlor berechnen, wenn lediglich $N = 14.008$ als Basis angenommen wird.

Das Prinzip der Bestimmungsmethode besteht darin, daß reinstes KNO_3 , das zwecks vollständiger Entwässerung geschmolzen worden war, in gepulvertem Zustande zur Gewichtskonstanz gebracht und nach der Wägung durch Erhitzen im HCl -Strom in Chlorid umgewandelt und dieses gleichfalls gewogen wird. Zur Vermeidung der durch Luft-Adsorption an den pulverförmigen Wägekörpern KNO_3 und KCl bewirkten Wägefehler wurden die Wägungen dieser Substanzen in evakuierten Wägegläsern vorgenommen. Die Technik dieser Vakuum Wägungen wurde von Zintl und Goubeau in einer gleichzeitig erschienenen besonderen Mitteilung ausführlich beschrieben.

Das verwendete Kaliumnitrat wurde zwecks Reinigung im ganzen zehnmal umkrystallisiert, nämlich fünfmal in Porzellan- und fünfmal in Platin-Gefäßen unter Benutzung der Platin-Zentrifuge zur Trennung der Krystalle von der Mutterlauge. Zwecks vollständiger Entwässerung wurde das über Ätzkali im Vakuum getrocknete Salz bei einer ganz wenig über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur geschmolzen, wobei keinerlei Zersetzung erfolgte, wie durch Prüfung des Schmelzproduktes auf einen eventuellen Nitrit-Gehalt festgestellt werden konnte. Die colorimetrische Nitrit-Bestimmung mit dem Grießschen Reagens ergab 0.01 mg Nitrit pro 1 g KNO_3 , was einer Gewichts-differenz von 0.002 mg entspricht.

Die Umwandlung des in ein Quarzschiffchen eingefüllten Nitrats wurde in dem üblichen Einfüllapparat von Richards und Parker durch Erhitzen in einem trocknen HCl -Strom vorgenommen. Die Temperatur wurde dabei vorsichtig in Stufen von 150 – 450° gesteigert, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, daß während des Umwandlungsprozesses das Nitrat nicht zum Schmelzen kam. Gewichtskonstanz ließ sich sicher und leicht erzielen. Durch Prüfung mit einem empfindlichen Salpetersäure-Reagens konnte das Fehlen jeder Spur Nitrat in dem zur Gewichtskonstanz gebrachten Chlorid erwiesen werden.

^{34a)} Während der Drucklegung dieses Berichtes wurden die Analysen des KBr fertiggestellt. Zehn Bestimmungen des Verhältnisses $\text{KBr}:\text{Ag}$, ausgeführt mit zwei verschiedenen KBr -Proben, ergaben das At.-Gew $K = 39.1044$, wobei die Einzelwerte zwischen den Grenzen 39.102 und 39.107 liegen. Neun Bestimmungen des Verhältnisses $\text{KBr}:\text{AgBr}$ gaben $K = 39.1046$ mit den Grenzwerten 39.101 und 39.108 . Als Gesamtmittel folgt für das At.-Gew. des K der Wert $K = 39.104$, der identisch ist mit dem bei der Analyse des KCl erhaltenen. Es wird deshalb in die Tabelle der Wert $K = 39.104$ aufgenommen.

Hönigschmid.

³⁵⁾ Zintl und Goubeau Ztschr anorgan. Chem. **163**, 302 [1927].

Eine Reihe von Bestimmungen wurde durch Wägung der Substanzen in Luft ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß bei der Wägung der pulverförmigen Wägekörper KNO_3 und KCl niemals strenge Gewichtskonstanz erzielt wird, daß vielmehr das Gewicht dieser Salze unregelmäßige Schwankungen zeigt, die offenbar durch wechselnde Adsorption von Luft an der Oberfläche der Pulver bedingt sind. Deshalb weisen auch die aus diesen Analysen ermittelten Atomgewichts-Werte große Schwankungen auf, so daß nur die durch Vakuum-Wägungen, bei welchen rasch und zuverlässig eine Konstanz zu erzielen war, ermittelten Werte brauchbar sind.

Die Vakuum-Wägungen wurden mit gleichbehandelten, d. h. evakuierten Gegengewichten ausgeführt, wobei das Originalwägegglas und sein Gegengewicht sich gleichzeitig auf der Wage befanden.

Verhältnis KNO_3 : KCl .			
Vakuum-Gewichte.			
Nr.	KNO_3	KCl	KNO_3 : KCl
1	6.88476	5.07678	1.356127
2	7.70331	5.68051	1.356099
3	8.14250	6.00438	1.356093
4	8.96711	6.61239	1.356109
5	7.81340	5.76163	1.356109
6	12.78839	9.43007	1.356129
7	13.04224	9.61737	1.356113
			Mittel: 1.356111

Für das Verhältnis KNO_3 : KCl ergibt sich somit der Wert 1.356111 \pm 0.00001. Aus den drei Gleichungen $\text{KCl}:\text{Ag} = a$; $\text{AgCl}:\text{Ag} = b$; $\text{KNO}_3:\text{KCl} = c$ lassen sich die Atomgewichte von Silber, Kalium und Chlor berechnen. Der Wert von $b = 1.328668$ kann auf Grund der Chlorsilber-Synthesen von Richards und Wells, sowie von Hönigschmid und seinen Mitarbeitern als vollkommen gesichert angesehen werden. Für das Verhältnis a liegen zwei verschiedene Werte vor, nämlich der von Richards und Stähler zu 0.691073 und der von Hönigschmid und Goubeau zu 0.691149. Wird dieser letztere Wert für die Berechnung der Atomgewichte von Ag, K und Cl benutzt, so ergeben die obigen Bestimmungen die folgenden Zahlen:

Nr.	KNO_3 : KCl	Ag	K	Cl
1	1.356127	107.877	39.103	35.456
2	1.356099	107.880	39.105	35.457
3	1.356093	107.881	39.105	35.457
4	1.356109	107.879	39.104	35.456
5	1.356109	107.879	39.104	35.456
6	1.356129	107.877	39.103	35.456
7	1.356113	107.878	39.103	35.456
	1.356111	107.879	39.104	35.456

Die endgültigen Resultate sind demnach die folgenden:

$$\text{Ag} = 107.879 \pm 0.0011; \text{K} = 39.104 \pm 0.0007; \text{Cl} = 35.456 \pm 0.0003.$$

Man kann das Verhältnis $\text{KCl}:\text{Ag}$ in zweifacher Weise in Kombination mit anderen sicher bestimmten Verhältnissen zur Berechnung der Atomgewichte von Ag, K und Cl verwenden, und zwar:

1. aus dem Verhältnis $\text{AgNO}_3:\text{Ag}$; $\text{KCl}:\text{Ag}$; $\text{AgCl}:\text{Ag}$,
2. „ „ „ $\text{KNO}_3:\text{KCl}$; $\text{KCl}:\text{Ag}$; $\text{AgCl}:\text{Ag}$.

Nur bei Verwendung des neuen Wertes von Hönigschmid und Goubeau für KCl:Ag ergeben beide Methoden identische Werte für die drei Atomgewichte, nämlich:

$$1. \text{ Ag} = 107.879; \text{ K} = 39.104; \text{ Cl} = 35.457,$$

$$2. \text{ Ag} = 107.879; \text{ K} = 39.104; \text{ Cl} = 35.456,$$

während bei Verwendung des von Richards und Stähler für das gleiche Verhältnis gefundenen Wertes bei der gleichen Berechnungsart erhebliche Differenzen, namentlich im Atomgewicht des Silbers, auftreten:

$$1. \text{ Ag} = 107.879; \text{ K} = 39.096; \text{ Cl} = 35.457,$$

$$2. \text{ Ag} = 107.884; \text{ K} = 39.098; \text{ Cl} = 35.458.$$

Dieses Ergebnis scheint somit zugunsten des neuen Atomgewichts-Wertes für Kalium $\mathbf{K} = 39.104$ zu sprechen.

Es scheinen demnach auf Grund der Resultate der hier besprochenen Untersuchungen die folgenden Atomgewichts-Werte für Silber, Kalium und Chlor die größte Wahrscheinlichkeit für sich in Anspruch nehmen zu dürfen:

$$\mathbf{Ag} = 107.879; \mathbf{K} = 39.104; \mathbf{Cl} = 35.457.$$

Bevor sich die Kommission entschließt, eine Entscheidung bezüglich des auf Sauerstoff bezogenen Atomgewichtes des Silbers zu treffen, die es ihr ermöglichen würde, in der Tabelle die auf Silber bezogenen Atomgewichte genauer als bisher anzugeben, soll noch das Ergebnis einer weiteren, bereits angekündigten Untersuchung des Münchner Laboratoriums abgewartet werden.

Bor.

Briscoe, Robinson und Smith³⁶⁾ haben die schon im vorjährigen Bericht besprochene Schwebemethode von Robinson und Smith³⁷⁾ zur Bestimmung und Vergleichung von Dichten flüssiger Verbindungen jetzt auch zur Untersuchung von Bortrichlorid-Proben verschiedener Provenienz angewandt.

Für ihre vor zwei Jahren ausgeführten Analysen des aus verschiedenen Bormineralien hergestellten Bortrichlorids³⁸⁾ hatten sie dieses durch fraktionierte Destillation gereinigt und zur Analyse nur die Mittelfractionen verwendet. Die verbliebenen Kopf- und Endfractionen jeder Probe wurden jetzt vereinigt, durch zwei weitere Vakuum-Destillationen gereinigt, unter jedesmaliger Verwerfung einer leicht- und einer schwerflüchtigen Fraction. Von den so erhaltenen Mittelfractionen wurde die Dichte bestimmt. Aus den ermittelten Dichten und den gleichzeitig bestimmten thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurde das relative Atomgewicht des in den drei Chlorid-Proben vorliegenden Bors berechnet.

Als Ausgangsmaterial dienten die folgenden Bormineralien:

1. Colemanit von Californien,
2. Rohe Borsäure von Toscana,
3. Boracit aus Kleinasien.

Als Schwebeflüssigkeit zur Kalibrierung der Glasschwimmer diente *n*-Propylbromid. Die Dichte-Bestimmungen der drei Borchlorid-Proben

³⁶⁾ Briscoe, Robinson und Smith, Journ. chem. Soc. London **1927**, 282.

³⁷⁾ Robinson und Smith, *ibid.* **1926**, 1262.

³⁸⁾ Briscoe und Robinson, Journ. chem. Soc. London **127**, 696 [1925].

wurden in geschlossenen Gefäßen durch Bestimmung der Schwebetemperatur der geeichten Schwimmer ausgeführt. Aus den Dichten wurden die relativen Atomgewichte berechnet, wobei das durch Bestimmung des Verhältnisses $\text{BCl}_3:3\text{Ag}$ ermittelte Atomgewicht des kleinasiatischen Bors $B = 10.818$ als Standard angenommen wurde.

Die folgende Tabelle enthält neben den Dichten der einzelnen Borchlorid-Proben die daraus berechneten Atomgewichte, sowie zum Vergleich auch die Atomgewichts-Werte, welche in früheren Untersuchungen Briscoe und Robinson bzw. Briscoe, Robinson und Stephenson nach anderen Methoden für die gleichen Borproben erhalten haben.

Fundort	Dichte	At.-Gew. aus der Dichte	At.-Gew. aus $\text{BCl}_3:3\text{Ag}$	At.-Gew. aus der Dichte von B_2O_3
Californien	1.349478	10.841	10.841	10.847
Toscana	1.349273	10.823	10.823	10.825
Kleinasien	1.349213	10.818	10.818	10.818

Die hier zusammengestellten Ergebnisse der nach drei verschiedenen Methoden bestimmten Atomgewichte der drei Borproben zeigen zwar eine sehr gute Übereinstimmung, doch sind die aus den Dichte-Bestimmungen des Borchlorids abgeleiteten Werte nicht absolut vertrauenswürdig, da das verwendete Material nur ein Gemisch der unreineren Kopf- und Endfraktionen darstellt, während für die Bestimmung des Verhältnisses $\text{BCl}_3:3\text{Ag}$ die reinen Mittelfractionen verwendet wurden. Tatsächlich zeigte die weitere Untersuchung des californischen und des asiatischen Materials, daß beide Proben, und namentlich die erstere, recht unrein waren, da bei ihrer fraktionierten Destillation in den Dichten verschiedener Fraktionen erhebliche Differenzen beobachtet wurden, was natürlich auch große Schwankungen in den berechneten Atomgewichten bedingt. Die Autoren berechnen aus den Dichten dieser verschiedenen Fraktionen je drei vergleichbare Mittelwerte für das Atomgewicht der beiden Borproben und gelangen zu den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultaten:

	Californ. Bor	Asiat. Bor	Diff.
I.	10.823	10.813	0.010
II.	10.825	10.814	0.011
III.	10.830	10.817	0.013

Auf Grund dieser Zahlen glauben sie zur Annahme berechtigt zu sein, daß tatsächlich Differenzen in den Atomgewichten des californischen und asiatischen Bors vorhanden sind, wenn auch kleinere als bei der Bestimmung des Verhältnisses $\text{BCl}_3:3\text{Ag}$ gefunden wurden.

Scandium.

N. H. Smith³⁹⁾ führte eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Scandiums durch Analyse des Scandiumchlorids aus. Er wendet gegen Hönigschmids Analysen des Bromids, auf denen der derzeit gültige Atomgewichts-Wert beruht, ein, daß das analysierte Bromid immer Spuren von Oxyd enthalten habe, verursacht durch Einwirkung des Bromids auf die Quarz-Apparatur, weshalb eine Korrektur für den Oxyd-Gehalt notwendig

³⁹⁾ N. H. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1642 [1927].

war. Diese mögliche Fehlerquelle glaubt er durch Verwendung des Chlorids vermeiden zu können, das nach seinen Angaben bei niedrigerer Temperatur sublimiert als das Bromid und deshalb die Quarz-Apparatur entweder gar nicht oder nur minimal angreifen dürfte. Nach den Erfahrungen des Berichterstatters entspricht diese Angabe bezüglich der Sublimations-Temperaturen der beiden Halogenide nicht den Tatsachen, vielmehr liegt der Fall umgekehrt, weshalb er seinerzeit dem Bromid als der leichter sublimierbaren Verbindung den Vorzug gegeben hatte.

Smith wählte zur Darstellung des Chlorids eine neue Apparatur, deren sehr komplizierte Handhabung namentlich beim Einfüllen des sublimierten Chlorids in das Wäageglas sie für den gedachten Zweck wenig geeignet erscheinen läßt. Zur Darstellung des Chlorids wurde Sc_2O_3 im Tetrachlorkohlenstoff-Dampf, der von einem Stickstoff-Strom mitgeführt wurde, auf ca. 800° erhitzt und das gebildete Chlorid nochmals bei ca. 900° sublimiert. Die Einführung des Chlorids in das Wäageglas erfolgte mit Hilfe zweier Glaslöffel, deren lange Handhaben in die geräumige Apparatur mittels kurzer Gummischläuche gasdicht eingeführt waren. Das gefüllte und in trockenem Luft-Strom verschlossene Wäageglas mußte dann nochmals geöffnet werden, um sowohl den Schliff als auch den Stopfen von anhängenden Chlorid-Partikeln zu reinigen. Wie diese Operation ohne Gefährdung des stark hygroskopischen Chlorids durchgeführt werden konnte, ist aus der Beschreibung nicht ersichtlich.

Die Reinigung des Scandium-Materials erfolgte nach zwei Methoden, nämlich einerseits durch zweimalige Umwandlung in das Scandium-ammonium-fluorid, wobei die unlöslichen Fluoride von Thorium und den seltenen Erden entfernt werden (Probe I), und andererseits durch zweimalige Fällung des Scandium-ammonium-tartrats, wobei das analoge Thoriumsalz in Lösung bleiben soll (Probe II). In beiden Fällen wurde das benötigte Sc_2O_3 durch Verglühen des aus saurer Lösung gefällten Oxalats gewonnen.

Alle benutzten Reagenzien, wie auch das Silber wurden nach den üblichen Standardmethoden gereinigt. Die Analyse erfolgte durch Bestimmung der beiden Verhältnisse $\text{ScCl}_3:3\text{Ag}:3\text{AgCl}$ mit Hilfe des Nephelometers nach der Harvard-Methode. Alle Wägungen wurden durch Substitution ausgeführt und für das Vakuum korrigiert.

Verhältnis $\text{ScCl}_3:3\text{Ag}$.					
Nr.	Probe	ScCl_3	Ag	$\text{ScCl}_3:3\text{Ag}$	At.-Gew. von Sc
1	I	0.59311	1.26689	0.46815	45.142
2	I	1.13724	2.42790	0.46838	45.225
3	I	2.14857	4.58924	0.46817	45.149
4	I	1.10970	2.36945	0.46832	45.202
5	II	1.02956	2.19934	0.46811	45.132
6	II	1.50457	3.21486	0.46801	45.094
7	II	0.90557	1.93409	0.46822	45.161
8	II	1.79432	3.83257	0.46817	45.151
9	II	1.71420	3.66083	0.46826	45.174
Mittel:					45.160
,, : I					45.179
,, : II					45.142

Die Analysen ergeben somit als Mittel für das Atomgewicht des Scandiums den Wert $\text{Sc} = 45.16$, der um 0.06 Einheiten höher ist als der in der Tabelle

angeführte. Ein Grund zu einer Änderung des derzeit gültigen Wertes liegt vorläufig nicht vor.

Yttrium.

In Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Atomgewicht des Yttriums hat Hönigschmid in Gemeinschaft mit Auer v. Welsbach⁴⁰⁾ eine Reihe weiterer Analysen des Yttriunchlorids ausgeführt, zu welchen ihm das Material von W. Prandtl zur Verfügung gestellt wurde. Dieser unterwarf sein reinstes Yttrium-Präparat, das bereits von Hönigschmid und Meuwesen analysiert worden war und den Atomgewichts-Wert $Y = 88.950$ ergeben hatte, einer weiteren Reinigung durch fraktionierte Fällung mit Kaliumferrocyanid. Die konz. Nitrat-Lösung des so gereinigten Produktes ließ auch in ca. 20 cm dicker Schicht keine Andeutung einer Absorptionslinie erkennen.

Das aus diesem reinen Yttrium-Präparat dargestellte Chlorid wurde in der schon von Hönigschmid und Meuwesen⁴¹⁾ beschriebenen Weise entwässert, geschmolzen und analysiert. Für die beiden Verhältnisse $YCl_3 : 3Ag : 3AgCl$ wurden die folgenden Werte ermittelt:

Verhältnis $YCl_3 : 3 Ag$.				
Nr.	YCl_3 im Vak.	Ag im Vak.	$YCl_3 : 3 Ag$	At.-Gew. von Y
2	2.15306	3.56803	0.603431	88.924
3	2.18124	3.61466	0.603443	88.927
4	2.43852	4.04100	0.603445	88.928
5	2.61345	4.33091	0.603441	88.927
6	2.88846	4.78663	0.603443	88.927
7	2.60421	4.31565	0.603434	88.924
8	2.32309	3.84963	0.603458	88.931
9	2.38370	3.95020	0.603438	88.926
10	2.60220	4.31226	0.603442	89.927
11	2.82846	4.68724	0.603438	88.926
	<u>25.01639</u>	<u>41.45621</u>	<u>0.603441</u>	<u>88.927</u>

Verhältnis $YCl_3 : 3 AgCl$.				
Nr.	YCl_3 im Vak.	$AgCl$ im Vak.	$YCl_3 : 3 AgCl$	At.-Gew. von Y
1	2.24375	4.94021	0.454181	88.931
2 a)	2.15306	4.74088	0.454148	88.918
3 a)	2.18124	4.80278	0.454162	88.925
4 a)	2.43852	5.36920	0.454168	88.926
5 a)	2.61345	5.75442	0.454164	88.924
6 a)	2.88846	6.35993	0.454165	88.925
7 a)	2.60421	5.73423	0.444152	88.919
8 a)	2.32309	5.11499	0.454173	88.928
9 a)	2.38370	5.24859	0.454160	88.923
10 a)	2.60220	5.72964	0.454165	88.925
	<u>24.43168</u>	<u>53.79487</u>	<u>0.454164</u>	<u>88.924</u>

Als Gesamtmittel aller ausgeführten 20 Bestimmungen ergibt sich für das gesuchte Atomgewicht der Wert $Y = 88.925$. Dieser Wert ist um

⁴⁰⁾ Hönigschmid und H. Auer v. Welsbach, Ztschr. anorgan. Chem. **165**, 284 [1927].

⁴¹⁾ Hönigschmid und Meuwesen, Ztschr. anorgan. Chem. **140**, 341 [1924].

0.025 Einheiten niedriger als der seinerzeit von Hönigschmid und Meuwesen für ihr reinstes Yttrium-Präparat gefundene $Y = 88.95$. Dieses letztere Präparat enthielt jedoch noch spektroskopisch feststellbare Spuren von Erbium, wodurch sich eine Erhöhung des Atomgewichtes erklären ließe.

Da das hier verwendete Yttrium-Präparat sicherlich reiner war als das früher verwendete, so kommt dem mit Hilfe dieses Präparates ermittelten Atomgewicht

$$Y = 88.93$$

die höhere Wahrscheinlichkeit zu, und deshalb wird er in die Tabelle der praktischen Atomgewichte an Stelle des provisorischen Wertes 89.0 aufgenommen.

Dysprosium.

Eine Revision des Atomgewichtes des Dysprosiums wurde von Hönigschmid und Auer v. Welsbach⁴²⁾ durch die Analyse des $DyCl_3$ ausgeführt. Das verwendete Ausgangsmaterial stammte von Auer v. Welsbach^{42a)}, welcher die Abscheidung des Dysprosiums in seiner Abhandlung „Über die Elemente der Yttrium-Gruppe“ ausführlich beschrieben hat. Das Auer'sche Präparat, das als Sulfat vorlag, ließ im Röntgen-Spektrum neben den Dysprosium-Linien nur eine Andeutung einer dem Terbium zugehörigen Linie erkennen. Nach vorsichtiger Schätzung ergibt sich aus der Intensität dieser Linie ein Gehalt an Terbium von ca. 0.1%, wodurch das Atomgewicht des Dysprosiums um höchstens 0.003 Einheiten erhöht werden könnte.

Das Dysprosiumsulfat wurde auf dem Wege über das Hydroxyd, Nitrat, Oxalat und Oxyd in das Chlorid verwandelt und dieses zwecks weiterer Reinigung wiederholt aus konz. Lösung durch Einleiten von HCl-Gas gefällt. Das über P_2O_5 im Vakuum möglichst entwässerte Chlorid wurde durch vorsichtiges Erhitzen im Chlorwasserstoff-Strom vollständig entwässert und schließlich geschmolzen. Es gelang, dabei jegliche Hydrolyse zu vermeiden, so daß das geschmolzene Salz vollkommen klar in Wasser löslich war. Die Trocknung und das Schmelzen des Chlorids wurden in der üblichen Weise in dem Einfüllapparat von Richards und Parker vorgenommen.

In der Lösung des geschmolzenen Chlorids wurden die beiden Verhältnisse $DyCl_3:3Ag:3AgCl$ mit Hilfe des Nephelometers ermittelt. Alle Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt und für das Vakuum korrigiert.

Verhältnis $DyCl_3:3Ag$.

Nr.	$DyCl_3$ im Vak.	Ag im Vak.	$DyCl_3:3Ag$	At.-Gew. von Dy
1	2.49132	2.99933	0.830625	162.453
2	2.77037	3.33519	0.830648	162.460
3	2.42773	2.92275	0.830632	162.455
4	2.76304	3.32629	0.830667	162.466
5	2.75327	3.31454	0.830664	162.465
6	2.95998	3.56349	0.830641	162.458
7	3.23623	3.89607	0.830640	162.457
	19.40194	23.35766	0.830645	162.459

⁴²⁾ Hönigschmid und H. Auer v. Welsbach, Ztschr. anorgan. Chem. **165**, 289 [1927].

^{42a)} Sitzungsber. Wien. Akad. **115**, IIb [1907].

Nr.	Verhältnis DyCl ₃ : 3 AgCl.			DyCl ₃ : 3 AgCl At.-Gew. von Dy
	DyCl ₃ im Vak.	AgCl im Vak.	DyCl ₃ : 3 AgCl	
1 a)	2.49132	3.98506	0.625165	162.457
3 a)	2.42773	3.88325	0.625180	162.403
4 a)	2.46304	4.41978	0.625153	162.452
5 a)	2.75327	4.40393	0.625185	162.465
6 a)	2.95998	4.73475	0.625161	162.455
7 a)	3.23623	5.17653	0.625174	162.460
	16.3315	26.60330	0.625170	162.459

Die ausgeführten 13 Bestimmungen ergeben für das Atomgewicht des Dysprosiums den Wert $Dy = 162.459 \pm 0.004$, der mit dem Wert von Urbain und Dementitroux⁴³⁾ $Dy = 162.547$ und dem von Kremers, Hopkins und Engle⁴⁴⁾ $Dy = 162.52$ nahe übereinstimmt, wenn er auch etwas niedriger ist als beide. Eine Änderung des Tabellenwertes $Dy = 162.5$ ist nicht notwendig. Eine Entscheidung zwischen den drei vorliegenden Werten wird erst erforderlich werden, wenn das Atomgewicht des Dysprosiums nach erfolgter Sicherstellung des Silber-Atomgewichtes in der Tabelle mit zwei Dezimalen angegeben wird.

Titan.

In Fortsetzung seiner mit Fertig⁴⁵⁾ begonnenen Untersuchung über die Reinigung und die Analyse von Titan-tetrachlorid, die zu dem Atomgewicht $Ti = 47.9$ führte, hat Baxter gemeinsam mit Butler⁴⁶⁾ eine Reihe weiterer Fraktionen des Tetrachlorids mit dem gleichen Resultat untersucht.

Die Reinigung und die fraktionierte Destillation des $TiCl_4$ unter Verwendung der Hempelschen Fraktionier-Kolonnen wurde schon in der ersten Mitteilung ausführlich beschrieben. Es wird jetzt ein Schema der Fraktionierung angegeben, in welchem die analysierten Proben bezeichnet sind. Sie umfassen Proben verschiedener Flüchtigkeit, die aber, wie die gefundenen Atomgewichte zeigen, identisch waren.

Die von Baxter und Fertig angewandte Analysen-Methode wurde in einigen Punkten verfeinert. So wurden die Glasscherben der das Chlorid enthaltenden Kugel nicht mehr, wie früher, auf einem Papierfilter, sondern in einem Platin-Neubauer-Tiegel gesammelt und vor der Wägung 15 Stdn. bei 250° getrocknet. Anhängendes Titanhydroxyd wurde durch wiederholtes Auswaschen mit je 500 ccm heißer 6-n. Salpetersäure entfernt. Um zu vermeiden, daß bei zu hoher Konzentration der Lösung durch Verdampfung Verluste an Halogenwasserstoff eintreten, wurde zur Lösung des Chlorids ein großes Volumen 1- bis 2-n. Salpetersäure angewandt und vor der Filtration der Glasscherben die Lösung bis ca. 0.16- bis 1-n. HNO_3 verdünnt. Unter diesen Umständen traten keine Halogen-Verluste ein, wie eigens angestellte Versuche zeigten. Die ursprünglich durch ausgeschiedene Titansäure verursachte Trübung verschwand vollkommen im Laufe von 48 Stdn.

Die Bestimmung des Verhältnisses $TiCl_4 : 4Ag$ erfolgte in üblicher Weise unter Benutzung des Nephelometers. Der endliche Säure-Gehalt der Analysen-

⁴³⁾ Urbain und Dementitroux, *Compt. rend. Acad. Sciences* **143**, 598 [1906].

⁴⁴⁾ Kremers, Hopkins und Engle, *Journ. Amer. chem. Soc.* **40**, 598 [1918].

⁴⁵⁾ Baxter und Fertig, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 1228 [1923]; **B. 57**, S. XXIV (A) [1924].

⁴⁶⁾ Baxter und Butler *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 3117 [1926].

Lösung variierte beträchtlich von 0.1-n. bis 1-n. ohne wesentlichen Einfluß auf das Endresultat, außer in den Analysen 6 bis 9, bei denen der Säure-Gehalt während der Fällung nur 0.1-n. entsprach und die überstehende Lösung kolloid gelöstes Titanhydroxyd enthielt, weshalb der Endpunkt schwer zu fassen war. Daher auch hier die etwas höheren Analysen-Werte.

Bei 5 Analysen wurde nach der Beendigung der Titration auch das gefällte AgCl zwecks Bestimmung des Verhältnisses $TiCl_4:4AgCl$ gewogen. Die so ermittelten Werte liegen zwischen den Grenzen 47.799 und 47.896. Die Erniedrigung gegenüber den Titrations-Resultaten ist verursacht durch das vom Chlorsilber okkludierte Titanhydroxyd, das im Silberchlorid spektroskopisch in beträchtlicher Menge nachgewiesen werden konnte.

Verhältnis $TiCl_4:4Ag$.

Vorläufige Serie.

Nr.	Fraktion	$TiCl_4$	Ag	$TiCl_4:4Ag$	At.-Gew. von Ti
1	2	4.65029	10.57700	0.439660	47.890
2	24	4.84172	11.01281	0.439644	47.883
3	22	4.56353	10.37794	0.439734	47.922
4	20	5.96411	13.56460	0.439682	47.900
5	19	5.52182	12.55878	0.439678	47.898
6	5	4.36899	9.93570	0.439726	47.919
7	7	4.81128	10.94135	0.439734	47.922
8	8	4.22304	9.60393	0.439720	47.916
9	9	4.94516	11.24595	0.439728	47.919
				0.439701	47.908

Endserie.

10	10	4.29334	9.76432	0.439697	47.906
11	12	5.25291	11.94723	0.439676	47.897
12	14	5.64352	12.83589	0.439667	47.893
13	16	5.02562	11.43011	0.439683	47.900
14	18	3.66098	8.32645	0.439680	47.899
15	11	4.22599	9.61148	0.439682	47.900
16	13	4.86075	11.05516	0.439682	47.900
17	15	4.86836	11.07274	0.439671	47.895
				0.439680	47.900

Mittel aller Bestimmungen: 0.439691 47.903

Die Autoren geben der zweiten Analysenserie als der zuverlässigeren den Vorzug. Als Mittel ergibt sich demnach für Cl 35.457 das Atomgewicht des Titans zu

Ti 47.90.

Dieser Wert wird an Stelle des bisher gültigen in die Tabelle der praktischen Atomgewichte aufgenommen.

Antimon.

Vor 4 Jahren fand Muzaffar⁴⁷⁾ für Antimon von verschiedenen Fundorten Atomgewichts-Werte, welche zwischen den Grenzen 121.444 und 122.374 lagen. Eine Überprüfung dieses wenig wahrscheinlichen Befundes unternahm K. Ramakrishnaiyer Krishnaswami⁴⁸⁾, indem er das Atom-

⁴⁷⁾ Muzaffar, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2009 [1923].

⁴⁸⁾ K. Ramakrishnaiyer Krishnaswami, Journ. chem. Soc. London **1927**, 2534.

gewicht von fünf verschiedenen Antimon-Proben bestimmte, welche aus den folgenden Ausgangsmaterialien gewonnen waren: 1. Kahlbaums reinstes Antimon, 2. Antimonit vom Mysore Staat (Indien), 3. Cervantit vom gleichen Fundort, 4. Antimonit vom Amherst District in Burma, 5. Antimonit von den Südl. Shan-Staaten.

Die Bestimmung wurde durch Analyse des SbBr_3 nach den von Willard und Mc Alpine⁴⁹⁾, sowie von Hönigschmid, Zintl und Linhard⁵⁰⁾ gegebenen Vorschriften ausgeführt, wobei das Verhältnis von $\text{SbBr}_3:3\text{AgBr}$ ermittelt wurde. Die Reinigung der verwendeten Reagenzien und des Antimons, sowie die Darstellung des Bromids erfolgte gleichfalls nach den von den genannten Autoren ausgearbeiteten Methoden.

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

Verhältnis $\text{SbBr}_3 : 3 \text{AgBr}$.				
Nr.	SbBr_3	AgBr	$\text{SbBr}_3 : 3 \text{AgBr}$	At.-Gew. von Sb
Antimontrioxyd von Kahlbaum.				
1	4.44079	6.92064	0.641664	121.753
2	3.15437	4.91639	0.641603	121.719
3	3.64246	5.67747	0.641566	121.701
4	3.97152	6.18954	0.641650	121.746
5	3.47255	5.41185	0.641654	121.750
6	3.80868	5.93549	0.641679	121.762
7	3.44766	5.37296	0.641669	121.756
8	4.12164	6.42335	0.641665	121.754
			Mittel:	121.754
Antimonit von Mysore.				
9	4.29146	6.68901	0.641569	121.700
10	4.03746	6.29236	0.641645	121.743
11	3.85444	6.00720	0.641637	121.738
12	4.25750	6.63517	0.641656	121.749
13	4.16876	6.49684	0.641659	121.751
14	3.40170	5.30160	0.641636	121.738
			Mittel:	121.744
Cervantit von Mysore.				
15	3.35625	5.23081	0.641631	121.735
16	3.98107	6.20437	0.641659	121.751
17	3.82381	5.95934	0.641650	121.746
			Mittel:	121.744
Antimonit von Amherst.				
18	4.61169	7.18715	0.641657	121.750
19	4.61851	7.19785	0.641651	121.746
20	4.11282	6.40990	0.641635	121.737
21	3.50233	5.45818	0.641666	121.755
22	3.98801	6.21524	0.641650	121.745
			Mittel:	121.747
Antimonit von den Südl. Shan-Staaten.				
23	3.74847	5.84185	0.641658	121.750
24	4.94145	7.70114	0.641652	121.747
25	3.82442	5.96012	0.641668	121.756
			Mittel:	121.751

⁴⁹⁾ Willard und Mc Alpine, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 797 [1921]; Weatherill, *ibid.* **46**, 2437 [1924].

⁵⁰⁾ Hönigschmid, Zintl und Linhard, Ztschr. anorgan. Chem. **136**, 257 [1924].

Bei den Analysen 7 und 8 wurde auch das Verhältnis $\text{SbBr}_3:3\text{Ag}$ mit Hilfe des Nephelometers bestimmt und die Werte 121.751 und 121.735 erhalten. Nähere Details dieser zwei Bestimmungen werden nicht angegeben.

Die Ergebnisse der ausgeführten Analysen zeigen sehr nahe Übereinstimmung der für die verschiedenen Antimon-Proben gefundenen Atomgewichte, so daß Muzaffars Befund noch unwahrscheinlicher erscheinen muß, als es bisher schon der Fall war.

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

Schon im vorjährigen Bericht (S. 18) wurde darauf hingewiesen, daß es Aston gelungen ist, einen Massen-Spektrographen zu bauen, dessen spektrales Auflösungsvermögen das Fünffache der früheren Leistung ergibt. Die Genauigkeit der Massen-Bestimmung wurde dadurch auf 1:10000 erhöht; es wird so möglich, die Abweichungen der Einzel-Atomgewichte von der Ganzzahligkeit viel genauer als bisher zu bestimmen⁵¹.

Die Untersuchungen mit diesem neuen Spektrographen lassen sich daher nach zwei verschiedenen Richtungen hin fortsetzen. Einerseits werden weitere Aufklärungen über die isotope Zusammensetzung der chemischen Elemente erbracht, andererseits werden, über ersteren Fragenkomplex hinausgehend, genaue Atomgewichts-Bestimmungen der einzelnen isotypen Atomarten ermöglicht. Im ersteren Fall handelt es sich also, wie bisher, um die Feststellung der Anzahl der einem Element zugehörigen Atomarten, im letzteren um die Abweichung des Atomgewichts von der Ganzzahligkeit, im Vergleich zu einem Bezugsatom.

Zur ersteren Gruppe gehören neue Ergebnisse beim Zinn, Quecksilber und Blei.

Zinn: Zinn ist von allen bisher untersuchten Elementen das isotopenreichste. Die im letzten Bericht noch als unsicher eingeklammerte Atomart Zinn_{121} wird als sicher vorhanden festgestellt. Darüber hinaus werden drei neue Atomarten mit den Atomgewichten 112, 114 und 115 aufgefunden. Das Zinn besteht also aus 11 Isotopen, deren Atomgewichts-Unterschied bis 12 Einheiten beträgt; auch die Anzahl der bekannten isobaren Atomarten wird dadurch erhöht (siehe Tabelle 2).

Dagegen haben sich die starken Abweichungen der Einzel-Atomgewichte der Zinnarten von der Ganzzahligkeit, die, verglichen mit dem Xenon, früher zu 0.2 Einheiten angenommen wurden, in Wirklichkeit als kleiner herausgestellt. Die Abweichungen beim Zinn und Xenon sind nur wenig voneinander verschieden, und die Differenz der einzelnen Atomarten ist bei beiden Elementen ganzzahlig.

Quecksilber: Beim Quecksilber wurde mit Sicherheit ein siebentes Isotop Hg_{196} nachgewiesen, gegenüber den anderen Isotopen allerdings nur in der minimalen Menge von 0.04%⁵²).

Blei: Ein besonderes Interesse beansprucht seit langem die Kenntnis des Massen-Spektrums des Bleis, weil man außer dem gewöhnlichen Blei bereits zwei Blei-Isotope 206 und 208 als Endprodukte der Uran- und der Thor-Reihe kennt. Nach wiederholten vergeblichen Versuchen ist es Aston

⁵¹) F. W. Aston, *Proceed. Roy. Soc. A.* **115**, 487-514 [1927] (Bakerian Lecture)

⁵²) F. W. Aston, *Nature* **120**, 224 [1927].

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

Ordnungs- zahl	Symbol	Element	Praktisches Atomgew.	Anzahl der Atom- arten	Einzel-Atomgew. ⁵³⁾
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 . . .	22.997	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	35.457	2	35a, 37b
18	Ar	Argon	39.94	2	36b, 40a
19	K	Kalium	39.104	2	39a, 41b
20	Ca	Calcium . . .	40.07	2	40a, 44b
21	Sc	Scandium . .	45.10	1	45
22	Ti	Titan	47.90	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	65.38	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	79.916	2	79a, 81b
36	Kr	Krypton . . .	82.9	6	78f, 80c, 82c, 83d, 84a, 86b
37	Rb	Rubidium . .	85.45	2	85a, 87b
38	Sr	Strontium . .	87.63	2	86b, 88a
39	Y	Yttrium . . .	88.93	1	89
40	Zr	Zirkonium . .	91.25	3 (4)	90a, 92c, 94b, (96)
47	Ag	Silber	107.880	2	107a, 109b

⁵³⁾ 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.

Fortsetzung der Tabelle 1.

Ordnungszahl	Symbol	Element	Praktisches Atomgew.	Anzahl der Atomarten	Einzel-Atomgew. ⁵³⁾
48	Cd	Cadmium ..	112.40	6	110c, 111c, 112b, 113d, 114a, 116f
49	In	Indium	114.8	1	115
50	Sn	Zinn	118.70	11	112, 114, 115, 116c, 117f, 118b, 119e, 120a, 121h, 122g, 124d
51	Sb	Antimon ..	121.76	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 ...	132.81	1	133
56	Ba	Barium	137.37	1 (2)	(136), 138
57	La	Lanthan ...	138.90	1	139
58	Ce	Cerium	140.2	2	140a, 142b
59	Pr	Praseodym	140.92	1	141
60	Nd	Neodym ...	144.27	3 (4)	142, 144, (145), 146
80	Hg	Quecksilber	200.61	7	196g, 198d, 199c, 200b, 201e, 202a, 204f
82	Pb	Blei	207.20	3 (4)	206b, 207c, 208a, (209)
83	Bi	Wismut ...	209.00	1	209

Tabelle 2.

Tabelle der bisher festgestellten isobaren Atomarten inaktiver Elemente.

Ar ₄₀	Zn ₇₀	Ge ₇₄	Se ₇₈	Se ₈₀	Se ₈₂	Kr ₈₆	Cd ₁₁₂	Cd ₁₁₄
Ca ₄₀	Ge ₇₀	Se ₇₄	Kr ₇₈	Kr ₈₀	Kr ₈₂	Sr ₈₆	Sn ₁₁₂	Sn ₁₁₄
In ₁₁₅	Cd ₁₁₆	Sn ₁₂₁	Sn ₁₂₄	Te ₁₂₆	Te ₁₂₈	Te ₁₃₀	X ₁₃₆	Ce ₁₄₂
Sn ₁₁₅	Sn ₁₁₆	Sb ₁₂₁	X ₁₂₄	X ₁₂₆	X ₁₂₈	X ₁₃₀	Ba ₍₁₃₆₎	Nd ₁₄₂

in jüngster Zeit gelungen, ein klares Massen-Spektrogramm zu erhalten⁵²⁾. Das Blei besteht im wesentlichen aus den drei Atomarten 206 (4), 207 (3) und 208 (7). Die in Klammern beigefügten Zahlen geben die ungefähren Intensitäten der drei Komponenten an. Wahrscheinlich enthält das Blei außer den genannten noch eine äußerst schwache Komponente Pb₂₀₉ und möglicherweise die niedrigeren Bestandteile 203, 204 und 205. Da es vorerst aber noch nicht möglich gewesen ist, das Quecksilber aus der Apparatur fernzuhalten, so lassen sich sichere Angaben über diese niedrigen, dem Quecksilber benachbarten Isotopen noch nicht machen.

Zum zweiten Fragenkomplex ist folgendes zu bemerken: Die Abweichungen der Atomgewichte von der Ganzzahligkeit sind bekanntlich bedingt durch die Stärke der Bindung der Wasserstoffkerne (Protonen) in dem betreffenden Atomkern. Denn alle Bindungsprozesse verlaufen unter Abgabe von Energie, und einer Abgabe von Energie entspricht bekanntlich nach der Relativitäts-Theorie eine Verringerung der Masse. Würde keine

Energie zur Kernbindung verbraucht werden, dann müßten alle Atomgewichte ganzzahlige Vielfache von 1.008, dem Atomgewicht des Wasserstoffs sein. Aston führt nun, um ein Maß für die losere oder festere Bindung der Kerne zu erhalten, den Begriff des Packungsanteils (Packing Fraction) ein.

Aston versteht hierunter die Abweichung von der Ganzzahligkeit pro Wasserstoffkern in der betreffenden Atomart, bezogen auf Sauerstoff = 16.000. Das Atomgewicht des Bor_{10} ist 10.0135, also ist der Packungsanteil pro Wasserstoffkern in diesem Boratom $00135:10 = 13.5 \times 10^{-4}$.

Im Sinne dieser Definition besitzt das Wasserstoffatom einen Packungsanteil von 77.8×10^{-4} . Der Packungsanteil aller übrigen untersuchten Atomarten ist wesentlich kleiner, beim Sauerstoff ist er definitionsgemäß = Null, vom Phosphor ab ist er sogar negativ.

Diese Packungsanteile sind die von Aston direkt experimentell bestimmten Größen, indem er mittelbar oder unmittelbar die Abweichung aller Einzel-Atomgewichte von der Ganzzahligkeit gegenüber Sauerstoff = 16.000 bestimmt. Erst daraus berechnet er die Atomgewichte. Die Tabelle 3 gibt die gemessenen Packungsanteile für eine Anzahl von Atomarten und die sich daraus ergebenden Atomgewichte wieder.

Tabelle 3.

Tabelle der Einzel-Atomgewichte, berechnet aus dem experimentell ermittelten Packungsanteil.

Atom	Packungsanteil $\times 10^4$	Masse O = 16	Atom	Packungsanteil $\times 10^4$	Masse O = 16
H	77.8 ± 1.5	1.00778	Cl^{35}	-4.8 ± 1.5	34.983
He	5.4 ± 1	4.00216	Ar^{36}	-6.6 ± 1.5	35.976
Li^6	20.0 ± 3	6.012 ⁵⁴⁾	Cl^{37}	-5.0 ± 1.5	36.980
Li^7	17.0 ± 3	7.012 ⁵⁴⁾	Ar^{40}	-7.2 ± 1	39.971
B^{10}	13.5 ± 1.5	10.0135	As	-8.8 ± 1.5	74.934
B^{11}	10.0 ± 1.5	11.0110	Kr^{78}	-9.4 ± 2	77.926
C	3.0 ± 1	12.0036	Br^{79}	-9.0 ± 1.5	78.929
N	5.7 ± 2	14.008	Kr^{80}	-9.1 ± 2	79.926
O	0.0	16.0000	Kr^{81}	-8.6 ± 1.5	80.926
F	0.0 ± 1	19.0000	Kr^{82}	-8.8 ± 1.5	81.927
Ne^{20}	0.2 ± 1	20.0004	Kr^{83}	-8.7 ± 1.5	82.927
Ne^{22}	(2.2 ?)	22.0048)	Kr^{84}	-8.5 ± 1.5	83.928
P	-5.6 ± 1.5	30.9825	Kr^{86}	-8.2 ± 1.5	85.929
Zinn (11 Isotope)			J	-5.3 ± 2	126.932
Xenon (9 Isotope)			Sn^{120}	-7.3 ± 2	119.912
Quecksilber (6 Isotope)			Xe^{134}	-5.3 ± 2	133.929
			Hg^{200}	$+0.8 \pm 2$	200.016

⁵⁴⁾ Die Werte beim Lithium stammen von Costa. Sie haben gegenüber den in der vorjährigen Tabelle angegebenen Werten eine kleine Korrektur erfahren. (Siehe J. L. Costa, Ann. Phys. [10] 4, 425 [1925]; Aston, l. c., S. 509.)