

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1931, Nr. 1.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

7. Januar.

XI. Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.

In der Zeit vom Dezember 1929 bis Ende 1930 veröffentlichte Abhandlungen.

(Eingegangen am 15. November 1930.)

1931. Praktische Atomgewichte.

Ag	Silber	107.880	Mo	Molybdän	96.0
Al	Aluminium	26.97	N	Stickstoff	14.008
Ar	Argon	39.94	Na	Natrium	22.997
As	Arsen	74.93	Nb	Niobium	93.5
Au	Gold	197.2	Nd	Neodym	144.27
B	Bor	10.82	Ne	Neon	20.18
Ba	Barium	137.36	Ni	Nickel	58.69
Be	Beryllium	9.02	O	Sauerstoff	16.0000
Bi	Wismut	209.00	Os	Osmium	190.9
Br	Brom	79.916	P	Phosphor	31.02
C	Kohlenstoff	12.000	Pb	Blei	207.21
Ca	Calcium	40.07	Pd	Palladium	106.7
Cd	Cadmium	112.41	Pr	Praseodym	140.92
Ce	Cerium	140.13	Pt	Platin	195.23
Cl	Chlor	35.457	Ra	Radium	225.97
Co	Kobalt	58.94	Rb	Rubidium	85.45
Cp	Cassiopeium	175.0	Re	Rhenium	186.31
Cr	Chrom	52.01	Rh	Rhodium	102.9
Cs	Caesium	132.81	Ru	Ruthenium	101.7
Cu	Kupfer	63.57	S	Schwefel	32.06
Dy	Dysprosium	162.46	Sb	Antimon	121.76
Em	Emanation	222	Sc	Scandium	45.10
Er	Erbium	167.64	Se	Selen	79.2
Eu	Europium	152.0	Si	Silicium	28.06
F	Fluor	19.00	Sm	Samarium	150.43
Fe	Eisen	55.84	Sn	Zinn	118.70
Ga	Gallium	69.72	Sr	Strontium	87.63
Gd	Gadolinium	157.3	Ta	Tantal	181.36
Ge	Germanium	72.60	Tb	Terbium	159.2
H	Wasserstoff	1.0078	Te	Tellur	127.5
He	Helium	4.002	Th	Thorium	232.12
Hf	Hafnium	178.6	Ti	Titan	47.90
Hg	Quecksilber	200.61	Tl	Thallium	204.39
Ho	Holmium	163.5	Tu	Thulium	169.4
In	Indium	114.8	U	Uran	238.14
Ir	Iridium	193.1	V	Vanadium	50.95
J	Jod	126.93	W	Wolfram	184.0
K	Kalium	39.104	X	Xenon	130.2
Kr	Krypton	82.9	Y	Yttrium	88.93
La	Lanthan	138.90	Yb	Ytterbium	173.5
Li	Lithium	6.940	Zn	Zink	65.38
Mg	Magnesium	24.32	Zr	Zirkonium	91.22
Mn	Mangan	54.93			

Die Kommission erstattet im nachstehenden Bericht über die neuen, seit Dezember 1929 bis heute zu ihrer Kenntnis gelangten Atomgewichts-Arbeiten.

Auf Grund dieses Berichtes mußten folgende Änderungen in der Tabelle der praktischen Atomgewichte vorgenommen werden: **As** = **74.93** statt 74.96, **Ta** = **181.36** statt 181.5 und **Re** = **186.31** statt 188.7.

Der Bericht zeigt die übliche Dreiteilung.

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

I. Nach physiko-chemischen Methoden bestimmte Atomgewichte.

Arbeiten, die Atomgewichts-Bestimmungen aus dieser Gruppe behandeln, sind in der Berichts-Periode nicht veröffentlicht worden. Doch ist hinzuweisen auf eine Reihe von Mitteilungen der Genfer Schule über Untersuchungen der Kompressibilität und der Abweichung von den Gasgesetzen, die im Sinne der Verwendung für Atomgewichts-Bestimmungen ausgeführt sind, aber in den vorliegenden Abhandlungen nicht hierfür benutzt werden. Es sind dies Bestimmungen an Kohlenoxyd und Stickstoff, an Stickstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, an Kohlenoxyd, Stickstoffoxyd und Chlorwasserstoff, die bzw. von T. Batuecas, C. Schlatter und G. Maverik, von G. Maverik und von C. Schlatter mitgeteilt werden¹⁾.

II. Nach chemischen Verfahren bestimmte Atomgewichte. Calcium.

Das Atomgewicht des Calciums bildet den Gegenstand einer Untersuchung von O. Hönigschmid und G. Kempfer²⁾. Den Anlaß zur Ausführung derselben gab die jetzt von verschiedenen Seiten erörterte Frage nach der Existenz eines Calcium-Isotops mit dem Atomgewicht 41, worauf weiter unten näher eingegangen werden soll.

Die Bestimmung erfolgte durch Analyse des Calciumchlorids, und zwar im wesentlichen nach der von T. W. Richards und O. Hönigschmid³⁾ vor 20 Jahren für den gleichen Zweck ausgearbeiteten Methode. Es wurden 2 Proben von CaCl_2 analysiert, wobei für die erste Marmor und für die zweite käufliches Calciumnitrat das Ausgangsmaterial lieferte. Der Marmor wurde in Salpetersäure gelöst, aus der Nitrat-Lösung mit reinem Calciumoxyd Eisen und Magnesium gefällt, das Nitrat 10-mal umkrystallisiert, die Kopffraktion mit destilliertem Ammoniumcarbonat gefällt und das erhaltene Calciumcarbonat in reinster Salzsäure gelöst. Das Chlorid wurde noch 2-mal umkrystallisiert (Probe I). Das käufliche Nitrat wurde 15-mal umkrystallisiert und in gleicher Weise in Chlorid umgewandelt (Probe II).

Zur Wägung kam das im HCl-Strom geschmolzene und im Stickstoff erstarrte Salz. Die Reaktion der Chlorid-Lösung wurde mit Methylrot als Indicator festgestellt, mit $n/100$ -Lösungen von Salpetersäure und Natron-

¹⁾ T. Batuecas, C. Schlatter u. G. Maverik, Journ. Chim. physique **26**, 548 [1929]; G. Maverik, ebenda **27**, 36 [1930]; C. Schlatter, ebenda **27**, 45 [1930].

²⁾ O. Hönigschmid u. G. Kempfer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **195** [1931]

³⁾ T. W. Richards u. O. Hönigschmid, Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 28 [1911]

lauge die Abweichung vom Neutralpunkt unter Benutzung einer Standard-Lösung vom reinen krystallisierten Salz bestimmt und eine entsprechende Korrektur angebracht.

Die beiden Verhältnisse $\text{CaCl}_2 : 2\text{Ag} : 2\text{AgCl}$ wurden nach den üblichen Methoden unter Benutzung des Nephelometers ermittelt.

Alle benutzten Reagenzien waren nach den Standard-Methoden gereinigt. Die Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und für das Vakuum korrigiert.

Verhältnis $\text{CaCl}_2 : 2\text{Ag}$.

No.	Probe	CaCl_2 im Vak.	Ag im Vak.	$\text{CaCl}_2 : 2\text{Ag}$	At.-Gew. von Ca
4	I	1.84526	3.58692	0.514441	40.082
5	I	1.62314	3.15509	0.514451	40.084
6	I	1.42216	2.76444	0.514447	40.083
7	I	2.21933	4.31400	0.514448	40.083
8	I	1.03950	2.02064	0.514441	40.082
9	I	1.45783	2.83364	0.514472	40.088
10	II	2.93786	5.71052	0.514464	40.086
11	II	2.45368	4.76952	0.514451	40.084
12	II	2.11276	4.10689	0.514441	40.082
		<u>17.11152</u>	<u>33.26166</u>	0.514451	40.084

Verhältnis $\text{CaCl}_2 : 2\text{AgCl}$.

No.	Probe	CaCl_2 im Vak.	AgCl im Vak.	$\text{CaCl}_2 : 2\text{AgCl}$	At.-Gew. von Ca
1	I	1.97942	5.11225	0.387191	40.083
2	I	2.35393	6.07937	0.387199	40.086
3	I	1.67385	4.32284	0.387210	40.089
5	I	1.62314	4.19217	0.387183	40.082
6	I	1.42216	3.67297	0.387196	40.085
7	I	2.21933	5.73153	0.387214	40.090
8	II	1.03950	2.68467	0.387198	40.086
9	II	1.45783	3.76499	0.387206	40.088
		<u>13.76916</u>	<u>35.56079</u>	0.387200	40.086

Der Mittelwert dieser Bestimmungen ergibt das Atomgewicht $\text{Ca} = 40.085$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.02 . Dieser Wert ist um 0.01 Einheiten höher als der seinerzeit von T. W. Richards und O. Hönigschmid in gleicher Weise ermittelte, ohne daß ein Grund für diese Abweichung angegeben werden könnte.

Die Kommission sieht vorläufig keine Veranlassung, den derzeit gültigen Tabellen-Wert zu ändern.

Wie schon oben erwähnt, bildete diese Bestimmung den Ausgangspunkt einer Untersuchung, die zur Klärung der Frage nach der Existenz eines Zerfallsproduktes des radioaktiven Kaliums beitragen sollte.

Es wird derzeit auf Grund aktinometrischer Messungen von G. v. Hevesy und M. Lögstrup⁴⁾, sowie der Atomgewichts-Bestimmung von O. Hönigschmid und Goubeau⁵⁾ angenommen, daß das Kalium-Isotop K_{41} der Träger der Aktivität des Kaliums ist. Als β -Strahler sollte es als

⁴⁾ G. v. Hevesy u. M. Lögstrup, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **171**, 1 [1928].

⁵⁾ IX. Bericht, B. **62**, 1 [1929].

Zerfallsprodukt ein Calcium-Isotop Ca_{41} liefern, und Calcium aus alten Kalium-Mineralien sollte ein höheres Atomgewicht besitzen als das gewöhnliche Calcium.

Die beiden russischen Forscher A. V. und O. Frost⁶⁾ beschäftigten sich mit diesem Problem, indem sie versuchten, das Atomgewicht des aus einem uralischen Kali-Feldspat mit 11% K und nur 0.042% Ca isolierten Calciums zu bestimmen. Es standen ihnen im ganzen 0.15 g CaO zur Verfügung, das sie durch fraktionierte Fällung des Sulfats und Oxalats von allen Verunreinigungen, namentlich von Ba und Sr, befreien wollten. Sie bestimmten das Verhältnis $\text{CaCl}_2 : \text{CaBr}_2$ und erhielten die Werte $\text{Ca} = 40.21$ und 40.24, im Mittel also 40.225. Um zu zeigen, daß ihre Reinigungs- und Bestimmungs-Methoden zuverlässig seien, haben sie käufliches Calciumsalz mit Salzen von Ba, Sr, Mg, Fe und Al vermischt und in gleicher Weise gereinigt. Drei Atomgewichts-Bestimmungen, nach gleicher Methode ausgeführt, gaben die Werte 40.06, 40.16 und 40.08 mit dem Mittelwert 40.10. Die beiden Autoren leiten aus diesen Ergebnissen die Berechtigung zu der weitgehenden Annahme ab, daß die beobachtete Atomgewichts-Erhöhung des aus Kali-Feldspat isolierten Calciums nicht etwa durch Verunreinigungen, sondern tatsächlich durch das vermutete Ca-Isotop Ca_{41} verursacht werde.

O. Hönigschmid⁷⁾ äußerte seine Bedenken bezüglich der Wirksamkeit der angewandten Reinigungs-Methode und der Zuverlässigkeit der Atomgewichts-Bestimmungen, indem er darauf hinwies, daß die maximale Abweichung der 3 Vergleichs-Bestimmungen mit gewöhnlichem Calcium 0.10 Einheiten beträgt, also fast ebensoviel wie die beobachtete Differenz zwischen den Atomgewichten der beiden Ca-Proben.

O. Hönigschmid und G. Kempter⁸⁾ untersuchten ein Calcium-Präparat, das von v. Hevesy aus Sylvin gewonnen worden war. Ausgehend von ca. 50 g Oxalat, fällten sie aus der neutralen Lösung des auf dem Wege über das Oxyd erhaltenen Nitrats mit CaO, das aus dem vorher durch Ammoniak-Fällung vorgereinigten Originalpräparat stammte, Mg und andere in alkalischer Lösung fällbare Metalle und kristallisierten das Nitrat 10-mal um. Das aus dem Nitrat über das Carbonat erhaltene Chlorid wurde spektroskopisch untersucht. Zwei Fraktionen, die gleichen Reinheitsgrad besitzen und auf Grund bogenspektroskopischer Prüfung vollkommen rein sein sollten, wurden durch Bestimmung der Verhältnisse $\text{CaCl}_2 : 2\text{AgCl}$ analysiert und ergaben die Atomgewichte $\text{Ca} = 40.20$ und $\text{Ca} = 40.23$. Die beobachtete Differenz konnte hier nur durch Verunreinigung mit den schwereren Homologen des Ca, also mit Ba und Sr, verursacht sein, weshalb der Verdacht nahe lag, daß auch die Erhöhung gegenüber dem Atomgewicht des gewöhnlichen Calciums auf eine solche Verunreinigung, die sich dem spektroskopischen Nachweis entzogen hatte, zurückzuführen sei. Eine genaue Untersuchung des Funkenspektrums durch R u t h a r d t unter der Leitung von W. Gerlach ergab tatsächlich für das erste Präparat einen Gehalt von 0.24 und für das zweite einen solchen von 0.29 At.-% Sr, während kein Ba vorhanden war. Aus diesen Sr-Gehalten berechnen sich für die beiden Ca-

⁶⁾ A. V. u. O. Frost, *Nature*, **125**, 48 [1930].

⁷⁾ O. Hönigschmid, *Nature* **125**, 911 [1930].

⁸⁾ O. Hönigschmid u. G. Kempter, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **195** [1931].

Präparate die Atomgewichte $\text{Ca} = 40.199$ statt 40.195 , wie experimentell gefunden, und 40.222 statt 40.226 . Die volle Übereinstimmung der aus dem spektralen Befund berechneten und der experimentell bestimmten Atomgewichte bestätigt den oben ausgesprochenen Verdacht, daß die Erhöhung des Atomgewichtes lediglich durch die Verunreinigung der beiden Präparate bedingt ist.

Es gelang den beiden Autoren, den Sr-Gehalt ihrer Präparate bis auf 0.015 At.-% (spektroskopisch bestimmt) herabzudrücken, woraus sich das Atomgewicht $\text{Ca} = 40.091$ berechnet, während tatsächlich durch die Analyse des Chlorids $\text{Ca} = 40.093$ gefunden wurde.

Die angewandte Reinigungsmethode bestand in einer 10-mal wiederholten Fällung des Oxalats aus stark essigsaurer Lösung mit freier Oxalsäure, ein Verfahren, das mit großem Materialverlust verbunden ist. $\frac{9}{10}$ der Gesamtmenge des Ausgangsmaterials fanden sich in den Laugen, und nur $\frac{1}{10}$ lag als reine Kopffraktion vor. Diese Befunde zeigen, wie schwierig es ist, Calciumpräparate von Ba und Sr, namentlich von Sr, zu befreien, wenn nicht große Mengen vorliegen, die es gestatten, 90% während der Reinigung zu opfern.

Die Analysen des Calciums aus Sylvin liefern jedenfalls keine Stütze für die Annahme der Existenz des Ca-Isotops Ca_{41} . Wenn es wirklich im Sylvin zugegen ist, so kann es nur in so kleiner Menge vorhanden sein, daß die Atomgewichts-Erhöhung mit Hilfe der derzeit zur Verfügung stehenden Methoden nicht mit Sicherheit erfaßt werden kann.

Thallium.

O. Hönigschmid ergänzte in Gemeinschaft mit H. Striebel⁹⁾ seine frühere, mit L. Birckenbach und E. Kothe¹⁰⁾ ausgeführte Revision des Atomgewichtes des Thalliums, die aus den Verhältnissen $\text{TlCl}:\text{Ag}:\text{AgCl}$ den Wert $\text{Tl} = 204.39$ ergab, durch eine Analyse des Thalliumbromids TlBr . Dieses, hergestellt durch Fällung einer Lösung von gereinigtem Tl_2SO_4 mit reinster, durch direkte Synthese aus den absolut reinen Komponenten gewonnener Bromwasserstoffsäure, wurde im Stickstoffstrom destilliert und in einem gewogenen Quarzröhrchen in Form einer erstarrten Schmelze zur Wägung gebracht. Die Auflösung des sehr schwer löslichen Bromids erfolgte in heißem Wasser. Auch die Fällung mit Silbernitrat mußte in der Hitze vorgenommen werden.

Es wurde nur das Verhältnis $\text{TlBr}:\text{Ag}$ mittels nephelometrischer Titration bestimmt, da sich die gravimetrische Bestimmung des Verhältnisses $\text{TlBr}:\text{AgBr}$ durch Wägung des gefällten Bromsilbers infolge der offenbar durch die heiße Lösung begünstigten Okklusion des Thalliumnitrats durch das Bromsilber als undurchführbar erwies.

Alle verwendeten Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt. Die Wägungen wurden mit Gegengewichten durchgeführt und für das Vakuum korrigiert.

⁹⁾ O. Hönigschmid u. H. Striebel, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **194**, 293 [1930].

¹⁰⁾ O. Hönigschmid, L. Birckenbach u. E. Kothe, Sitzungsber. Bayr. Akad. Wiss. **1922**, 179.

Verhältnis TlBr:Ag.

Vorversuche.				
No.	TlBr im Vak.	Ag im Vak.	TlBr:Ag	At.-Gew. von Tl
7	3.86281	1.46582	2.635255	204.375
8	3.78429	1.43583	2.635611	204.414
9	3.96949	1.50639	2.635101	204.359
10	3.94471	1.49669	2.635623	204.415
	<u>15.56130</u>	<u>5.90473</u>	<u>2.635398</u>	<u>204.391 ± 0.024</u>
Endserie.				
11	4.01222	1.52251	2.635267	204.377
12	3.97142	1.50692	2.635455	204.397
13	3.90498	1.48170	2.635472	204.399
14	4.07193	1.54509	2.635400	204.391
15	3.68886	1.39974	2.635389	204.390
16	4.04739	1.53580	2.635363	204.387
	<u>23.69680</u>	<u>8.99176</u>	<u>2.635391</u>	<u>204.390 ± 0.008.</u>

Diese Bestimmungen ergeben als Mittel $Tl = 204.39$ und bestätigen somit den früher aus dem Chlorid gewonnenen Wert, der Aufnahme in die Tabelle gefunden hat.

Arsen.

J. H. Krepelka¹¹⁾ hat eine Neubestimmung des Atomgewichts des Arsens durch die Analyse des Arsenrichlorids ausgeführt, deren Resultat schon im vorjährigen Bericht auf Grund eines kurzen Referates in der „Nature“ mitgeteilt werden konnte. Jetzt liegt die ausführliche Mitteilung mit allem Zahlenmaterial vor.

Das als Ausgangsmaterial dienende metallische Arsen wurde durch Reduktion von Arsenoxyd, das durch Krystallisation aus verd. Salzsäure und wiederholte Sublimation gereinigt worden war, mit Zucker-Kohle gewonnen. Die Darstellung des Trichlorids erfolgte durch Einwirkung von Chlor auf das im Vakuum resublimierte Metall, die Reinigung des Chlorids durch fraktionierte Destillation im Vakuum. Zur Wägung gelangte das Chlorid in zugeschmolzenen, evakuierten Glaskugeln. Das gewogene $AsCl_3$ löste sich rückstandsfrei in einer genügend großen Menge Eiswasser, das mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert war.

Die Bestimmung der beiden Verhältnisse erfolgte in üblicher Weise unter Benutzung des Nephelometers.

Die Wägungen wurden für den luftleeren Raum korrigiert.

Verhältnis $AsCl_3:3 Ag$.

No.	$AsCl_3$ im Vak.	Ag im Vak.	$AsCl_3:3 Ag$	At.-Gew. von As
2	3.98710	7.11681	0.560237	74.941
3	4.81766	8.59961	0.560218	74.935
4	6.27437	11.20020	0.560201	74.930
5	2.42721	4.33242	0.560244	74.943
6	3.86442	6.89796	0.560227	74.938
7	5.09819	9.10041	0.560215	74.934
8	5.46890	9.76222	0.560211	74.933
9	5.10039	9.10415	0.560227	74.938
10	5.71146	10.19540	0.560200	74.929
11	3.05992	5.46180	0.560240	74.942
12	1.49994	2.67755	0.560191	74.926
			<u>Mittel: 0.560219</u>	<u>74.935</u>

¹¹⁾ J. H. Krepelka, Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 2, 255 [1930].

Verhältnis $\text{AsCl}_3 : 3\text{AgCl}$.				
No.	AsCl_3 im Vak.	AgCl im Vak.	$\text{AsCl}_3 : 3\text{AgCl}$	At.-Gew. von As
5a	2.42721	5.75672	0.421631	74.933
12a	1.49994	3.55734	0.421646	74.940
		Mittel:	0.421638	74.936

Als Mittel aller 13 Bestimmungen berechnet sich demnach das Atomgewicht $\text{As} = 74.935$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.004 .

Das Ergebnis dieser Untersuchung von Krepelka bestätigt vollkommen die von Aston aus dem Massenspektrum des Arsens berechnete Zahl 74.934 und der abgerundete Wert

$$\text{As} = 74.93$$

stellt demnach das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Arsens dar, weshalb er in die Tabelle aufgenommen wird.

Tantal.

Der bisher in der Tabelle verzeichnete Wert für das Atomgewicht des Tantals, 181.5, beruht auf den Bestimmungen von C. W. Balke¹²⁾, der 1910 diese Zahl aus dem von ihm bestimmten Verhältnis $2\text{TaCl}_5 : \text{Ta}_2\text{O}_5$ berechnete. 1912 wurde diese Zahl von der Internationalen Atomgewichts-Kommission in die Tabelle aufgenommen und mangels eines zuverlässigeren von der Deutschen Atomgewichts-Kommission übernommen. Man war sich aber dessen bewußt, daß dieser Wert als recht unsicher anzusehen ist, zumal das benutzte Verhältnis für eine genaue Bestimmung nicht geeignet ist. Eine Revision dieser Konstante nach modernen zuverlässigen Methoden erschien deshalb dringend nötig. Dieselbe wurde jetzt von K. K. Krishnaswami¹³⁾ durch die Bestimmung der Verhältnisse $\text{TaCl}_5 : 5\text{Ag} : 5\text{AgCl}$ und $\text{TaBr}_5 : 5\text{Ag} : 5\text{AgBr}$ ausgeführt.

Alle benötigten Reagenzien waren nach den üblichen Standard-Methoden gereinigt. Reines Tantalmetall wurde aus gereinigtem Kaliumtantalfluorid durch Reduktion mit Natrium in einem widerstandsfähigen Gefäß aus Molybdän-Blech gewonnen, wobei, um die Bildung von Tantaloxyd möglichst zu vermeiden, die Operation in einer Atmosphäre von Argon vorgenommen wurde. Das erhaltene Metall enthielt 99.2% Ta, und der Rest von 0.8% wurde als Ta_2O_5 angesehen, da die spektroskopische Prüfung die Abwesenheit aller fremden Metalle erwies.

Die beiden Halogenide wurden durch direkte Einwirkung der Halogene auf das Metall dargestellt, durch Sublimation im Vakuum gereinigt und in Glaskugeln gesammelt, die abgeschmolzen wurden. Die gewogenen Kugeln wurden unter einer verdünnten Lösung von Ammoniak zerbrochen, wobei die durch Hydrolyse entstandene Tantalsäure als unlöslicher Niederschlag abgeschieden wurde. Die klare Lösung wurde von den Glasscherben und der unlöslichen Tantalsäure durch Dekantation und Filtration mittels eines Jenenser Glasfritten-Tiegels getrennt und direkt in den Fällungs-Kolben übergeführt, in dem die Messung mit Silber erfolgte. Diese wurde nach den üblichen Methoden: nephelometrische Filtration und Wägung des gefällten Chlorsilbers ausgeführt.

¹²⁾ C. W. Balke, Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 1127 [1910].

¹³⁾ K. K. Krishnaswami, Journ. chem. Soc. London **1930**, 1277.

Zur Bestimmung des Gewichtes der Glasscherben mußten diese von der anhaftenden Tantalsäure befreit werden, was durch Behandlung mit heißer gesättigter Oxalsäure-Lösung gelang. Die Glasscherben wurden schließlich auf einem Quarzfritten-Filter gesammelt und gewogen.

Alle Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert, weshalb auch die Glaskugeln in Luft und unter Wasser gewogen wurden.

No.	a) TaBr ₅ :5 Ag				b) TaBr ₅ :5 AgBr		
	TaBr ₅	Ag	TaBr ₅ :5 Ag	Ta	AgBr	TaBr ₅ :5 AgBr	Ta
1	3.07127	—	—	—	4.96415	0.61869	181.36
2	3.72095	—	—	—	6.01413	0.61870	181.37
3	3.81890	3.54594	1.07698	181.34	6.17267	0.61868	181.35
4	3.59654	3.33939	1.07700	181.36	5.81303	0.61870	181.37
5	2.69071	2.49831	1.07701	181.37	4.34926	0.61866	181.33
6	2.61163	2.42488	1.07702	181.37	4.22133	0.61868	181.35
7	3.92094	3.64064	1.07699	181.35	6.33750	0.61869	181.36
8	2.04583	1.89956	1.07700	181.36	3.30681	0.61867	181.34
(a)	18.68455	17.34872	1.07700	181.36	41.17888	0.61868	181.35
(b)	25.47677						

No.	a) TaCl ₅ :5 Ag				b) TaCl ₅ :5 AgCl		
	TaCl ₅	Ag	TaCl ₅ :5 Ag	Ta	AgCl	TaCl ₅ :5 AgCl	Ta
1	3.15350	4.74301	0.66488	181.35	6.30152	0.50044	181.37
2	2.96215	4.45549	0.66483	181.33	5.91874	0.50047	181.40
3	4.08061	6.13756	0.66486	181.34	8.15438	0.50042	181.36
4	3.21073	4.82972	0.66479	181.30	6.41613	0.50042	181.36
5	3.49922	5.26278	0.66490	181.36	6.99201	0.50046	181.39
	16.90621	25.42856	0.66485	181.34	33.78278	0.50044	181.37

Als Mittel aller Bestimmungen ergibt sich für das Atomgewicht des Tantals der Wert Ta = 181.36 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.014 .

Da diese Bestimmungen offenbar unter bewußter Vermeidung aller Fehlerquellen, die diskutiert werden, nach zuverlässigen modernen Methoden ausgeführt wurden und die Resultate der 24 mitgeteilten Einzelbestimmungen innerhalb der engen Grenzen 181.30 und 181.40 liegen, demnach eine vollkommen befriedigende Übereinstimmung zeigen, ist dieser neue Wert

$$\text{Ta} = 181.36$$

als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Tantals anzusehen und wird in die Tabelle an Stelle des bisherigen unsicheren Wertes aufgenommen.

Schwefel.

O. Hönigschmid und R. Sachtleben¹⁴⁾ haben eine quantitative Synthese des Silbersulfids ausgeführt und aus dem gemessenen Verhältnis Ag₂:2Ag das Atomgewicht des Schwefels berechnet. Sie betrachten diese Methode als den einfachsten und sichersten Weg zur Bestimmung dieses Atomgewichts in Bezug auf die Silber-Basis. Tatsächlich gelingt die Umwandlung einer gewogenen Menge Silber von etwa 10 g durch Erhitzen auf 250° im Schwefeldampf, der durch einen Stickstoffstrom über das regulinische

¹⁴⁾ O. Hönigschmid u. R. Sachtleben, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 195 [1931].

Metall geführt wird, quantitativ im Verlauf von 6—8 Stdn. Die Silber-Reguli werden dabei, je nach der angewandten Konzentration des Schwefel-Dampfes, in mehr oder minder derbe Krystall-Aggregate des Sulfids verwandelt. Schwierigkeiten bereitet nur die Feststellung der stöchiometrischen Zusammensetzung des Sulfids. Während nach Angaben von Stas und anderen Forschern, die sich bisher mit dem Studium des chemischen und physikalischen Verhaltens des Silbersulfids beschäftigten, dieses bis zu seinem Schmelzpunkt (ca. 845⁰) vollkommen stabil sein sollte, zeigte es sich, daß schon wenig oberhalb 300⁰ eine Schwefel-Abgabe erfolgt, wenn auch bei jeder beliebigen Temperatur zwischen 300⁰ und etwa 800⁰ Gewichtskonstanz erreicht werden kann. Es konnte ferner gezeigt werden, daß das Sulfid innerhalb des Temperatur-Bereiches von 200—300⁰ stabil ist und überschüssiger Schwefel bei jeder Temperatur innerhalb dieses Intervalls restlos ausgetrieben werden kann. Ein auf thermischem Wege partiell dissoziiertes oder durch Wasserstoff teilweise reduziertes Sulfid nimmt bei neuerlichem Schwefeln genau die abgegebene Schwefel-Menge wieder auf, so daß das ursprüngliche Gewicht innerhalb der Wägung von wenigen hundertstel Milligrammen wieder erreicht wird.

Zur Ausführung der Synthese wurden etwa 10 g reinsten Atomgewichts-Silbers, in Kugeln von je 1 g, in einem beiderseits etwas verengten Quarzröhrchen im Wägegias ausgewogen und die Schwefelung in dem üblichen Einfüllapparat durchgeführt. Das erhaltene Sulfid wurde dann zur Entfernung überschüssigen Schwefels in vollkommen sauerstoff-freiem Stickstoff mindestens 30 Min. auf 280⁰ erhitzt und diese Operation nach vorangegangener Wägung zwecks Kontrolle der Gewichtskonstanz noch ein zweitesmal wiederholt. Der verwendete Schwefel wurde aus reinem Thiosulfat durch Zersetzung mit frisch destillierter Schwefelsäure gewonnen und durch 2-malige Destillation im Vakuum gereinigt. Dieser Schwefel läßt sich auch bei 200⁰ im Stickstoff-Strom vollkommen rückstandsfrei verflüchtigen.

Alle Wägungen wurden als Doppelwägung unter Vertauschen der Wagschalen mit Gegengewichten ausgeführt und für das Vakuum korrigiert. Das spezif. Gewicht des synthetischen Silbersulfids wurde mittels der Pyknometer-Methode zu 7.20 bestimmt. Für die Synthese Nr. 11 wurden die Substanzen, Silber und Silbersulfid, sowohl in normaler Weise in Luft, als auch in evakuierten Wägegläsern (Nr. 11a) gewogen.

Verhältnis Ag₂S:2 Ag.

No.	Ag im Vak.	Ag ₂ S im Vak.	Ag ₂ S:2 Ag	At.-Gew. von S
1	7.90291	9.07742	1.148617	32.0656
2	9.42181	10.82209	1.148621	32.0665
3	9.74522	11.19355	1.148620	32.0662
4	9.59836	11.02489	1.148622	32.0667
5	9.20378	10.57166	1.148622	32.0667
6	10.75224	12.35021	1.148617	32.0656
7	8.28317	9.51424	1.148623	32.0669
8	9.86327	11.32913	1.148618	32.0658
9	10.43748	11.98871	1.148621	32.0665
10	7.21091	8.28265	1.148627	32.0678
11	9.84440	11.30749	1.148621	32.0666
11a	9.84439	11.30748	1.148622	32.0667
	112.10794	128.76952	1.148620 ₅	32.0664

Als Mittel aller 11 Synthesen ergibt sich für das Atomgewicht des Schwefels, bezogen auf $\text{Ag} = 107.880$, der Wert $S = 32.0664$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.0006 .

Wir verfügen demnach derzeit über folgende moderne Werte¹⁵⁾ für das Atomgewicht des Schwefels:

Richards u. Jones (1907) $\text{Ag}_2\text{SO}_4:2\text{AgCl}$	32.068
Burt u. Usher (1911) NS:S	32.064
Scheuer (1914) $2\text{Ag}:\text{Ag}_2\text{SO}_4$	32.063
„ „ $2\text{Ag}:\text{SO}_2$	32.065
„ „ $\text{Ag}_2\text{SO}_4:2\text{AgCl}$	32.060
Richards u. Hoover (1915) $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4:2\text{NaBr}:2\text{Ag}$	32.056
Moles (1929), Neuberechnung der Dichte von SO_2	32.061
Hönigschmid u. Sachtleben (1930) $\text{Ag}_2\text{S}:2\text{Ag}$	32.066
Mittel	32.063

Chrom.

F. Gonzales¹⁶⁾ berichtet über die ersten Ergebnisse einer Revision des Atomgewichtes des Chroms durch die Analyse des Chromylchlorids. Es werden einige Vorversuche beschrieben, durch welche die Brauchbarkeit der neuen Bestimmungsmethode erwiesen werden sollte.

Das Chromylchlorid wurde durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf ein Gemisch von Natriumchlorid und Kaliumbichromat dargestellt, durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt und schließlich in Glaskugeln bei konstantem Druck von 30 mm gesammelt. Die Glaskugeln wurden unter Wasser zerbrochen, die Glasscherben zurückgewogen und in der filtrierten Lösung das Halogen-Ion nach den üblichen Methoden mit Hilfe des Nephelometers gemessen.

Die mit dem Chlorid gefüllten Kugeln wurden in Luft und unter Wasser gewogen und alle Wägungen für den luftleeren Raum korrigiert.

Verhältnis $\text{CrO}_2\text{Cl}_2:2\text{Ag}$.

No.	CrO_2Cl_2 im Vak.	Ag im Vak.	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2:2\text{Ag}$	At.-Gew. von Cr
1	9.56543	13.32143	0.718049	52.012
2	9.54415	13.29120	0.718080	52.019

Verhältnis $\text{CrO}_2\text{Cl}_2:2\text{AgCl}$.

No.	CrO_2Cl_2 im Vak.	Ag im Vak.	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2:2\text{AgCl}$	At.-Gew. von Cr
1	9.56543	17.69786	0.540485	52.029
2	9.54415	17.65929	0.540460	52.022

Diese Resultate sprechen für die Brauchbarkeit der Methode; nur müßte sie, soweit die Darstellung und die Reinigung des Analysen-Materials in Betracht kommen, in einigen Punkten verbessert werden. Vor allem wird es notwendig sein, die fraktionierte Destillation und die Einfüllung des Chromylchlorids statt unter vermindertem Druck im absoluten Vakuum vorzunehmen.

Chlor.

A. F. Scott und C. R. Johnson¹⁷⁾ analysierten Nitrosylchlorid und berechneten aus dem Verhältnis $\text{NOCl}:\text{Ag}$ das Atomgewicht des Chlors.

¹⁵⁾ Literatur hierzu bei E. Moles, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 864 [1929]. X. Bericht, B. 63, 7 [1930].

¹⁶⁾ F. Gonzales, Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28, 579 [1930].

¹⁷⁾ A. F. Scott u. C. R. Johnson, Journ. physical Chem. 33, 1975 [1929].

Das arithmetische Verhältnis ist hier sehr günstig, und die als Basis dienenden Atomgewichte von $\text{Ag} = 107,880$ und $\text{N} = 14,008$ gehören zu den am genauesten bestimmten. Der einzige Nachteil der Methode ist in der photochemischen Zersetzung des NOCl zu suchen, die möglichst vermieden werden muß.

Es wurde versucht, das NOCl aus den Komponenten zu synthetisieren, doch erwies es sich als sehr schwierig, das überschüssige Chlor zu entfernen. Vorzuziehen ist die Darstellung nach einer Modifikation des Verfahrens von Tilden durch Umsetzung von Nitrosyl-schwefelsäure mit Chlorwasserstoff. Die Reaktion wurde in einem ganz aus Glas gefertigten Apparat vorgenommen. Die Nitrosyl-schwefelsäure wurde durch Einwirkung von SO_2 auf rauchende Salpetersäure gewonnen, ihre Lösung in überschüssiger konz. Schwefelsäure durch Einleiten von Luft von überschüssiger Salpetersäure und Stickstoffoxyden befreit und dann im Vakuum mit HCl zur Reaktion gebracht. Das gebildete NOCl wurde im Vakuum, unter Beobachtung der üblichen strengen Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung der Hydrolyse, fraktioniert destilliert und schließlich auf Glaskugeln verteilt, die abgeschmolzen wurden. Die Fraktionierung und die Aufbewahrung des fertigen Analysenproduktes erfolgten zur Vermeidung photochemischer Zersetzung in der Dunkelkammer.

Alle Reagenzien, sowie das Atomgewichts-Silber waren nach den üblichen Methoden sorgfältig gereinigt.

Bestimmt wurden die beiden Verhältnisse $\text{NOCl} : \text{Ag} : \text{AgCl}$. Die 5 ccm fassenden Glaskugeln wurden in einer Stöpselflasche unter Wasser zerbrochen, die klare Lösung abdekantiert, die Glasscherben gewaschen und auf einem Papierfilter gesammelt. Dieses wurde verbrannt und die Glasscherben gewogen.

Die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen wurde durch Bestimmung des Chlor-Gehaltes kontrolliert; die Analysen der drei als vollkommen rein angesehenen Proben werden im einzelnen mitgeteilt. Für die Reinheit dieser drei aufeinanderfolgenden Fraktionen spricht vor allem ihre konstante Zusammensetzung, die nur gegeben sein kann im Falle einer einheitlichen Verbindung oder einer konstant siedenden Mischung, welche die Autoren hier ausschließen zu dürfen glauben, da es sehr unwahrscheinlich erscheint, daß diese zufällig gerade das richtige Atomgewicht des Chlors liefern würde. Es wird weiterhin gezeigt, daß in den drei analysierten Proben alle Verunreinigungen, wie HCl , Cl_2 , NO , N_2 und O_2 vollständig entfernt worden waren.

Verhältnis $\text{NOCl} : \text{Ag}$.				
No.	NOCl im Vak.	Ag im Vak.	$\text{NOCl} : \text{Ag}$	At.-Gew. von Cl
50	3.92308	6.46486	0.606832	35.457 ₀
51	4.16219	6.85896	0.606825	35.456 ₈
52	4.17839	6.88567	0.606824	35.456 ₂
			Mittel 0.606827	35.456 ₈

Als Mittel dieser 3 Bestimmungen ergibt sich das Atomgewicht $\text{Cl} = 35,4565$ in voller Übereinstimmung mit dem Tabellen-Wert.

Rhenium.

Im Vorjahre wurde das Rhenium mit dem Atomgewicht $\text{Re} = 188.7$ in die Tabelle neu aufgenommen. Dieser Wert wurde abgeleitet aus der von W. und I. Noddack quantitativ durchgeführten Reduktion des ReS_2 mittels Wasserstoffs zu metallischem Rhenium. Im Laufe des Berichts-Jahres wurde das neue, als sehr selten angesehene Element durch die deutsche chemische Industrie in größeren Mengen zugänglich gemacht, so daß auch von O. Hönigschmid und R. Sachtleben¹⁸⁾ eine Neubestimmung seines Atomgewichtes mit normalen Gewichtsmengen ausgeführt werden konnte.

Am geeignetsten erwies sich vorläufig zur Bestimmung dieses Atomgewichtes die Analyse des sehr beständigen Silberperrhenats durch die Ermittlung des Verhältnisses $\text{AgReO}_4 : \text{AgBr}$.

Das Silbersalz wurde nach 3 verschiedenen Methoden gewonnen.

1. Kalimperrhenat, das im Handel mit hohem Reinheitsgrad erhältlich ist, wurde mehrmals umkrystallisiert und aus seiner verdünnten Lösung das schwer lösliche Silbersalz mit neutraler Silbernitrat-Lösung gefällt. Da unter diesen Bedingungen zumeist ein Gemisch von Silber- und Kaliumsalz erhalten wird, muß diese Fällung mit Silbernitrat nochmals wiederholt und das Salz einigemal umkrystallisiert werden.

2. und 3. Zuverlässiger erhält man das reine Silbersalz, wenn man Perrheniumsäure mit Silbernitrat resp. mit Silberoxyd in Reaktion bringt. Zur Gewinnung der Perrheniumsäure wird das Kalimperrhenat mit Wasserstoff bei höherer Temperatur reduziert, das Gemisch von Metall und Kaliumoxyd mit Wasser extrahiert, das Metall im Sauerstoff zu Re_2O_7 verbrannt und dieses durch nochmalige Sublimation gereinigt. Das Heptoxyd löst sich sehr leicht in Wasser zur Perrheniumsäure. Letztere gibt mit Silbernitrat das reine Silbersalz; desgleichen löst ihre heiße Lösung rasch Silberoxyd vollkommen klar auf, worauf beim Abkühlen das Silbersalz auskrystallisiert. Die heiße Lösung wird zur Entfernung aller mechanischen Verunreinigungen, wie Staub, durch einen Platin-Gooch-Tiegel filtriert.

Zur Analyse wurde das in reinem Luftstrom geschmolzene Salz verwendet. Beim Schmelzen erleidet es, wie alle Silbersalze, eine geringe Zersetzung, die an der Abscheidung eines schwärzlichen Häutchens an der Oberfläche der sonst farblosen, vollkommen klaren und durchsichtigen Schmelze leicht zu erkennen ist. Diese Zersetzung konnte auf ein Minimum herabgedrückt werden durch Zusatz einer geringen Menge von reiner Perrheniumsäure, deren unverbrauchter Überschuß schon unterhalb der Schmelztemperatur des Silbersalzes leicht verflüchtigt wird.

In der Lösung des gewogenen Silberperrhenats wurde das Verhältnis $\text{AgReO}_4 : \text{AgBr}$ durch Fällung mit reinster Bromwasserstoffsäure und Wägung des Bromsilbers bestimmt.

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

¹⁸⁾ O. Hönigschmid u. R. Sachtleben, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **101**, 309 [1930].

Verhältnis $\text{AgReO}_4:\text{AgBr}$.					
Nr.	Präp.	AgReO_4 im Vak.	AgBr im Vak.	$\text{AgReO}_4:\text{AgBr}$	At.-Gew. von Re
1	I	5.36365	2.81186	1.90751	186.34
2	IIa	7.83577	4.10795	1.90747	186.33
3	IIb	8.55829	4.48684	1.90742	186.33
4	IIb	6.34973	3.32894	1.90743	186.33
5	III	8.90918	4.67111	1.90729	186.30
6	III	6.95494	3.64684	1.90712	186.27
7	III	7.85704	4.11955	1.90726	186.30
		51.82860	27.17309	1.90735	186.31 ₄

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen.....	1:1.65
Maximale Abweichung der Einzelwerte	3.7:10.000
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmung Δ_1	$\pm 1.3:10.000$
Mittlerer Fehler des Mittelwertes Δ_2	$\pm 0.5:10.000$

Diese Analysen ergeben als Mittel für das gesuchte Atomgewicht den Wert $\text{Re} = 186.31$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.02 .

Dieser Wert ist um 2.4 Einheiten, also um 1% niedriger als der in der Tabelle angeführte. Da dieser alte Wert nur aus den Resultaten einer vorläufigen, mit sehr kleinen Mengen, ca. 100 mg, ausgeführten Analyse des Disulfids abgeleitet wurde, diese Methode jedoch, wie O. Hönigschmid und R. Sachtleben zeigen konnten, zu einer genauen Atomgewichts-Bestimmung nicht geeignet erscheint, der neue Wert hingegen nach einer zuverlässigen, klassischen Methode mit ausreichenden Substanzmengen bestimmt wurde, betrachtet ihn die Kommission als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Rheniums und nimmt deshalb die Zahl

$$\text{Re} = 186.31$$

in die Tabelle auf.

III. Die chemischen Elemente und Atomarten nach dem Stande der Isotopen-Forschung.

A. Massen-spektroskopische Ergebnisse.

Die Methoden der Atomgewichts-Bestimmung auf massen-spektroskopischem Wege sind durch F. W. Aston wieder um einen entscheidenden Schritt vorwärts gekommen.

In einem früheren Bericht ist auf die Bedeutung des von Aston eingeführten Begriffs des „Packungs-Anteils“ der Atome hingewiesen worden¹⁹⁾. Unter „Packungs-Anteile“ einer Atomart versteht Aston die Abweichung des Atomgewichts von der Ganzzahligkeit, dividiert durch die Anzahl der das Atom aufbauenden Protonen. Aston konnte durch Feststellung dieses Packungs-Anteils aus seinen Massen-Spektrogrammen genaue Atomgewichts-Bestimmungen für eine ganze Reihe von Einzelatomarten durchführen, bei Rein-Elementen damit also ihr „praktisches Atomgewicht“, bezogen auf $\text{O} = 16$, bestimmen.

Der neue Fortschritt Astons besteht nun darin, daß er auf mikro-photometrischem Wege die relative Beteiligung der einzelnen Isotope eines

¹⁹⁾ VIII. Bericht, B. 61, 31 [1928].

Misch-Elementes quantitativ feststellt²⁰⁾. Mit der Kenntnis der auf ganze Zahlen abgerundeten Einzelatomgewichte der das Element, zusammensetzenden Isotope und ihrer relativen Intensität ergibt sich das sogenannte mittlere Atomgewicht des Misch-Elementes. Unter Berücksichtigung seines durchschnittlichen Packungs-Anteiles erhält man dann das praktische Atomgewicht des Elements, bezogen auf die Aston'sche Atomgewichts-Basis $O_{16} = 16$. Da der Sauerstoff kein Rein-Element ist, sondern außer O_{16} noch — in sehr kleinen Mengen — die Isotope O_{18} und O_{17} enthält²¹⁾, ist die chemische Atomgewichts-Basis $O = 16$ (Misch-Element) etwas höher als die Aston'sche massen-spektroskopische; der Unterschied beträgt etwa $1/10000$ vom Atomgewicht des Sauerstoffs. Um die Aston'schen Atomgewichte also auf die chemischen „praktischen Atomgewichte“ umzurechnen, müssen die Aston'schen Werte im Verhältnis 15,998 : 16 verkleinert werden²²⁾.

Die von Aston bisher durchgeführten Bestimmungen beziehen sich auf die schon länger als isotonen-reich bekannten Elemente Krypton, Xenon und Quecksilber²³⁾. Ihnen schließen sich Atomgewichts-Bestimmungen von Chrom und Molybdän an, die erst jetzt von Aston als Misch-Elemente erkannt und untersucht worden sind.

Die Ergebnisse sind folgende:

Krypton.

Einzelatomgewichte	78	80	82	83	84	86
Häufigkeit in %	0.42	2.45	11.79	11.79	56.85	16.70

Als mittleres Atomgewicht findet man hieraus den Wert 83.857; korrigiert auf den durchschnittlichen Packungs-Anteil von 8.8×10^{-4} für Krypton, ergibt sich hieraus 83.783, bezogen auf $O_{16} = 16$. Weiter korrigiert auf die chemische Basis $O = 16$, erhält man schließlich als praktisches Atomgewicht des Misch-Elementes Krypton den Wert 83.77 ± 0.02 .

Xenon.

Einzelatomgewichte	124	126	128	129	130	131	132	134	136
Häufigkeit in %	0.08	0.08	2.30	27.13	4.18	20.67	26.45	10.31	8.79

Hieraus ergibt sich als mittleres Atomgewicht 131.35; korrigiert auf den Packungs-Anteil 131.28 und berechnet für $O = 16$ als praktisches Atomgewicht 131.27 ± 0.04 .

Quecksilber.

Einzelatomgewichte	196	198	199	200	201	202	204
Häufigkeit in %	0.10	9.89	16.45	23.77	13.67	29.27	6.85

Als mittleres Atomgewicht folgt hieraus 200.63, und unter Berücksichtigung des fast zu vernachlässigenden kleinen Packungs-Anteils als praktisches Atomgewicht (für $O = 16$) der Wert 200.62 ± 0.05 .

Vergleicht man diese Ergebnisse an Krypton, Xenon und Quecksilber mit den bisher üblichen praktischen Atomgewichten dieser Elemente, so

²⁰⁾ F. W. Aston, Proceed. Roy. Soc. London A **126**, 511 [1930].

²¹⁾ X. Bericht, B. **63**, 19 [1930].

²²⁾ X. Bericht, B. **63**, 21 [1930].

²³⁾ F. W. Aston, Proceed. Roy. Soc., London A **126**, 511 [1930].

sieht man eine sehr gute Übereinstimmung beim Quecksilber, dagegen um etwa ein volles Prozent abweichende Werte bei den beiden Edelgasen (siehe unten die Zusammenstellung). Aston hält daher eine Neubestimmung der genauen Dichten von Krypton und Xenon, also eine Nachprüfung der früheren Atomgewichts-Bestimmungen, für notwendig.

Aston führt in seiner Arbeit noch den Begriff des „Isotopen-Momentes“ ein. Das Isotopen-Moment ist definiert als Summe der Produkte aus Häufigkeit mal Abstand vom mittleren Atomgewicht des Misch-Elementes. Das Isotopen-Moment eines Rein-Elements ist danach 0; für ein Misch-Element, das aus zwei gleich häufigen, um die Masse 2 verschiedenen Isotopen besteht, z. B. für Brom 79 und 81, ist es $0.5 \times 1 + 0.5 \times 1 = 1$; hätte Brom die Zusammensetzung $0.5 \text{ Br}_{78} + 0.5 \text{ Br}_{82}$, dann wäre dessen Isotopen-Moment = 2 usw.. Aston betrachtet das Isotopen-Moment als ein annäherndes Maß für den wahrscheinlichen Fehler einer Atomgewichts-Bestimmung aus dem Massen-Spektrum und als ein genaues Maß für die Leichtigkeit, mit der das Atomgewicht eines Misch-Elementes durch Anwendung physikalischer Methoden (Diffusion, ideale Verdampfung) geändert werden kann. Die Isotopen-Momente der oben genannten 3 Elemente sind nach Aston für Krypton = 0.87, Xenon = 1.71, Quecksilber = 1.40.

Chrom und Molybdän.

Beim Chrom war früher von Aston nur eine einzige Atomart festgestellt worden, Molybdän war noch nicht untersucht. Durch Verwendung der Carbonyle dieser Metalle konnte Aston diese Elemente nun genauer untersuchen. Das Chrom besteht aus 4²⁴⁾, das Molybdän aus nicht weniger als 7 Isotopen²⁵⁾.

Im einzelnen sind die Ergebnisse die folgenden:

Chrom:

Einzelatomgewichte	50	52	53	54
Häufigkeit in %	4.9	81.6	10.4	3.1

Der Packungs-Anteil ist $-10 \times 10^{-4} \pm 3$. Hieraus ergibt sich in bezug auf O = 16 das praktische Atomgewicht des Chroms zu 52.011 ± 0.006 , in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem Wert der Atomgewichts-Tabelle.

Die Atomart Chrom₅₀ ist isobar mit dem noch zweifelhaften Ti₅₀; Cr₅₄ ist isobar mit Fe₅₄.

Molybdän:

Einzelatomgewichte	92	94	95	96	97	98	100
Häufigkeit in %	14.2	10.0	15.5	17.8	9.6	23.0	9.8

Sehr auffallend beim Molybdän sind die geringen Intensitäts-Unterschiede der einzelnen Atomarten über den großen Atomgewichts-Bereich hinweg.

Der Packungs-Anteil konnte beim Molybdän noch nicht so genau bestimmt werden wie beim Chrom, er scheint etwa -5.5×10^{-4} zu sein; auch die Angaben für die Häufigkeit sind noch nicht ganz so sicher, wie bei den vorher untersuchten Elementen.

²⁴⁾ F. W. Aston, Nature **126**, 200 [1930].

²⁵⁾ F. W. Aston, Nature **126**, 348 [1930].

Als praktisches Atomgewicht (für $O = 16$) ergibt sich aus den Befunden der Wert 95.97 ± 0.05 in guter Übereinstimmung mit dem Wert 96.0 der Atomgewichts-Tabelle.

Mo_{92} und Mo_{94} sind isobar mit den sicher festgestellten Atomarten Zr_{92} und Zr_{94} ; Mo_{96} ist isobar mit dem noch zweifelhaften Zr_{96} .

In der Zusammenstellung sind die von Aston bestimmten „praktischen Atomgewichte“ der oben besprochenen komplexen Elemente den bisher üblichen Werten gegenübergestellt.

Element	praktisches Atomgewicht	
	nach Aston	nach den bisherigen Methoden
Cr	52.011 ± 0.006	52.01
Kr	83.77 ± 0.02	82.9
Mo	95.97 ± 0.05	96.0
X	131.27 ± 0.04	130.2
Hg	200.62 ± 0.05	200.61

B. Banden-spektroskopische Ergebnisse.

Die im letzten Bericht besprochene neue Methode der Verwendung der Banden-Spektren zum Nachweis bisher unbekannter, sehr schwacher Isotope wurde weiter fortgeführt.

Sauerstoff.

Die Existenz der beiden Isotope O_{18} und O_{17} wurde von ihren Entdeckern W. F. Giaque und H. L. Johnston²⁶⁾, sowie von H. D. Babcock²⁷⁾ erneut festgestellt; ihre relative Intensität, verglichen mit O_{16} , ist nach diesen Forschern, wie schon früher angegeben²⁸⁾, $O_{18} : O_{16} = 1 : 1256$ und $O_{17} : O_{16} = 1 : 10000$.

In Bestätigung des Vorkommens dieser beiden neuen Sauerstoff-Isotope in den Banden-Spektren des Stickstoffoxyds überprüft S. M. Naudé²⁹⁾ die relative Intensität $O_{18} : O_{16}$ in diesem Gas und weist darauf hin, daß das Stickstoffoxyd für diese Bestimmung ein geeigneteres Gas ist als der atmosphärische Sauerstoff³⁰⁾. Naudé gibt für das Verhältnis $O_{18} : O_{16}$ den Wert $1 : 1075 \pm 110$ an, er findet also eine etwas stärkere Beteiligung von O_{18} im Sauerstoff als die oben genannten Autoren. Für die Umrechnung $O_{16} = 16$ auf $O = 16$ (siehe oben) macht dieser geringe Unterschied gegenüber den früheren Angaben nichts aus.

Von einem anderen Gesichtspunkte aus untersuchten A. Mecke und K. Wurm³¹⁾ das neue Sauerstoff-Isotop O_{18} . Aus den atmosphärischen Sauerstoff-Banden errechnen sie das genaue Atomgewicht von O_{18} . Unter Zugrundelegung eines Normalgewichts von 16.000 für O_{16} finden sie für O_{18} den Wert 17.991 ± 0.01 . Wenn sie diesem Wert auch noch keine absolute Genauigkeit beilegen, so schließen die Verfasser doch, daß die Massen-Differenz der beiden Isotope sicher kleiner ist als 2.000; die beiden Isotope müßten

²⁶⁾ W. F. Giaque u. H. L. Johnston, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3528 [1929].

²⁷⁾ H. D. Babcock, Proceed. National Acad. Sciences Washington **15**, 471 [1929].

²⁸⁾ X. Bericht, B. **63**, 20 [1930]. ²⁹⁾ X. Bericht, B. **63**, 21 [1930].

³⁰⁾ S. M. Naudé, Physical Rev. **36**, 333 [1930].

³¹⁾ A. Mecke u. K. Wurm, Ztschr. Physik **61**, 37 [1930].

danach also etwas verschiedene Packungs-Anteile haben. In Übereinstimmung mit W. F. Giaouque und H. L. Johnston³²⁾ glauben die Verfasser, daß sich aus den Banden-Spektren Atomgewichte isotoper Begleiter, bezogen auf die Hauptkomponente, mit einer Genauigkeit von 1 : 10000 werden bestimmen lassen.

Stickstoff.

Bei seinen Untersuchungen über die Banden-Spektren des Stickstoffoxyds beobachtete Naudé vier verschiedene Molekel-Arten, die den Verbindungen $N_{14}O_{16}$, $N_{14}O_{18}$, $N_{14}O_{17}$ und $N_{15}O_{16}$ entsprechen³³⁾. Außer den neuen Sauerstoff-Isotopen existiert also ein bisher unbekanntes Stickstoff-Isotop N_{15} . In einer ausführlichen Arbeit³⁴⁾ werden einerseits die Beweise für die Existenz dieser Isotope erbracht, andererseits wird die relative Häufigkeit des N_{15} zu N_{14} durch Vergleich mit dem Verhältnis O_{18} zu O_{16} zu ermitteln gesucht (vergl. auch oben Sauerstoff). Der Verfasser schließt auf einen Wert $N_{15} : N_{14} = 1 : 700 \pm 140$. Als maximale Fehler-Möglichkeit werden also 20% angegeben. Danach scheint das neue Isotop im Stickstoff etwas stärker vertreten zu sein als O_{18} im Sauerstoff.

Berechnet man aus dieser Beteiligung des N_{15} im Misch-Element Stickstoff unter Einsetzung von dessen praktischem Atomgewicht 14.008₃ das Einzelatomgewicht von N_{14} , so erhält man für dieses den Wert 14.0069 \pm 0.0012. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Aston'schen Wert für N_{14} , wenn man Aston's Angabe 14.008 im Verhältnis $O_{16} : O = 15.998 : 16$ umrechnet. Der Aston'sche Wert für N_{14} ist dann nämlich 14.0063 \pm 0.0029.

Der Verfasser macht noch für eine Reihe anderer Atomarten die Umrechnung der von Aston auf $O_{16} = 16$ bezogenen Atomgewichts-Angaben auf die entsprechenden Zahlen der chemischen Basis $O = 16$. Die Übereinstimmung dieser umgerechneten Aston'schen Werte mit den chemisch ermittelten Atomgewichten ist dabei teilweise noch besser als bisher, so z. B. beim Helium. Doch sind diese Korrekturen so geringfügig, daß sie zurzeit noch innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen liegen. Von der Wiedergabe einer Zahlen-Tabelle sei daher vorläufig abgesehen. — Vergl. hierzu auch die Erörterung von E. Moles³⁵⁾, der ebenfalls zu dem Ergebnis kommt, daß die uneinheitliche Natur des Sauerstoffs vorläufig die auf der Basis $O = 16.000$ beruhenden Werte der Atomgewichte nicht beeinflussen kann.

Bestätigt wird die Existenz des neuen Stickstoff-Isotops in einer Untersuchung von G. Herzberg³⁶⁾ über das Spektrum der elektrodenlosen Ringentladung in Stickstoff. Der Verfasser schließt aus seinen Versuchen auf eine Verschiedenheit des Massendefekts von N_{15} und N_{14} . Als relative Häufigkeit der beiden Isotope gibt der Verfasser 1 : 800 an, ein Wert der mit den Naudé'schen Angaben innerhalb der von diesem Verfasser angegebenen Fehlergrenzen übereinstimmt.

³²⁾ X. Bericht, B. 63, 21 [1930].

³³⁾ S. M. Naudé, Physical Rev. 34, 1498 [1929], 35, 130 [1930].

³⁴⁾ S. M. Naudé, Physical Rev. 36, 333 [1930].

³⁵⁾ E. Moles, Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 28, 127 [1930].

³⁶⁾ G. Herzberg, Ztschr. physikal. Chem. B, 9, 43 [1930].

Chlor.

In einer Untersuchung über die direkte Messung der Form und Breite ultraroter Spektrallinien des Chlorwasserstoffs findet H. Becker³⁷⁾ eine Andeutung für die Existenz eines Chlor-Isotops Cl_{39} . Durch Auffindung einer der Kernmasse 39 entsprechenden Absorptionsbande im Rotations-schwingungsspektrum des Chlorwasserstoffs wird diese Vermutung bestätigt³⁸⁾.

Eine Schätzung der relativen Intensität ist nicht möglich, sicher besitzen nur sehr wenig Cl-Atome die Masse 39.

Auch Aston hatte schon vor längerer Zeit an der Stelle 39 beim Chlor eine Schwärzung gefunden. Da er sie aber nicht bei allen Chlorverbindungen beobachten konnte, zweifelte er an der Realität auch im ersteren Falle und hat Cl_{39} nicht in seine Tabelle übernommen.

Blei.

Nachdem L. Grebe und H. Konen³⁹⁾ schon vor längerer Zeit einen Isotopie-Effekt in den Banden-Spektren von Uranblei und Thorblei festgestellt hatten, beobachtete neuerdings R. Mecke⁴⁰⁾ eine Dublett-Aufspaltung im gewöhnlichen Blei, die in befriedigender Weise mit dem zu erwartenden Effekt für Pb_{206} und Pb_{208} übereinstimmte. Das von Aston im Massen-Spektrogramm außerdem nachgewiesene schwächere Isotop Pb_{207} wurde allerdings nicht gefunden. Der Nachweis des letzteren, neben Pb_{206} und Pb_{208} , gelang S. Bloomenthal⁴¹⁾, der die drei Isotope des Bleis im Banden-Spektrum einer Bogen-Entladung von gewöhnlichem Blei in derselben relativen Intensität vorfand, wie sie von Aston angegeben wird. Ein Uranblei (Atomgewicht 206.1) gab dagegen, der Erwartung gemäß, im wesentlichen nur das Spektrum von Pb_{206} .

C. Zur Frage der Existenz stabiler Elemente zwischen Uran und Blei.

Nach einer von Harkins zuerst ausgesprochenen Regel sind Elemente gerader Ordnungszahl fast ohne Ausnahme häufiger als die ihnen im Periodischen System benachbarten Elemente ungerader Ordnungszahl. Man konnte daher mit der Möglichkeit rechnen, daß inaktive oder sehr schwach aktive Isotope des Poloniums oder des Radiums existieren. Natürlich durfte man diese Stoffe nicht in Uran- oder Thor-Mineralien suchen, sondern mußte sie, falls sie überhaupt vorkommen, in Verbindungen solcher Elemente erwarten, die den gesuchten chemisch und kristallographisch möglichst ähnlich sind.

Polonium.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, untersuchten G. v. Hevesy und A. Guenther⁴²⁾ eine Anzahl Tellur- und Wismut-Mineralien auf ein stabiles Polonium-Isotop. Sie fügten der Lösung des zu untersuchenden Minerals

³⁷⁾ H. Becker, *Ztschr. Physik* **59**, 583 [1930].

³⁸⁾ H. Becker, *Ztschr. Physik* **59**, 601 [1930].

³⁹⁾ L. Grebe u. H. Konen, *Physikal. Ztschr.* **22**, 546 [1921].

⁴⁰⁾ R. Mecke, *Naturwiss.* **17**, 122 [1930].

⁴¹⁾ S. Bloomenthal, *Physical Rev.* **35**, 34 [1930].

⁴²⁾ G. v. Hevesy u. A. Guenther, *Nature* **125**, 744 [1930].

Tabelle I.

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

Ordnungs- zahl	Symbol	Element	Praktisches Atomgew.	Anzahl der Atom- arten	Einzel-Atomgew. ⁴⁴⁾
1	H	Wasserstoff	1.0078	1	1.0078
2	He	Helium	4.002	1	4
3	Li	Lithium ...	6.940	2	6b, 7a
4	Be	Beryllium .	9.02	1	9
5	B	Bor	10.82	2	10b, 11a
6	C	Kohlenstoff	12.000	1 + [1]	12a, [13b]
7	N	Stickstoff ..	14.008	1 + [1]	14 [15]
8	O	Sauerstoff ..	16.0000	1 + [2]	16a, [17c], [18b]
9	F	Fluor	19.00	1	19
10	Ne	Neon	20.18	3	20a, 21c, 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 ..	31.02	1	31
16	S	Schwefel ...	32.06	3	32a, 33c, 34b
17	Cl	Chlor	35.457	2 + [1]	35a, 37b [39c]
18	Ar	Argon	39.94	2	36b, 40a
19	K	Kalium	39.104	2	39a, 41b ⁴⁵⁾
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 .	50.95	1	51
24	Cr	Chrom	52.01	4	50c, 52a, 53b, 54d
25	Mn	Mangan ...	54.93	1	55
26	Fe	Eisen	55.84	2	54b, 56a
27	Co	Kobalt	58.94	1	59
28	Ni	Nickel	58.69	2	58a, 60b
29	Cu	Kupfer	63.57	2	63a, 65b
30	Zn	Zink	65.38	7	64a, 65e, 66b, 67d, 68c, 69g, 70f
31	Ga	Gallium ...	69.72	2	69a, 71b
32	Ge	Germanium	72.60	8	70c, 71g, 72b, 73d, 74a, 75e, 76f, 77h
33	As	Arsen	74.93	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	78e, 80d, 82c, 83c, 84a, 86b
37	Rb	Rubidium ..	85.45	2	85a, 87b ⁴⁵⁾
38	Sr	Strontium .	87.63	2	86b, 88a
39	Y	Yttrium ...	88.93	1	89
40	Zr	Zirkonium .	91.22	3 (4)	90a, 92c, 94b, (96)

⁴⁴⁾ Die Buchstaben-Indices geben nach Aston die relative Beteiligung der betreffenden Atomart in dem Misch-Element an (a = stärkste, b = schwächere Komponente usw.). Die rund eingeklammerten Zahlen sind zweifelhafte Werte, die nur der Vollständigkeit halber mit angeführt sind. Die in eckiger Klammer stehenden Isotopen Atomarten sind aus banden-spektroskopischen Messungen festgestellt. Ihre Intensität ist äußerst gering.

⁴⁵⁾ Die kursiv gedruckten Atomgewichte sind dem radioaktiven Bestandteil des betr. Elements zuzuordnen. (Für das Rubidium 87 ist dieser Schluß noch hypothetisch.)

Fortsetzung der Tabelle 1.

Ordnungs- zahl	Symbol	Element	Praktisches Atomgew.	Anzahl der Atom- arten	Einzel-Atomgew. ⁴⁾
42	Mo	Molybdän..	96.0	7	92d, 94e, 95c, 96b, 97g, 98a, 100f
47	Ag	Silber	107.880	2	107a, 109b
48	Cd	Cadmium ..	112.41	6	110c, 111e, 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.....	126.93	1	127
54	X	Xenon ...	130.2	9	124h, 126h, 128g, 129a, 130f, 131c, 132b, 134d, 136e
55	Cs	Caesium ...	132.81	1	133
56	Ba	Barium	137.36	1 (2)	(136), 138
57	La	Lanthan ...	138.90	1	139
58	Ce	Cerium	140.13	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, 198e, 199c, 200b, 201d, 202a, 204f
82	Pb	Blei	207.21	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	(Ti ₅₀)	Cu ₆₅	Zn ₆₉	Zn ₇₀	Ga ₇₁	Ge ₇₄
Ca ₄₀	Cr ₅₀	Zn ₆₅	Ga ₆₉	Ge ₇₀	Ge ₇₁	Se ₇₄
Ge ₇₅	Ge ₇₆	Ge ₇₇	Se ₇₈	Se ₈₀	Se ₈₂	Kr ₈₆
As ₇₅	Se ₇₆	Se ₇₇	Kr ₇₈	Kr ₈₀	Kr ₈₂	Sr ₈₆
Zr ₉₂	Zr ₉₄	(Zr ₉₆)	Cd ₁₁₂	Cd ₁₁₄	In ₁₁₅	Cd ₁₁₆
Mo ₉₂	Mo ₉₄	Mo ₉₆	Sn ₁₁₃	Sn ₁₁₄	Sn ₁₁₅	Sn ₁₁₆
Sn ₁₃₁	Sn ₁₃₄	Te ₁₂₈	Te ₁₂₈	Te ₁₃₀	X ₁₃₆	Ce ₁₄₂
Sb ₁₃₁	X ₁₂₄	X ₁₂₆	X ₁₂₈	X ₁₈₀	(Ba ₁₃₆)	Nd ₁₄₂

bekannte Mengen Polonium hinzu und schieden das Polonium elektrolytisch wieder ab. Aus der auf radioaktivem Wege leicht feststellbaren Ausbeute an zugesetztem Polonium ergibt sich zugleich die Ausbeute an dem inaktiven Isotop, falls ein solches anwesend ist. Die Versuche verliefen negativ. Die Verfasser schließen daraus, daß ein stabiles Polonium-Isotop sicher nicht zu mehr als 10^{-11} g pro Gramm Mineral vorhanden sein kann.

Radium.

Ganz ähnliche Versuche wurden schon vor längerer Zeit von O. Hahn und K. Donat⁴³⁾ durchgeführt, um ein stabiles Radium-Isotop in Barium-Mineralien aufzufinden. 220 kg Bariumbromid, aus Witherit bereitet, wurden nach den Methoden der Radium-Gewinnung fraktioniert kristallisiert. Das Verfahren mußte zu einer 500000-fachen Anreicherung des hypothetischen Radium-Isotops führen, ergab aber ein negatives Resultat. Die Verfasser schließen hieraus, daß ein stabiles Radium-Isotop in Barium-Mineralien bis herab zu einem Gehalt von 2×10^{-10} g pro Gramm Barium als ausgeschlossen zu betrachten ist.

1. Roderich Graf:

Über einige 2,4-substituierte Derivate des Pyridins^{1,2)}.

(Eingegangen am 5. November 1930.)

In vorliegender Arbeit wurde der Abbau der 4-Chlor-picolinsäure, sowie der 4-Jod-picolinsäure nach Curtius im Wege über das Hydrazid und das Azid zu dem 4-Chlor-2-amino-pyridin durchgeführt. Der Versuch, die Chlor-picolinsäure nach dem abgekürzten Verfahren von Naegeli³⁾ über das Säure-chlorid direkt zum Amino-chlor-pyridin abzubauen, scheiterte an der geringen Reaktionsfähigkeit des Säure-chlorids mit Natriumazid. Bei der Einwirkung einer benzolischen Lösung des Chlorids auf Hydrazin-Hydrat wurde das für den weiteren Abbau ungeeignete Di-4-chlor-picolinsäure-hydrazid erhalten. Zur Darstellung des einfachen Hydrazids erwies es sich am vorteilhaftesten, die Säure mittels Thionylchlorids in ihr Chlorid überzuführen, dieses mit überschüssigem absol. Methylalkohol in das Ester-Chlorhydrat und weiterhin den freien Ester zu verwandeln. Letzterer liefert das Hydrazid in nahezu quantitativer Ausbeute. Beim Versuch, durch Verkochen einer absol.-alkohol. Lösung des Hydrazids mit Amylnitrit unter Umgehung der Isolierung des Azids zur Abbaustufe des Urethans zu gelangen, wurde eine schwer lösliche, wenig reaktionsfähige Substanz erhalten, die bei 272°, ohne zu schmelzen, verkohlte. Dagegen führte die Verkochung des Azids mit verd. Essigsäure direkt zum 2-Amino-4-chlor-pyridin.

Ähnlich wie Tschitschibabin⁴⁾ bei der Benzoylierung des 2-Amino-pyridins ein Mono- und ein Dibenzoylderivat erhalten konnte, lieferte auch das 2-Amino-4-chlor-pyridin, nach Schotten-Baumann benzoyliert, das Dibenzoylderivat, das bei anhaltendem Sieden mit Alkohol unter Bildung von Benzoesäure-ester in das Monobenzoylderivat überging. Durch Diazotierung der Halogen-amino-pyridine in verd.-schwefelsaurer Lösung wurden noch die entsprechenden hydroxylierten Halogen-pyridine dargestellt.

⁴³⁾ O. Hahn u. K. Donat, Ztschr. physikal. Chem. A **139**, 143 [1928].

¹⁾ Durchgeführt mit Unterstützung der „Deutschen Gesellschaft der Wissenschaften und Künste für die tschechoslowakische Republik“.

²⁾ Über die Einwirkung von Thionylchlorid bei höherer Temperatur auf Pyridin-carbonsäuren s. a. Hans Meyer u. R. Graf, B. **61**, 2202 [1928].

³⁾ Helv. chim. Acta **12**, 227 [1929].

⁴⁾ B. **55**, 998 [1922].