

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

1936, Nr. 3.

— Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

4. März.

Sechster Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie.

G.-P. Baxter (Vorsitzender), O. Hönigschmid und P. Lebeau.

(Eingegangen am 1. Februar 1936.)

Der folgende Bericht der Kommission umfaßt die zwölf Monate vom 30. September 1934 bis zum 30. September 1935¹⁾.

Es wurden drei Änderungen in der Tabelle der Atomgewichte vorgenommen. Die Werte für Tantal und Radium wurden geändert von 181.4 und 225.97 in 180.88 resp. 226.05. Protactinium mit dem Atomgewicht 231 wurde in die Tabelle neu aufgenommen.

Kohlenstoff. — Seit einiger Zeit erschien es wahrscheinlich, daß der internationale Wert für das Atomgewicht des Kohlenstoffs, 12.00, zu niedrig ist (s. Berichte dieser Kommission für 1933 und 1934). Die neuesten Bestimmungen der Dichten und Kompressibilitäten gasförmiger Kohlenwasserstoffe und der Oxyde des Kohlenstoffs ergaben höhere Werte als diesen. Überdies scheint das aus massen-spektroskopischen Resultaten²⁾ abgeleitete und auf die chemische Basis umgerechnete Isotopen-Gewicht von C¹² ein wenig höher zu sein als 12.00. Wird das Häufigkeits-Verhältnis von C¹³:C¹² nach Jenkins und Orenstein³⁾ zu 1/106 oder nach Aston⁴⁾ zu 1/140 angenommen, so erhöht sich der Mittelwert für das Atomgewicht des natürlichen Isotopen-Gemisches um etwa 0.01 einer Atomgewichts-Einheit.

Wiewohl der Wert 12.01 dem wahren Atomgewicht näher zu kommen scheint als der Tabellenwert 12.00, wurde doch vorläufig von einer Änderung abgesehen, da die Ergebnisse chemischer Atomgewichts-Bestimmungen, die sich derzeit im Gange befinden, abgewartet werden sollen.

¹⁾ Die Verfasser von Abhandlungen über Atomgewichtsfragen werden gebeten, Separatabzüge ihrer Arbeiten jedem der Mitglieder der Kommission zu übersenden.

Anschriften: Prof. G. P. Baxter, Coolidge Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A.; Prof. O. Hönigschmid, Sophienstraße 9/II, München, Deutschland; Prof. P. Lebeau, Faculté de Pharmacie, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6^e), Frankreich.

²⁾ Proceed. Roy. Soc. London (A) **149**, 400 (1935); Nature **135**, 541 (1935).

³⁾ Proceed. Acad. Science Amsterdam **35**, 1212.

⁴⁾ loc. cit.

Kalium. -- Johnson⁵⁾ bestimmte das Verhältnis KCl: Ag. Es wurden fünf Proben von Kaliumchlorid hergestellt, deren Herkunft und Gewinnungsmethoden im folgenden angegeben sind:

1. Norwegisches Kaliumoxalat. Sechs Krystallisationen als Oxalat und eine als Chlorid, sowie Schmelzen.

2. Deutsches Kaliumnitrat. Zehn Krystallisationen als Nitrat, drei Fällungen als Chlorid mit Chlorwasserstoff mit dazwischen geschaltetem Schmelzen und Umkrystallisieren aus Wasser.

3. Deutsches Kaliumchlorat. Zehn Krystallisationen als Chlorat und Zersetzung zu Chlorid.

4. Deutsches Kaliumchlorid. Eine Krystallisation aus Wasser, zwei Fällungen mit Chlorwasserstoff, dazwischen Schmelzen und Krystallisation aus Wasser, eine Krystallisation aus konstant siedender Salzsäure, eine aus Wasser und Schmelzen.

5. Searles Lake, Californien, U. S. A., Kaliumchlorid. Eine Krystallisation aus verd. Ammoniak, zwei aus Wasser, eine aus *n*-Salzsäure (hergestellt aus der gleichen Probe von Kaliumchlorid), acht Krystallisationen aus Wasser und Schmelzen.

Alle fünf Proben wurden weiter dreimal aus Wasser umkrystallisiert, durch Platinschwamm filtriert und wiederum krystallisiert.

Für die Wägung wurde das Salz im Stickstoff geschmolzen (in einem Pt-Rh-Schiffchen), und nachdem es in so viel Wasser gelöst war, um eine 0.2-*n*. Lösung zu geben, wurde diese tropfenweise zu einer gleichfalls 0.2-*n*. Lösung der äquivalenten Silbermenge zugefügt. Bei Ausführung der Analysen 3, 12, 13, 14 und 15 wurden beide Lösungen tropfenweise zu 200 ccn Wasser zufließen gelassen. Nachdem die Fällung 13—15 Tage bei Zimmer-temperatur gestanden hatte, wurde nach Abkühlung auf 0° der Endpunkt nach der „Standard-Lösung“-Methode (Johnson) nephelometrisch bestimmt.

Atomgewicht des Kaliums.

Probe	KCl	Ag	KCl:Ag	Atomgew.
1	7.174405	10.38101	0.691109	39.100
2	7.159125	10.35886	0.691111	39.100
3	7.139503	10.33051	0.691108	39.100
4	7.110874	10.28910	0.691107	39.100
5	7.119655	10.30174	0.691112	39.100
1	7.113533	10.29294	0.691108	39.100
2	7.124221	10.30839	0.691109	39.100
3	7.241729	10.47841	0.691110	39.100
4	7.128585	10.31474	0.691107	39.100
5	7.163709	10.36550	0.691111	39.100
1	7.132066	10.31981	0.691104	39.099
2	7.151197	10.34747	0.691106	39.100
3	7.230660	10.46250	0.691103	39.099
4	7.212326	10.43594	0.691105	39.099
5	7.102363	10.27681	0.691106	39.100
		Mittel	0.691108	39.100

⁵⁾ Journ. physical. Chem. **39**, 781 [1905].

Das so ermittelte Atomgewicht des Kaliums ist ein wenig höher als der jüngst von anderen Autoren mit Hilfe des gleichen Verhältnisses gefundene, sowie auch der in die internationale Tabelle aufgenommene Wert.

Chrom. — Nunez⁶⁾ hat eine neue Bestimmung des Atomgewichtes des Chroms ausgeführt durch Ermittlung der Verhältnisse von Chromylchlorid zu Silber und zu Silberchlorid.

Als Ausgangsmaterial diente Kaliumbichromat, das nach sechs Krystallisationen aus schwach saurer Lösung mit Natriumchlorid gemischt wurde; auf dieses Gemisch ließ man in einem luftleeren Glasapparat konz. Schwefelsäure auftropfen. Das so erhaltene Chromylchlorid wurde durch mehrere Destillationen im Vakuum gereinigt, deren erste zwei ausgeführt wurden, nachdem das Material jedesmal 24 Stdn. im Kontakt mit pulverförmigem Silber verblieben war.

Ein Präparat für Vorversuche, dargestellt in einem Apparat, dessen Schliffverbindungen mit einem Gemisch von Vaseline und Paraffin gedichtet waren, diente für die Analysen der Serie I. Die Präparate II und III wurden in einem Glasapparat hergestellt, dessen einzelne Teile direkt verschmolzen waren. Sie stellen den Vor- bzw. Nachlauf ein und derselben Probe dar. Das Endprodukt wurde in Glaskugeln gesammelt und diese zugeschmolzen. Diese Operationen wurden in diffusem künstlichem Licht vorgenommen und Vorsichts-Maßnahmen getroffen, um eine Zersetzung des Produktes durch kurzwelliges Licht zu vermeiden.

Die Kugeln wurden gewogen und unter Wasser zerbrochen. In der Lösung wurde das Verhältnis $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 : 2\text{Ag}$ durch gravimetrische Titration mit Hilfe des Nephelometers bestimmt. Schließlich wurde auch das gefällte Chlorsilber gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Menge des im Waschwasser gelösten Chlorsilbers wurde nephelometrisch bestimmt.

Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Atomgewicht des Chroms.

Präp. Nr.	CrO_2Cl_2	Ag	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2 : 2\text{Ag}$	Atomgew.	AgCl	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2 : 2\text{AgCl}$	Atomgew.
I 1	2.23946	3.11873	0.718068	52.016	4.14375	0.540443	52.017
I 2	3.40565	4.74299	0.718039	52.010	6.30183	0.540422	52.011
		Mittel	0.718054	52.013		0.540432	52.014
II 1	3.95716	5.51087	0.718064	52.016	7.32206	0.540443	52.017
II 2	5.20776	7.25239	0.718075	52.018	9.63597	0.540450	52.019
II 3	3.81350	5.31090	0.718052	52.013	7.05634	0.540436	52.015
II 4	4.00910	5.58329	0.718053	52.013	7.41855	0.540416	52.009
II 5	2.99479	4.17077	0.718042	52.011	5.54165	0.540415	52.009
		Mittel	0.718057	52.014		0.540432	52.014
III 6	3.78022	5.26473	0.718027	52.008	6.99504	0.540414	52.009
III 7	2.94949	4.10753	0.718069	52.017	5.45773	0.540424	52.012
III 8	1.41900	1.97620	0.718045	52.011	2.62570	0.540427	52.012
		Mittel	0.718047	52.012		0.540422	52.011
		Gesamtmittel	0.718053	52.013		0.540429	52.013

Das Resultat 52.013 bestätigt den in die Tabelle aufgenommenen Wert 52.01.

⁶⁾ Anal. Soc. Espanola Fisica Quim. **33**, 533 [1935].

Arsen. — Baxter und Frizzell⁷⁾ bestimmten das Verhältnis von Arsenrichlorid zu Jod, indem sie gewogene Mengen des Trichlorids mit Dinatriumphosphat hydrolysierten und die arsenige Säure mit einer gewogenen, nahezu äquivalenten Menge Jod in fast neutraler Lösung reagieren ließen. Ein geringer Überschuß der einen oder anderen Komponente wurde mit verd. Lösungen von arseniger Säure resp. Jod ausgeglichen.

Arsenrichlorid wurde durch eine ausgedehnte Fraktionierung im Hochvakuum gereinigt und in zugeschmolzenen Glaskugeln gewogen. Jod wurde gereinigt durch drei Destillationen aus Jodkalium-Lösung, welches letzteres aus Jod von gleichem Reinheitsgrad wie das zu destillierende hergestellt war (Probe I und II). Probe III war gelegentlich einer früheren Untersuchung von Baxter und Butler über das Atomgewicht des Jods durch thermische Zersetzung von Jodpentoxyd erhalten worden. Alle drei Proben wurden im trocknen Luftstrom über erhitztem Platin sublimiert. Für die erste Serie wurde das Jod in einem mit eingeschlifftem Stopfen verschlossenen Wägegias gewogen. Für die zweite und dritte Serie kam es in evakuierten und zugeschmolzenen Glaskugeln zur Auswage. Die Hydrolyse des Arsenrichlorids, sowie die Umsetzung der arsenigen Säure mit Jod wurden bis auf die endgültige Feststellung des Endpunktes unter Ausschluß von Sauerstoff in evakuierten Gefäßen ausgeführt. Die Nummern der Fraktionen des Arsenrichlorids steigen mit abnehmender Flüchtigkeit. Die Wägungen sind für den luft-leeren Raum korrigiert. Für das Atomgewicht des Jods wurde der Wert 126.917 benutzt; in der Originalmitteilung wurde irrtümlicher Weise der Wert 126.916 verwendet.

Atomgewicht des Arsens.

Serie 1.					
Fraktion d. AsCl ₃	Probe d. J ₂	AsCl ₃	J ₂	AsCl ₃ :J ₂	Atomgew. d. As
3	I	10.33337	14.46807	0.714219	74.922
10	III	12.03069	16.84522	0.714190	74.915
32	III	11.90242	16.66431	0.714246	74.929
31	III	11.76237	16.46851	0.714234	74.926
11	III	11.50761	16.11185	0.714233	74.926
12	III	10.86983	15.21915	0.714221	74.923
13	III	10.43957	14.61741	0.714187	74.914
14	III	10.52815	14.74051	0.714232	74.925
16	II	9.23191	12.92578	0.714225	74.924
15	II	9.75285	13.65529	0.714218	74.922
			Mittel	0.714221	74.923
Serie 2.					
4	I	11.07602	15.50784	0.714221	74.923
5	II	11.02523	15.43720	0.714199	74.917
6	II	10.81172	15.13922	0.714153	74.905
9	III	11.03085	15.44504	0.714200	74.917
7	III	11.41153	15.97940	0.714140	74.902
			Mittel	0.714183	74.913

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 851 (1935).

Serie 3.

33	III	14.50315	20.30806	0.714157	74.906
34	III	16.22008	22.71162	0.714175	74.911
30	III	9.63062	13.48470	0.714189	74.914
17	III	10.11654	14.16485	0.714200	74.917
29	III	10.05286	14.07583	0.714193	74.915
28	III	10.60621	14.85068	0.714190	74.915
19	III	11.13389	15.58919	0.714206	74.919
27	III	10.93869	15.31583	0.714208	74.919
20	III	9.78401	13.69959	0.714183	74.913
26	III	9.85690	13.80122	0.714205	74.919
25	III	9.62562	13.47741	0.714204	74.918
21	II	10.24867	14.34997	0.714195	74.916
22	III	9.97953	13.97324	0.714189	74.914
			Mittel	0.714192	74.915
			Gesamtmittel ..	0.714200	74.917

Das Resultat bestätigt den derzeitigen internationalen Wert.

Tellur. — Hönigschmid und Baudrexler⁸⁾ maßen Tellurtetrachlorid mit Silber. Tellur wurde in Salpetersäure gelöst und das basische Nitrat viermal aus Salpetersäure umkrystallisiert. Es folgte Verglühen zu Dioxyd. Nach der Auflösung des letzteren in Salzsäure wurde das Metall mit Hydrazin gefällt und nach erfolgtem Trocknen im Wasserstoff destilliert (I). Eine zweite Probe, welche in einer früheren Untersuchung des Tetrabromids benutzt worden war, war in ähnlicher Weise gereinigt, außer daß die schließliche Destillation im Hochvakuum erfolgte. Bei einer spektroskopischen Untersuchung fand Gerlach beide Proben frei von Verunreinigungen.

Zur Darstellung des Tetrachlorids wurde das metallische Tellur in sauerstoff-freiem Chlor in einem Quarzapparat erhitzt, bis das zuerst gebildete Gemisch von Di- und Tetrachlorid vollständig in das Tetrachlorid umgewandelt war. Dieses wurde dann zweimal in einem Strom von Chlor und Chlorwasserstoff sublimiert und in einem gewogenen Quarzröhrchen gesammelt. Nach dem Schmelzen in Chlor wurde das Produkt im Stickstoff erstarren und abkühlen gelassen und schließlich in trockenem Luftstrom in das Wägegglas eingeführt. Dieses Material wurde für die erste Analysen-Serie verwendet.

Andere Proben von Tetrachlorid, in gleicher Weise hergestellt, wurden in einem evakuierten Glasapparat sublimiert und für die Wägung in Glaskugeln eingeschmolzen. Hier wurde eine geringe Dissoziation des Tetrachlorids in das schwarze Dichlorid beobachtet. Die Analysen der zweiten Serie wurden mit Proben ausgeführt, die keine Spur von Schwärzung zeigten.

Zur Analyse wurde das Tetrachlorid in Weinsäure gelöst und in üblicher Weise mit gewogenen äquivalenten Mengen Silber verglichen, das gefällte Chlorsilber überdies gesammelt und gewogen. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

⁸⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **223**, 91 [1935].

Atomgewicht des Tellurs.

Probe	TeCl ₄ sublimiert in Chlor u. Chlorwasserstoff.						
	TeCl ₄	Ag	TeCl ₄ :4 Ag	Atomgew.	AgCl	TeCl ₄ :4 AgCl	Atomgew.
II	3.10877	4.97861	0.624425	127.62			
II	3.10067	4.96557	0.624434	127.63			
II	2.76664	4.43026	0.624487	127.65	5.88640	0.470006	127.65
II	3.22268	5.16097	0.624433	127.63	6.85689	0.469929	127.64
II	2.83816	4.54547	0.624393	127.61	6.03937	0.469943	127.61
II	2.48858	3.98535	0.624432	127.63	5.29502	0.469985	127.64
II	2.90220	4.64760	0.624451	127.64	6.17487	0.470002	127.65
II	2.46428	3.94633	0.624449	127.63	5.24358	0.469961	127.62
II	2.28970	3.66727	0.624361	127.60	4.87216	0.469956	127.62
II	2.87152	4.59861	0.624432	127.63	6.11069	0.469918	127.60
II	2.41697	3.87036	0.624482	127.65	5.14279	0.469973	127.63
II	2.07278	3.31955	0.624416	127.62	4.41041	0.469975	127.63
		Mittel ...	0.624433	127.63		0.469965	127.63

TeCl₄ sublimiert im Vakuum.

Probe	TeCl ₄ sublimiert im Vakuum.						
	TeCl ₄	Ag	TeCl ₄ :4 Ag	Atomgew.	AgCl	TeCl ₄ :4 AgCl	Atomgew.
I	3.28709	5.26438	0.624402	127.61	6.99440	0.469960	127.62
I	2.55532	4.09223	0.624432	127.63			
I	4.47487	7.16715	0.624358	127.60	9.52250	0.469926	127.60
I	6.26285	10.02985	0.624421	127.62	13.32623	0.469964	127.64
I	3.10159	4.96705	0.624433	127.63	6.59955	0.469970	127.63
II	2.31719	3.71078	0.624448	127.63			
		Mittel ...	0.624416	127.62		0.469955	127.62

Der Mittelwert ist nur wenig höher als der jüngst von Hönigschmid, Sachtleben und Wintersberger durch die Analyse des Tetrabromids und die Synthese des Silbertellurids gefundene 127.61.

Terbium. — Marsh⁹⁾ reinigte Terbium-material, das hauptsächlich Gadolinium, Dysprosium und Terbium enthielt, durch fraktionierte Krystallisation des Dimethylphosphats, bis die Bogenlinien des Gadoliniums in der Endfraktion und die Absorptionsbanden des Dysprosiums in den Kopffractionen nicht mehr festgestellt werden konnten. Terbiumoxalat wurde mittels Oxalsäure gefällt, gewaschen und an der Luft getrocknet. Gewogene Mengen des Oxalats wurden in Quarzriegeln zunächst in Luft bei 1000° und dann in Wasserstoff bei 700—800° verglüht und nach rascher Abkühlung durch Abschrecken mit Wasser gewogen. Andere gewogene Oxalat-Proben wurden in verd. Schwefelsäure, die Mangansulfat enthielt, gelöst und dann mit gemessener Permanganat-Lösung titriert. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Atomgewicht des Terbiums.

Tb ₂ (C ₂ O ₄) ₃	Tb ₂ O ₃	% v. Tb ₂ O ₃	Tb ₂ (C ₂ O ₄) ₃	C ₂ O ₃	% v. C ₂ O ₃
0.8046	0.38337	47.655	0.34336	0.09662	28.139
1.16364	0.55446	47.649	0.32038	0.09010	28.119
1.33993	0.63838	47.643	0.32307	0.09091	28.139
1.27706	0.60848	47.647	0.56839	0.15977	28.110
1.14461	0.54333	47.644	0.57361	0.16147	28.149
	Mittel	47.648	0.58153	0.16365	28.141
			0.62028	0.17465	28.157
				Mittel	28.136

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 1934, 1972, 1935, 772.

Aus den beiden Prozentgehalten berechnet sich das mittlere Atomgewicht des Terbioms zu 158.89. Es ist niedriger als das von Urbain aus dem Verhältnis von Sulfat-Octohydrat zu anhydridem Sulfat gefundene 159.2, doch stimmt es mit Aston's Befund überein, nach welchem das Terbium ein Reinelement ist vom Atomgewicht 158.91.

Europium. Meyers und Hopkins¹⁰⁾ verglichen Europiumchlorid mit Silber. Ausgehend von einem Material, das hauptsächlich Samarium, Europium und Gadolinium enthielt, wurde eine fraktionierte Krystallisation des Magnesium-Doppelnitrats ausgeführt unter Zusatz von Wismut zur Trennung des Samariums und Europiums. Es folgte eine fraktionierte Krystallisation der Europium- und Gadolinium-Fractionen unter Zusatz von Wismut als trennendes Element. Nachdem auf diese Weise der Hauptteil des Samariums entfernt war, wurden weitere Fraktionierungen der Magnesium-Doppelnitrate, der einfachen Nitrate und wiederum der Magnesium-Doppelnitrate ausgeführt. Von den zwölf Endfraktionen gaben Nr. 8, 9 und 10 bei spektroskopischer Prüfung keinen Anhaltspunkt für irgendeine Verunreinigung.

Nach Abscheidung des Wismuts wurde jede der Fractionen durch abwechselnde Fällung als Oxalat und Hydroxyd gereinigt und schließlich das letzte Oxalat zu Oxyd verglüht.

Das Chlorid wurde dargestellt durch Auflösen des Oxyds in einem gewogenen Quarzkolben und, nach dem Abdampfen, durch langsame Entwässerung des erhaltenen Chlorids in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff bei allmählich gesteigerter Temperatur bis zum Eintritt des Schmelzens. Das gewogene Chlorid wurde in üblicher Weise mit Silber verglichen. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Atomgewicht des Europiums.

Fraktion	EuCl_3	Ag	$\text{EuCl}_3 : 3 \text{ Ag}$	Atomgew. d. Eu
8	1.15506	1.44544	0.79911	152.25
9	0.43279	0.54140	0.79939	152.33
10	0.60180	0.75291	0.79930	152.31
8	1.10986	1.38862	0.79924	152.29
8	1.00560	1.25820	0.79924	152.29
10	0.52157	0.65262	0.79919	152.27
8	0.90408	1.13104	0.79933	152.32
9	0.33150	0.41472	0.79930	152.31
10	0.57944	0.72498	0.79925	152.29
8	0.91942	1.15035	0.79925	152.29
		Mittel	0.79926	152.30

Der endgültige Atomgewichtswert ist wesentlich höher als der international gültige wie auch der jüngst von Aston gefundene, 151.90.

Tantal. — Hönigschmid und Schlee¹¹⁾ maßen Tantalpentabromid mit Silber. Kaliumtantalfuorid wurde sechsmal aus Flußsäure umkrystallisiert und dann mit konz. Schwefelsäure zu Tantalsäure zersetzt. Das Kaliumsulfat wurde durch Waschen entfernt und die trockne Säure bei 1000° geglüht.

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 241 [1935].

¹¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **221**, 129 [1934].

Röntgenspektroskopische Untersuchung, ausgeführt von Prandtl und von v. Hevesy, ergab völlige Abwesenheit von Niob und Zirkonium, jedoch einen Gehalt von 0.1% Thorium. Letzterer wurde herabgedrückt bis auf 0.01% durch Schmelzen mit Soda und Auslaugen der Schmelze, wobei der unlösliche Anteil verworfen wurde (I).

Das von den früheren Analysen zurückgewonnene Material bildete eine zweite Probe (II).

Das Pentabromid wurde auf zwei Wegen dargestellt: Der erste bestand im Erhitzen eines Gemisches von Tantaloxyd und Kohle in einem Strom von Stickstoff und Brom. Das so dargestellte Pentabromid wurde in Hochvakuum fraktioniert und kam in Glaskugeln eingeschmolzen zur Wägung.

Nach der zweiten Methode wurde das Oxyd zunächst durch Erhitzen auf 1000° in einem Strom von Schwefelwasserstoff in das Sulfid umgewandelt und dann das Sulfid durch Erhitzen in einem Strom von Stickstoff und Brom in das Bromid übergeführt. Durch fraktionierte Destillation in einem Strom von Stickstoff und Brom, sowie im Hochvakuum wurde das Schwefelbromür entfernt und das Pentabromid schließlich in evakuierten Glaskugeln gesammelt, die zugeschmolzen wurden.

Die gewogenen Kugeln wurden unter Oxalsäure zerbrochen und die sich abscheidende Tantsäure durch mehrstündiges Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen wurde die klare Lösung filtriert, die Glasscherben gesammelt und gewogen. Die Messung mit Silber erfolgte in der üblichen Weise. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Atomgewicht des Tantals.

Probe	TaBr ₅	Ag	TaBr ₅ : 5 Ag	Atomgew. d. Ta
I	4.01046	3.72677	1.07612	180.879
I	3.36860	3.13031	1.07612	180.879
I	2.31963	2.15539	1.07620	180.922
I	2.98695	2.77560	1.07615	180.895
I	5.97976	5.55678	1.07612	180.879
I	2.69510	2.50447	1.07611	180.876
I	2.58878	2.40553	1.07618	180.911
I	2.15134	1.99927	1.07606	180.847
II	3.91760	3.64051	1.07611	180.876
II	4.92095	4.57277	1.07614	180.890
II	3.43463	3.19157	1.07616	180.899
II	7.95901	7.39614	1.07610	180.870
II	4.48505	4.16776	1.07613	180.884
II	4.54602	4.22440	1.07613	180.887
		Mittel	1.07613	180.884

Der Mittelwert stimmt überein mit Astons Befund, daß das Tantal ein Rein-element ist mit dem Atomgewichte 180.89, und rechtfertigt eine Änderung dieses Atomgewichtswertes in der internationalen Tabelle.

Radiogenes Blei. — Baxter und Alter¹²⁾ bestimmten das Atomgewicht verschiedener Proben von radiogenem Blei. Das aus jeder Probe gewonnene Bleichlorid wurde gereinigt durch Fällung als Sulfid, Krystallisation des Nitrats und Chlorids, sowie Sublimation des Chlorids in Chlor-

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 57, 467 (1935).

wasserstoff. Das Verhältnis von Bleichlorid zu Silber wurde in üblicher Weise durch nephelometrische Titration bestimmt. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Ursprung	Atomgewicht des Bleis.		PbCl ₂ : Atomgew.		
	Schmelzatmosfera	PbCl ₂	Ag	2 Ag d. Pb	
Uraninit, Besner Mine, Parry Sound, Ontario, Canada.	N ₂ + HCl	2.82198	2.19830	1.28371	206.059
		1.17902	0.91849	1.28365	206.046
	Mittel	...	1.28368	206.052	
Pechblende, Great Bear Lake, N. W. T. Canada.	N ₂ + HCl	2.17006	1.69051	1.28367	206.051
		3.44166	2.68097	1.28374	206.065
	Mittel	...	1.28370	206.058	
Cyrtolit, Hybla, Ontario, Canada	HCl	0.77361	0.60233	1.28436	206.20
		0.47163	0.36722	1.28433	206.19
	Mittel	...	1.28434	206.20	
Cyrtolit II, Bedford, New York, U. S. A.	N ₂ + 10% HCl	2.99554	2.33341	1.28376	206.070
		3.20665	2.49788	1.28375	206.067
	HCl	1.06532	0.82984	1.28377	206.071
	N ₂ + 50% HCl	3.28903	2.56206	1.28374	206.067
		3.31553	2.58255	1.28382	206.083
Mittel	...	1.28377	206.072		
Cyrtolit I, Bedford	N ₂ + 50% HCl	0.48244	0.37596	1.28322	205.954
Bleiglanz, Yancey County, North Carolina, U. S. A.	N ₂ + 10% HCl	3.45151	2.67758	1.28904	207.209
		4.29642	3.33305	1.28904	207.208
	Mittel	...	1.28904	207.209	
Curit, Katanga, Afrika.	N ₂ + 50% HCl	2.99570	2.33388	1.28357	206.029
		2.01485	1.56973	1.28357	206.028
	HCl	3.01913	2.35212	1.28358	206.031
	N ₂ + 10% HCl	2.93470	2.28639	1.28355	206.025
		2.00228	1.55997	1.28354	206.022
Mittel	...	1.28356	206.027		

Der Wert für das Great-Bear-Lake-Material stimmt mit dem von Marble gefundenen überein; der für Bedford-Cyrtolit I mit dem vor einiger Zeit von Baxter und Alter bestimmten, der für Curit-Blei mit dem Wert, den gleichzeitig Hönigschmid mit einem Teil desselben Materials fand.

Radium. — Hönigschmid und Sachtleben¹³⁾ haben eine Revision des Atomgewichtes des Radiums durch Bestimmung des Verhältnisses RaBr₂ : RaCl₂ ausgeführt. Fünf Gramm Radiumbromid, geliehen von der Union Minière du Haut-Katanga, standen zur Verfügung. Dieses Ausgangsmaterial enthielt 98.83 Atom-Prozente Radium und 1.17 Barium. Nach zehn Krystallisationen des Chlorids, ausgeführt in Quarzgefäßen durch Fällung mit Chlorwasserstoff, sank der Bariumgehalt auf 0.3 At.-Proz. Fünfzehn weitere derartige Krystallisationen lieferten ein Material vom Atomgewicht 226.005. Eine dritte Krystallisations-Serie aus konstant siedender Salzsäure erhöhte

¹³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **221**, 65 (1934).

das Atomgewicht auf 226.05. Zehn weitere Krystallisationen aus konstant siedender Salzsäure folgten. Das so erhaltene Material wurde von Gerlach spektroskopisch untersucht und dabei ein Bariumgehalt von höchstens 0.002–0.003 Atom-Prozent festgestellt, wodurch das Atomgewicht des Radiums um 0.002–0.003 Einheiten erniedrigt würde.

Radiumbromid wurde aus dem Chlorid durch wiederholtes Abdampfen desselben in Quarzschalen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure hergestellt. Das krystallisierte Bromid wurde in ein gewogenes Quarzschiffchen gebracht und durch Erhitzen in einem Strom von Stickstoff und Bromwasserstoff bei allmählich bis auf 750° gesteigerter Temperatur entwässert. Das trockne Salz wurde in trockenem Luftstrom in sein Wägegglas überführt. Nach der Wägung wurde das Salz in einem Strom von Chlor und Chlorwasserstoff zuerst bei 300° und dann bei 750° erhitzt, sodann das Chlor und der Chlorwasserstoff durch Stickstoff bei 300° verdrängt und das Chlorid in einem trocknen Luftstrom in sein Wägegglas gebracht. Gewichts-konstanz war stets leicht zu erreichen.

Wiewohl weder das Radiumbromid noch das Chlorid vor der Wägung geschmolzen wurden, ergaben Parallelversuche, in welchen reines Bariumbromid in gleicher Weise in das Chlorid umgewandelt wurde, ein normales Atomgewicht des Bariums, so daß erwiesen erscheint, daß etwaige Fehler verursacht durch nicht vollständige Entwässerung des Radiumbromids, unvollständige Umwandlung, adsorbierte Luft und Wärme-Entwicklung der Radiumsalze, entweder zu vernachlässigen sind oder kompensiert werden.

Nach Fertigstellung der ersten sechs Analysen wurde festgestellt, daß die Radiumsalze in Folge der Wärme-Entwicklung auf der Wage zunächst langsam leichter werden, um nach Verlauf etwa einer Stunde ein konstantes Gewicht zu erreichen. Die in den beiden letzten Analysen der folgenden Tabelle angegebenen Gewichte stellen Werte dar, die erst nach erreichter Gewichtskonstanz erhalten wurden. Die für die ersten sechs Analysen angegebenen Gewichte sind die niedrigsten, die bei wiederholter Wägung beobachtet wurden.

Alle Wägungen sind für das Vakuum korrigiert.

Atomgewicht des Radiums.

Krystall.-Serie	RaBr ₂	RaCl ₂	RaBr ₂ : RaCl ₂	Atomgew. d. Ra
III	2.18675	1.68286	1.299424	226.049
III	3.49878	2.69256	1.299425	226.048
IV	3.46519	2.66677	1.299396	226.077
IV	3.41017	2.62432	1.299449	226.025
IV	3.43249	2.64150	1.299447	226.026
IV	3.40754	2.62239	1.299402	226.070
		Mittel	1.299424	226.049
IV	3.42566	2.63631	1.229415	226.059
IV	2.35813	1.81475	1.299424	226.049
		Mittel	1.299420	226.054
		Gesamtmittel .	1.299423	226.050

Atomgewicht des Bariums.

BaBr ₂	BaCl ₂	BaBr ₂ : BaCl ₂	Atomgew. d. Ba
4.89362	3.42946	1.426936	137.356
4.71132	3.30176	1.426912	137.368
3.76377	2.63768	1.426924	137.362
5.04872	3.53818	1.426926	137.361
	Mittel	1.426925	137.361

Das so ermittelte Atomgewicht des Radiums ist um 0.08 höher als das von Hönigschmid vor 25 Jahren mit viel kleineren Materialmengen bestimmte. Der neue Wert 226.05 wird in die internationale Tabelle aufgenommen.

Protaktinium. — v. Grosse ¹⁴⁾ bestimmte das Verhältnis von 2K₂PaF₇ : Pa₂O₅ mit einem Material, das von ihm und Agruss isoliert worden war. Nach zwei Fällungen mit Wasserstoffsperoxyd aus verdünnt-schwefelsaurer Lösung zeigte das Präparat bei der Untersuchung im Röntgen-Spektrographen keine Andeutung einer Verunreinigung. Das Doppelfluorid wurde durch Auflösen von Protaktiniumoxyd in Flußsäure unter Zusatz der nötigen Menge Kaliumfluorid hergestellt. Das abgeschiedene krystallisierte Salz wurde zweimal aus Flußsäure umkrystallisiert.

Nach dem Trocknen bei 20⁰ im Vakuum über Phosphorpentoxyd wurde das Doppelfluorid durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure in die Sulfate umgewandelt und das Protaktinium mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt, dieses gesammelt, bei 800⁰ verglüht und gewogen. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Atomgewicht des Protaktiniums.

K ₂ PaF ₇	Pa ₂ O ₅	K ₂ PaF ₇ : Pa ₂ O ₅	Atomgew. d. Pa
0.091907	0.056274	1.6332	230.4
0.070047	0.042913	1.6323	230.8
	Mittel . . .	1.6328	230.6

Das Resultat scheint in Übereinstimmung mit dem für Protaktinium erwarteten Atomgewicht 231.

Aston ¹⁵⁾ erhielt mit Hilfe des Massen-Spektrographen durch Bestimmung der Packungs-Anteile und der Häufigkeits-Verhältnisse die folgenden Atomgewichte:

Kohlenstoff	12.0080	Gallium	69.71
Calcium	40.076	Zirkonium	91.24
Titan	47.91	Silber	107.87
Eisen	55.84	Cadmium	112.2
Nickel	58.68	Indium	114.80
		Hafnium	178.4

¹⁴⁾ Proceed. Roy. Soc. London (A) **150**, 363 [1935].

¹⁵⁾ Proceed. Roy. Soc. London (A) **149**, 396 [1935].

Die einzige ernsthafte Unstimmigkeit zwischen diesen und den internationalen Werten besteht im Falle des Cadmiums.

Thorium und Rhodium sind wahrscheinlich Rein-elemente.

Durch Vergleich der Doublets erhielt Aston¹⁶⁾ für einige leichte Elemente neue Atomgewichtswerte, die gleichwohl noch als vorläufig zu betrachten sind.

	$O^{16} = 16.0000$	$O = 16.0000$
H	1.0081	1.0079
D	2.0148	2.0143
He	4.0041	4.0031
C^{12}	12.0048	12.0018

Wird das Häufigkeits-Verhältnis von D zu $1/5000$ und das von C^{13} zu $1/100$ angenommen, so ergeben sich für H und C die Atomgewichte 1.0081 und 12.012.

¹⁶⁾ Nature **135**, 541 [1935].