

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

1937, Nr. 2. — Abteilung A (Vereinsnachrichten), S. 43–64 — 10. Februar.

Siebenter Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie.

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

(Eingegangen am 22. Januar 1937.)

Der folgende Bericht umfaßt die zwölf Monate vom 30. September 1935 bis 30. September 1936¹⁾.

Folgende Änderungen wurden in der Atomgewichtstabelle vorgenommen: Kohlenstoff, von 12.00 zu 12.01; Rubidium, von 85.44 zu 85.48; Gadolinium, von 157.3 zu 156.9; Blei, von 207.22 zu 207.21; Uran, von 238.14 zu 238.07.

Sauerstoff. — Dole²⁾ berichtet über eine von ihm beobachtete Differenz der Mengenverhältnisse der Isotopen des Sauerstoffs aus Luft und jenes aus dem Wasser des Michigan-Sees, U. S. A., entsprechend 0.00008 Atomgewichtseinheiten und befürwortet die Wahl irgendeines reinen Isotops, wie etwa des leichten Wasserstoffs, als Basis der Atomgewichte. Da aber die analytische Genauigkeit selbst unter den günstigsten Bedingungen niemals 0.001 % überschreitet, und da die Bestimmung der Atomgewichte nach chemischen Methoden ganz unabhängig von dem gewählten Bezugselement in den meisten Fällen eine mehr oder minder direkte Beziehung zu Sauerstoff einschließt³⁾, sieht sich die Kommission nicht veranlaßt, den in ihrem zweiten Bericht³⁾ eingenommenen Standpunkt aufzugeben, daß gegenwärtig eine Änderung der Basis keinen Vorteil bedeutet.

¹⁾ Die Verfasser von Abhandlungen über Atomgewichtsfragen werden gebeten, Sonderdrucke 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, Sophienstr. 9/2, München 2, NW, Deutschland; Prof. P. Lebeau, Faculté de Pharmacie, 4. Ave. de l'Observatoire, Paris (6^e), Frankreich.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2731 [1935]; Journ. chem. Physics **4**, 268 [1936].

³⁾ B. **65**, 42 [1932].

Wasserstoff. — Wenn auch in der diesjährigen Tabelle keine Änderung des Atomgewichtes des Wasserstoffs vorgenommen wird, erscheint es doch auf Grund massenspektroskopischer Messungen⁴⁾ immer wahrscheinlicher, daß das Atomgewicht des Wasserstoffs um 0.0002—0.0003 Einheiten höher ist als der derzeit gültige Wert. Wie Moles⁵⁾ hervorgehoben hat, wurden die bisherigen chemischen Bestimmungen gewöhnlich mit elektrolytischem Wasserstoff ausgeführt, der infolge teilweiser Isotopentrennung einen unter dem normalen Wert liegenden Gehalt an Deuterium besitzt.

Kohlenstoff. — Toral und Moles⁶⁾ bestimmten die Dichte von Kohlendioxyd, das durch thermische Zersetzung von Natriumbicarbonat gewonnen war, und erhielten dabei folgende Mittelwerte (Einzelwerte werden nicht angegeben):

1 Atmosphäre 1.97701, $\frac{1}{2}$ Atmosphäre 1.97014.

Die Grenzdichte ist dann 1.96327 und das Atomgewicht des Kohlenstoffs 12.006, wenn das Mol-Volumen zu 22.4146 angenommen wird. Bei Verwendung ihres eigenen Wertes für die Grenzdichte des Sauerstoffs erhalten Toral und Moles den Wert 12.007 für Kohlenstoff.

Baxter und Hale⁷⁾ bestimmten das Atomgewicht des Kohlenstoffs durch Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. Eine gewogene Menge des Kohlenwasserstoffs wurde in reinem Sauerstoff verbrannt und sowohl das Kohlendioxyd wie auch das gebildete Wasser gesammelt und gewogen. Aus dem Gewicht des Wassers wurde das des Wasserstoffs berechnet und dieses von dem Gewicht des Kohlenwasserstoffs subtrahiert, um das des Kohlenstoffs zu finden, mit welchem unter Bezugnahme auf das Gewicht des gebildeten Kohlendioxyds das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff berechnet werden kann.

Die Kohlenwasserstoffe wurden gereinigt durch chemische Behandlung, durch Krystallisation aus entsprechenden Lösungsmitteln und durch Destillation oder Sublimation.

Die Verbrennung erfolgte durch langsame Verdampfung einer gewogenen Menge des Kohlenwasserstoffs in einem Strom überschüssigen Sauerstoffs, der zuerst bei 650°, gegebenenfalls aber auch bei 800°, in einem Quarzrohr über einen Platin-Katalysator geleitet wurde. Eine kurze Schicht von Kupferoxyd diente zum Ausgleich eines möglichen Sauerstoffmangels. Das Wasser wurde größtenteils durch Kondensation, aber teilweise auch durch Absorption mit Phosphorpentoxyd, gesammelt. Das Kohlendioxyd wurde durch Ascarit (Natriumhydroxyd-Asbest) absorbiert und ein Wasserverlust des Kohlendioxyd-Absorbers durch vorgelegtes Phosphorpentoxyd verhindert. Es wurden alle Vakuumkorrekturen angebracht.

Die mit Pyren erhaltenen Ergebnisse zeigten keine gute Übereinstimmung untereinander und differierten auch von jenen, die mit anderen Kohlenwasserstoffen gefunden wurden.

⁴⁾ Aston, *Nature* **135**, 541 [1935]; **137**, 357 [1936].

⁵⁾ *Anal. Soc. Espan. Fisica Quim.* **35**, 721 [1935].

⁶⁾ *Bol. Acad. Cienc. exact. fis. nat. Madrid* **2**, No. 4, 4 [1936].

⁷⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **58**, 510 [1936].

Atomgewicht des Kohlenstoffs.

Probe	H ₂ O	H	C			C:O ₂	Atomgew.
			CO ₂	O	C		C
Chrysen							
2.78044	1.31209	0.14680	2.63364	9.65247	7.01883	0.375225	12.007(2)
2.69258	1.27609	0.14277	2.54981	9.34368	6.79387	0.375310	12.009(9)
2.97782	1.41063	0.15782	2.82000	10.33447	7.51447	0.375276	12.008(8)
2.99649	1.41913	0.15877	2.83772	10.39870	7.56098	0.375311	12.010(0)
					Mittel	0.375281	12.009(0)
Triphenyl-benzol							
3.00012	1.59012	0.17790	2.82222	10.34136	7.51914	0.375338	12.010(8)
2.99773	1.58730	0.17759	2.82014	10.33463	7.51449	0.375294	12.009(4)
2.99639	1.58592	0.17743	2.81896	10.33026	7.51130	0.375296	12.009(5)
					Mittel	0.375309	12.009(9)
Anthracen							
2.99484	1.51453	0.16945	2.82539	10.35398	7.52859	0.375288	12.009(2)
2.04930	1.03682	0.11600	1.93330	7.08554	5.15224	0.375235	12.007(5)
					Mittel	0.375262	12.008(4)
					Gesamt-Mittel		12.009(1)

Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den neueren Ergebnissen der Gasdichte-Bestimmungen und der massenspektroskopischen Untersuchungen, die zeigen, daß das Atomgewicht des Kohlenstoffs nicht weit von 12.01 entfernt sein kann. Dementsprechend wurde dieser Wert in die internationale Tabelle aufgenommen.

Batuecas⁶⁾ hat eine Neuberechnung seiner Messungen der Dichten verschiedener Gase durchgeführt und findet für Kohlenstoff Werte von 11.999 bis 12.007 und für Stickstoff 14.011 und 14.009.

Neon. — Jungbluth-Ficht und Hoepfner⁹⁾ fraktionierten ein Gasgemisch von Neon und Helium, das ursprünglich neben 82% Neon 18% Helium enthielt, durch Absorption an Kohle bei niedriger Temperatur. Die Produkte der letzten drei Fraktionierungen gaben die folgenden Dichten (Vol. des Ballons = 300 ccm, g = 960.616):

A 0.8988, B 0.89949, C 0.89990.

Die Dichte der reinsten Fraktion (C) entspricht dem derzeit gültigen Atomgewicht des Neons.

Kalium. — Brewer¹⁰⁾ bestimmte das Mischungsverhältnis K^{39}/K^{41} in Kaliumproben verschiedenen Ursprungs. In Mineralien schwankte dieses Verhältnis zwischen 14.11 und 14.32 (ausgenommen eine Probe, die 14.6 ergab). In Pflanzenaschen wurde eine größere Schwankung festgestellt, nämlich von 12.63 (Kelp) bis 14.6 (Kartoffelsprossen). Im Seewasser verschiedener Orte war das Verhältnis konstant zu 14.20. Das Mischungsverhältnis 14.2 ergibt

⁶⁾ Bol. Univ. Santiago, Okt.-Dez. 1935.

⁹⁾ B. 68, 2389 [1935].

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 58, 365, 370 [1936].

unter Berücksichtigung des Packungsanteils von -7.0×10^{-4} und des Umrechnungsfaktors von 1.00027 für das Atomgewicht des Kaliums den Wert 39.094. Mit dem mittleren Verhältnis für Mineralien 14.25 ergibt sich das Atomgewicht 39.093. Das dem Atomgewicht 39.096 entsprechende Mischungsverhältnis ist 13.93.

Gallium. — Lundell und Hoffmann¹¹⁾ bestimmten das Verhältnis von Gallium zu Galliumoxyd. Gallium mit einem Reinheitsgrad von 99.999% wurde hergestellt durch eine Kombination nasser Methoden, Elektrolyse und fraktionierter Krystallisation des Metalls¹²⁾. Durch chemische und optische Untersuchung wurde festgestellt, daß die Krystalle von jeder Oxydschicht vollkommen frei waren. In einer Reihe von Versuchen wurden die gewogenen Krystalle in einer Mischung von Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure gelöst und nach Beseitigung der Salz- und Salpetersäure Galliumhydroxyd mit Ammoniak gefällt. Das Hydroxyd wurde abfiltriert und bei 1200—1300° zu konstantem Gewicht verglüht (I.). In einer anderen Reihe von Versuchen wurde das Galliumsulfat zur Trockne verdampft und bei 1200—1300° verglüht (II.). In einer dritten wurde nach Auflösung in einem Gemisch von Salpeter- und Salzsäure die letztere durch Abdampfen mit überschüssiger Salpetersäure ausgetrieben, die Lösung des Galliumnitrats zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 1200—1300° verglüht (III.). Es wurde festgestellt, daß die drei so hergestellten Oxydproben frei waren von eingeschlossenen Gasen. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Methode	Atomgewicht des Galliums.			Atomgew.
	Ga	Ga ₂ O ₃	2 Ga:Ga ₂ O ₃	Ga
I	0.86526	1.16307	0.74394	69.730
	1.25888	1.69205	0.74400	69.750
	1.23368	1.65815	0.74401	69.753
	3.45532	4.64464	0.74394	69.727
	2.97452	3.99838	0.74393	69.725
	Mittel	0.74396	69.737	
II	1.15767	1.55604	0.74398	69.745
	1.53230	2.05967	0.74395	69.733
	2.48716	3.34320	0.74395	69.730
	3.09080	4.15443	0.74398	69.741
		Mittel	0.74397	69.737
III	0.78420	1.05411	0.74395	69.730
	0.80495	1.08196	0.74397	69.740
		Mittel	0.74396	69.735
	Gesamt-Mittel	0.74396	69.737	

Die Differenz zwischen diesem Mittelwert und dem von Richards und Craig durch die Analyse des GaCl₃ bestimmten, 69.72, bedarf einer Aufklärung durch weitere Versuche.

¹¹⁾ Bur. Stand. Journ. Res. **15**, 409 [1935].

¹²⁾ Hoffman, Bur. Stand. Journ. Res. **13**, 665 [1934].

Germanium. — Hönigschmid, Wintersberger und Wittner¹³⁾ bestimmten das Verhältnis von Germaniumtetrabromid zu Silber und zu Silberbromid. Das Tetrabromid wurde durch Vereinigung von spektroskopisch reinem Germanium mit reinem Brom hergestellt und in einem evakuierten Glasapparat fraktioniert destilliert. Proben der verschiedenen Fraktionen wurden in Glaskugeln abgefüllt. Nach der Wägung wurden die Kugeln unter einer Lösung von Natriumhydroxyd zerbrochen und die Glasscherben zwecks Wägung gesammelt. Die Lösung wurde angesäuert und mit Silber in der üblichen Weise gemessen. Schließlich wurde auch das Silberbromid gesammelt und gewogen. Die Wägungen wurden für den luftleeren Raum korrigiert. Die Fraktionen sind nach abnehmender Flüchtigkeit numeriert.

Atomgewicht des Germaniums.

Fraktion	Atomgew.						Atomgew.
	GeBr ₄	Ag	GeBr ₄ :4 Ag	Ge	AgBr	GeBr ₄ : 4 AgBr	
2	3.57997	3.93852	0.908963	72.572	6.85620	0.522151	72.567
4	7.58115	8.33982	0.909030	72.601	14.51750	0.522208	72.610
6	4.90761	5.39888	0.909005	72.590	9.39827	0.522182	72.591
7	6.13136	6.74501	0.909022	72.597	11.74160	0.522191	72.598
9	4.57465	5.03256	0.909011	72.592	8.76096	0.522163	72.577
11	8.62179	9.48497	0.908995	72.586	16.51123	0.522177	72.587
12	6.31559	6.94772	0.909016	72.595	12.09440	0.522191	72.598
13	6.80706	7.48879	0.908967	72.573	13.03664	0.522148	72.565
14	5.46488	6.01211	0.908979	72.579	10.46570	0.522171	72.582
15	6.03550	6.63974	0.908996	72.586	11.55892	0.522151	72.567
Summe	60.01956	66.02812	0.909000	72.588	114.94142	0.522175	72.586

Hönigschmid und Wintersberger¹⁴⁾ bestimmten das Verhältnis von Germaniumtetrachlorid zu Silber und zu Silberchlorid. Nach Beendigung der Bromid-Analysen wurde das Germanium durch Fällung als Hydroxyd und Sulfid zurückgewonnen und nach Umwandlung in das Oxyd dieses mit Wasserstoff zu Metall reduziert. Das Tetrachlorid, hergestellt durch Synthese aus dem Metall und Chlor, das aus Pyrolusit und Salzsäure gewonnen war, wurde in einem evakuierten Glasapparat fraktioniert destilliert und in luftleeren Glaskugeln gesammelt, die zugeschmolzen wurden. Diese wurden wie oben beschrieben analysiert. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Atomgewicht des Germaniums.

Fraktion	Atomgew.						Atomgew.
	GeCl ₄	Ag	GeCl ₄ :4 Ag	Ge	AgCl	GeCl ₄ :4 AgCl	
1	3.10145	6.24157	0.496902	72.595			
2	2.21830	4.46415	0.496914	72.600			
4	3.04473	6.12798	0.496857	72.576	8.14193	0.373957	72.579
6	3.45885	6.96104	0.496887	72.589			
7	3.06428	6.16679	0.496900	72.594			
8	3.47933	7.00214	0.496895	72.592			
10	2.75854	5.55169	0.496883	72.587	7.37629	0.373974	72.589
5	4.26094	8.57525	0.496888	72.589			
3	2.95678	5.95028	0.496914	72.601	7.90580	0.374001	72.605
Summe	28.34320	57.04089	0.496893	72.591	23.42402	0.373977	72.591

¹³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **225**, 81 [1935].

¹⁴⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **227**, 17 [1936].

Der Mittelwert ist um 0.01 Einheiten niedriger als der internationale Wert, der auf den Untersuchungen von Baxter und Cooper basiert.

Rubidium. — Archibald, Hooley und Phillips¹⁵⁾ bestimmten das Verhältnis von Rubidiumchlorid zu Silber. Rubidiumdichlormonojodid wurde zehnmal aus verd. Salzsäure fraktioniert kristallisiert. Auf eine Umwandlung über das Sulfat in das Hydroxyd durch Fällung mit Bariumhydroxyd folgte Neutralisation mit Weinsäure und fünfmalige Kristallisation des erhaltenen sauren Tartrats. Nach dem Verglühen des Tartrats zu Carbonat wurde aus diesem das Chlorid hergestellt und dreimal umkristallisiert. Spektroskopische Untersuchung ließ keine Spur fremder Alkalien erkennen.

Für die Wägung wurde das Rubidiumchlorid durch Schmelzen im Stickstoff vorbereitet und dann nach der „Standard-Lösung-Methode“ von Johnson mit Silber verglichen. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Atomgewicht des Rubidiums.

RbCl	Ag	RbCl:Ag	Atomgew. Rb
2.41226	2.15167	1.12111	85.488
2.77942	2.47848	1.12142	85.519
2.90458	2.59105	1.12100	85.476
2.51028	2.23897	1.12118	85.495
3.04508	2.71636	1.12101	85.478
2.25778	2.01411	1.12098	85.474
2.44580	2.18166	1.12107	85.484
2.59528	2.51509	1.12103	85.479

Mittel der letzten sechs Analysen: 1.12104 85.481

Archibald und Hooley¹⁶⁾ setzten die vorstehend besprochene Untersuchung fort durch die Bestimmung des Verhältnisses Rubidiumbromid zu Silber und zu Silberbromid. Das bei den Chlorid-Analysen anfallende Rubidionnitrat wurde von Silber befreit, in das Tartrat umgewandelt und dieses viermal umkristallisiert. Es folgte die Umwandlung in das Bromid. Die erste Fraktion der erhaltenen Krystalle bildet die Probe I. Der Rest wurde in das Tribromid verwandelt und dieses zweimal umkristallisiert. Die nach der Umwandlung in das Bromid zuerst anfallenden Krystalle bilden die Probe II, die Mutterlauge die Probe III. Auf die Messung gewogener Mengen des Rubidiumbromids mit Silber folgte die Wägung des gebildeten Silberbromids. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Atomgewicht des Rubidiums.

Probe	Atomgew.		Atomgew.		Atomgew.		Rb
	RbBr	Ag	RbBr:Ag	Rb	AgBr	RbBr:AgBr	
I	3.67283	2.39554	1.53320	85.485			
I	3.27067	2.13320	1.53322	85.488			
II	4.04039	2.63537	1.53314	85.479			
II	3.20309	2.08916	1.53320	85.485			
II	4.00547	2.61245	1.53322	85.488			
II	6.66951	4.35022	1.53314	85.480	7.57272	0.880728	85.481
II	4.69377	3.06150	1.53316	85.481	5.32945	0.880723	85.480
II	3.33389	2.17458	1.53312	85.477			
III	3.62456	2.36409	1.53317	85.483	4.11561	0.880686	85.473
		Mittel	1.53315	85.483		0.880712	85.478

¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 70 [1936].

¹⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 618 [1936].

Der Mittelwert der drei untersuchten Verhältnisse ist um 0.04 Einheiten höher als jener, den Archibald vor mehr als 30 Jahren bestimmte, und wird in die Tabelle aufgenommen.

Silber. — Hönigschmid und Schlee¹⁷⁾ bestimmten das Verhältnis von Silbernitrat zu Silberchlorid auf trockenem Wege. Silbernitrat, dargestellt aus reinstem Silber, wurde aus Salpetersäure umkrystallisiert, in reiner Luft bei 150° getrocknet und bei 220° geschmolzen. Die Umwandlung des gewogenen Nitrats in das Chlorid erfolgte zuerst bei 150° in mit Stickstoff verdünntem Chlorwasserstoff, später bei höherer Temperatur in konz. Chlorwasserstoff, bis schließlich die Schmelztemperatur des Chlorids überschritten wurde. Während der Umwandlung erfolgte kein Verlust an Silbersalzen. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Verhältnis von Silbernitrat zu Silberchlorid		
AgNO ₃	AgCl	AgNO ₃ :AgCl
6.60708	5.57445	1.185244
6.25586	5.27812	1.185244
6.53756	5.51582	1.185238
6.42000	5.41662	1.185241
6.19269	5.22483	1.185242
7.48847	6.31810	1.185241
6.58954	5.55968	1.185237
6.76512	5.70780	1.185241
Summe	52.85632	44.59542
		1.185241

Dieser experimentelle Wert bestätigt die internationalen Atomgewichte, welche für das gesuchte Verhältnis den Wert 1.185235 erwarten lassen.

Cadmium. — Hönigschmid und Schlee¹⁸⁾ analysierten das Chlorid und das Bromid des Cadmiums. Cadmiummetall wurde im Vakuum fraktioniert destilliert, bis die spektroskopische Prüfung (Gerlach) die Abwesenheit jeglicher Verunreinigung ergab. Cadmiumchlorid wurde dargestellt durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und Verdrängung der letzteren durch Salzsäure. Nach dem Umkrystallisieren wurde das Salz entwässert und zweimal im Chlorwasserstoff sublimiert (Probe I). Eine zweite Probe wurde hergestellt durch Erhitzen des Metalls im Chlorwasserstoff und zweimalige Sublimation des erhaltenen Produktes (Probe II). Vor der Wägung wurde das Chlorid in einem Quarzapparat unter Stickstoff geschmolzen, da Chlor und Chlorwasserstoff zurückgehalten werden, wenn das Schmelzen in diesen Gasen erfolgt.

Cadmiumbromid wurde in einem Quarzapparat durch Erhitzen von Metall in einem Strom von Stickstoff und Bromdampf synthetisch hergestellt und zweimal in dem Gemisch von Stickstoff und Brom sublimiert, bevor es

¹⁷⁾ Angew. Chem. **49**, 464 [1936].

¹⁸⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **227**, 184 [1936]

schließlich im Stickstoff geschmolzen wurde. Die Analyse erfolgte durch Messung mit Silber in üblicher Weise. Die Wägungen wurden für den luft-leeren Raum korrigiert.

Atomgewicht des Cadmiums.						
Probe	CdCl ₂	Ag	CdCl ₂ :2Ag	Atomgew. Cd		
I	3.57277	4.20504	0.849640	112.404		
I	4.04302	4.75840	0.849659	112.408		
I	3.77238	4.43989	0.849656	112.407		
I	4.07495	4.79598	0.849659	112.409		
		Mittel	0.849654	112.407		
II	4.23323	4.98215	0.849679	112.413		
II	4.42435	5.20722	0.849657	112.408		
II	4.87970	5.74305	0.849670	112.411		
II	3.43664	4.04470	0.849665	112.410		
		Mittel	0.849668	112.411		
		Gesamt-Mittel	0.849661	112.409		
CdBr ₂	Ag	CdBr ₂ :2Ag	Atomgew. Cd	AgBr	CdBr ₂ :2AgBr	Atomgew. Cd
4.13490	3.27717	1.26173	112.399	5.70479	0.724812	112.402
4.07813	3.23214	1.26174	112.402	5.62629	0.724835	112.410
4.09476	3.24530	1.26175	112.403	5.64920	0.724839	112.411
5.28536	4.18885	1.26177	112.407			
6.12808	4.85675	1.26177	112.407	8.45436	0.724842	112.413
	Mittel	1.26175	112.404		0.724832	112.409

Das Mittel aller Einzelwerte, 112.41, ist identisch mit dem derzeit gültigen internationalen Wert und ist um 0.2 Einheiten höher als Astons neueste massenspektroskopische Bestimmung, 112.2.

Gadolinium. — Naeser und Hopkins¹⁹⁾ bestimmten das Verhältnis von Gadoliniumchlorid zu Silber. Samarium-Europium-Gadolinium-Material wurde fraktioniert kristallisiert, und zwar sowohl in Form der Magnesium-Doppelnitrate mit oder ohne Wismut als trennendes Element, wie auch in Form der einfachen Nitrate unter Zusatz von Wismutnitrat. Wismut wurde gegebenenfalls als Sulfid abgeschieden und das Gadolinium fünfmal abwechselnd als Hydroxyd und Oxalat gefällt. Von den acht Fraktionen, 7—14, zeigen die ersten sechs nur die Gadoliniumlinien in ihrem Bogenspektrum.

Das Gadoliniumchlorid wurde für die Wägung vorbereitet durch Verdampfen einer Lösung des Salzes in einem gewogenen Quarzkolben zur Trockne und vorsichtiges Vertreiben des Krystallwassers lediglich durch Verwitterung, all dies in einem Strom von Chlorwasserstoff. Es folgte Schmelzen des Chlorids im Chlorwasserstoff. Die Messung mit Silber geschah in üblicher Weise mit Hilfe des Nephelometers. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

¹⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2183 [1935].

Atomgewicht des Gadoliniums.

Fraktion	GdCl ₃	Ag	GdCl ₃ :3Ag	Atomgew. Gd
7	0.38265	0.47047	0.81333	156.86
7	0.82483	1.01416	0.81331	156.85
8	1.56656	1.92608	0.81334	156.86
8	0.63482	0.78060	0.81325	156.82
9	0.68899	0.84716	0.81330	156.85
9	2.27153	2.79249	0.81344	156.89
10	1.89197	2.32637	0.81329	156.84
10	1.41902	1.74486	0.81326	156.83
11	1.23485	1.51829	0.81332	156.85
11	1.61684	1.98796	0.81332	156.85
12	1.72986	2.12689	0.81333	156.86
12	2.48952	3.06091	0.81333	156.85
			0.81332	156.85

Da das Ergebnis in Übereinstimmung steht mit Atons neuestem Befund, wurde der Wert 156.9 in die Tabelle aufgenommen.

Erbium. — Hönigschmid²⁰⁾ führte mit Schlee eine Neubestimmung des Atomgewichtes eines Erbiumpräparates aus, das 0.37 At.-% Yttrium und 0.42% Thulium enthielt. Es wurde der Wert 166.96 gefunden, der, korrigiert für Yttrium und Thulium, sich auf 167.24 erhöht. Das von Hönigschmid und Kapfenberger früher benutzte Material, das den Wert 165.2 ergab, enthält, wie jetzt festgestellt werden konnte, 2.9 At.-% Y, 2.9% Ho, 3.9% Tm und 2.7% Yb. Eine Korrektur für diese Beimengungen erhöht das Atomgewicht des Erbiums auf 167.35. Die Diskrepanz zwischen den Resultaten von Hönigschmid und Kapfenberger und von Aston, 167.15, ist damit größtenteils beseitigt. Gleichwohl hält es die Kommission für ratsam, eine Änderung des Tabellenwertes zu verschieben, bis eine ausführlichere Mitteilung über Hönigschmids Untersuchung vorliegt.

Tantal. — Hönigschmid und Schlee²¹⁾ setzten ihre Untersuchung über das Atomgewicht des Tantals durch eine Analyse des Tantalpentachlorids fort. Die Reinigung des Tantalmaterials erfolgte durch wiederholte Krystallisation des Kalium-Doppelfluorids, dessen Umwandlung in Tantalsäure durch Abrauchen mit Schwefelsäure und deren Verglühen bei 1000°. Nach dieser Behandlung sind Niob, Thorium und Zirkonium entfernt, und es verbleibt nur eine Spur Eisen. Dieses wurde durch Aufschließen der Tantalsäure durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd und Fällung als Sulfid entfernt. Es folgte Ausfällung der Tantalsäure mittels Schwefelsäure und deren Verglühen.

Zur Herstellung des Pentachlorids wurde zunächst das Pentoxyd durch Erhitzen in einem Strom von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in das Sulfid umgewandelt und dieses im Chlorstrom erhitzt. Gebildetes Schwefelchlorür wurde durch Sublimation im Chlorstrom und Erhitzen im hohen Vakuum entfernt. Das Chlorid wurde zur Wägung in Glaskugeln gesammelt.

Die gewogenen Kugeln wurden unter Alkohol zerbrochen und nach Verdünnung mit Wasser die Glasscherben gesammelt und gewogen. Es folgte eine Fällung der Tantalsäure mit Ammoniak, und nach Zusatz eines geringen Überschusses von Salpetersäure wurde die Lösung mit Silber gemessen. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

²⁰⁾ Naturwiss. **39**, 619 [1936]. ²¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **225**, 64 [1935].

Atomgewicht des Tantals.

TaCl ₅	Ag	TaCl ₅ :5Ag	Atomgew. Ta
2.59060	3.90135	0.664026	180.891
2.86797	4.31891	0.664049	180.903
2.43804	3.67183	0.663985	180.869
1.58970	2.39423	0.663971	180.861
3.13325	4.71853	0.664030	180.893
4.25695	6.41098	0.664009	180.883
<u>16.87651</u>	<u>25.41583</u>	<u>0.664016</u>	<u>180.885</u>

Der Mittelwert stimmt vollkommen überein mit jenem, der von den Autoren durch die Analyse des Pentabromids ermittelt wurde.

Blei. — Hecht und Kroupa²²⁾ bestimmten die Atomgewichte verschiedener Proben von radiogenem Blei. Das Bleichlorid jeder Probe wurde gereinigt durch Krystallisation des Nitrats, Umwandlung in Sulfat und Carbonat, wiederholte Krystallisation als Nitrat und Chlorid sowie durch Sublimation des Chlorids im Chlorwasserstoff. Die Verhältnisse von Bleichlorid zu Silber und Silberchlorid wurden in üblicher Weise bestimmt. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Atomgewicht des Bleis.

	PbCl ₂	Ag	PbCl ₂ :2Ag	Atomgew. Pb	AgCl	PbCl ₂ :2AgCl	Atomgew. Pb
Pechblende,	4.10802	3.19996	1.28377	206.073			
Great Bear	3.01366	2.34736	1.28386	206.090			
Lake, N. W. T.	3.94641	3.07404	1.28379	206.076	4.08412	0.96628	206.094
Canada	3.00540	2.34110	1.28376	206.069	3.11048	0.96622	206.075
	3.99564	3.11230	1.28382	206.084	4.13520	0.96625	206.085
	5.21141	4.05947	1.28377	206.071	5.39355	0.96623	206.079
		Mittel	1.28379	206.077	Mittel	0.96625	206.083
Uraninit,	3.05552	2.37910	1.28432	206.190	3.16127	0.96655	206.170
Wilberforce,	3.02424	2.35477	1.28430	206.187			
Ontario,	5.01384	3.90390	1.28432	206.190			
Canada	2.57832	2.00763	1.28426	206.178			
		Mittel	1.28430	206.186			
Pechblende, Ka-	2.90173	2.26061	1.28360	206.037			
tanga, Afrika;	2.77498	2.16174	1.28368	206.053			
schwarz, unlösl.		Mittel	1.28364	206.045			
Bleiglanz,	3.83794	2.97731	1.28907	207.214	3.95559	0.97026	207.234
Tetüche	4.33839	3.36557	1.28905	207.211	4.47171	0.97019	207.213
	3.41397	2.64831	1.28912	207.224	3.51904	0.97014	207.201
		Mittel	1.28908	207.216	Mittel	0.97020	207.216

²²⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **226**, 248 [1936].

Der Wert für das Material vom Great Bear Lake ist ein wenig höher als jener, den Marble sowie Baxter und Alter mit Hilfe einer anderen Probe ermittelten. Dieser Unterschied ist zweifellos bedingt durch verschiedenen Gehalt an gewöhnlichem Blei, das bekanntlich in diesem Material vorhanden ist. Mit einer anderen Probe von Uraninit von Wilberforce finden Baxter und Bliß 206.195, obwohl das Thor/Uran-Verhältnis dieser Probe niedriger war. Es ist aber keineswegs sicher, daß der Uraninit von Wilberforce frei ist von gewöhnlichem Blei. Es scheint, daß das Blei in dem schwarzen Anteil der Pechblende von Katanga ein etwas höheres Atomgewicht hat als jenes aus dem in Salzsäure löslichen Anteil derselben Probe, das von Hönigschmid, Sachtleben und Baudrexler zu 206.03 bestimmt worden war.

In Anbetracht neuerer Ergebnisse (siehe vorangehende Berichte) scheint das Atomgewicht des Bleis dem Werte 207.21 näher zu liegen als 207.22, weshalb die entsprechende Änderung in der internationalen Tabelle vorgenommen wurde.

Uran. — Hönigschmid und Wittner²³⁾ untersuchten die Verhältnisse $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{Ag} : 4\text{AgCl}$ und $\text{UBr}_4 \cdot 4\text{Ag} : 4\text{AgBr}$. Proben von Uranmaterial verschiedenen mineralogischen Ursprungs wurden nach wesentlich gleichen Methoden gereinigt, bestehend in der Entfernung von Schwermetallen durch Schwefelwasserstoff, Fällung des Uranylcarbonats und dessen Auflösung in überschüssigem Ammoniumcarbonat, Krystallisation des Uranyl-nitrats, Fällung des Uranyloxalats und dessen Verglühen zunächst zu U_3O_8 und dann im Wasserstoff zu UO_2 .

Die Halogenide wurden erhalten durch Erhitzen des mit Zuckerkohle vermischten Oxyds in einer Atmosphäre von Stickstoff und Chlor oder Brom, und das erhaltene erste Sublimat wurde ein zweites Mal in ein gewogenes Quarzröhrchen sublimiert. Alle diese Operationen wurden in einem Einfüllapparat aus Quarzglas ausgeführt. In vielen der Versuche wurde das sublimierte Halogenid vor der Wägung in einer Atmosphäre des betreffenden Halogens geschmolzen. Die Analyse erfolgte durch Auflösen, Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung und Messung mit Silber. In einzelnen Fällen wurden nachher auch die gefällten Silberhalogenide gesammelt und gewogen. Die Wägungen wurden für das Vakuum korrigiert.

Atomgewicht des Urans.

Sublimiert und geschmolzen in Chlor.

Herkunft				Atomgew.		Atomgew.	
	UCl_4	Ag	$\text{UCl}_4 \cdot 4\text{Ag}$	U	AgCl	$\text{UCl}_4 \cdot 4\text{AgCl}$	U
Morogoro,	3.08216	3.50091	0.88039	238.077	4.65181	0.66257	238.057
Uraninit	2.17001	2.46488	0.88037	238.070			
	3.43045	3.89642	0.88041	238.087			
		Mittel	0.88039	238.078			

²³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **226**, 289 [1936].

Atomgewicht des Urans.
Sublimiert in Chlor, nicht geschmolzen.

Herkunft	Atomgew.				Atomgew.		
	UCl ₄	Ag	UCl ₄ :4Ag	U	AgCl	UCl ₄ :4AgCl	U
Morogoro, Uraninit	3.43612	3.90301	0.88038	238.072			
	4.37836	4.97304	0.88042	238.091			
	2.90330	3.29784	0.88037	238.067			
	5.49584	6.24257	0.88038	238.074			
	4.90768	5.57455	0.88037	238.070			
	4.99286	5.67158	0.88033	238.052			
	3.75336	4.26323	0.88040	238.084			
	4.77701	5.42582	0.88042	238.092			
	4.47977	5.08841	0.88039	238.077			
		Mittel		238.075			
Katanga, Curit	4.63617	5.26634	0.88034	238.056	6.99683	0.66261	238.078
	4.36107	4.95357	0.88039	238.078	6.58181	0.66260	238.069
	4.47121	5.07874	0.88038	238.073	6.74810	0.66259	238.065
		Mittel	0.88037	238.069		0.66260	238.071
Norwegischer Euxenit und Samarskit	3.18342	3.61604	0.88036	238.065	4.80457	0.66258	238.062
	4.46996	5.07739	0.88037	238.068	6.74596	0.66261	238.080
	4.70546	5.34497	0.88035	238.062	7.10206	0.66255	238.043
		Mittel	0.88036	238.065		0.66258	238.062

Sublimiert und geschmolzen in Brom.

Herkunft	Atomgew.				Atomgew.		
	UBr ₄	Ag	UBr ₄ :4Ag	U	AgBr	UBr ₄ :4AgBr	U
Morogoro, Uraninit	2.42503	1.87618	1.29254	238.091	3.26598	0.74251	238.099
	6.09031	4.71214	1.29247	238.064			
	5.02670	3.88920	1.29248	238.066	6.77004	0.74249	238.084
	4.72075	3.65242	1.29250	238.075			
	4.69691	3.63391	1.29252	238.085	6.32562	0.74252	238.106
	4.32567	3.34676	1.29250	238.073	5.82595	0.74248	238.078
		Mittel	1.29250	238.075		0.74250	238.092
Joachimstal, Pechblende	4.78298	3.70053	1.29251	238.081	6.44193	0.74248	238.072
	3.49630	2.70491	1.29258	238.108	4.70845	0.74256	238.134
	2.93547	2.27122	1.29246	238.060			
	4.37485	3.38489	1.29246	238.060	5.89220	0.74248	238.076
	3.02257	2.33852	1.29252	238.082	4.07087	0.74249	238.081
	3.45769	2.67520	1.29250	238.075	4.65671	0.74252	238.104
	3.42225	2.64779	1.29249	238.073	4.60899	0.74252	238.102
		Mittel	1.29250	238.077		0.74251	238.095
Katanga, Curit	4.00032	3.09498	1.29252	238.084	5.38767	0.74250	238.087
	4.86883	3.76705	1.29248	238.066	6.55730	0.74251	238.094
	4.35228	3.36732	1.29251	238.078	5.86169	0.74250	238.087
	4.42009	3.41976	1.29252	238.082	5.95328	0.74246	238.062
		Mittel	1.29251	238.078		0.74249	238.083
Norwegischer Euxenit und Samarskit	2.72360	2.10715	1.29255	238.098	3.66815	0.74250	238.090
	2.60119	2.01259	1.29246	238.058	3.50361	0.74243	238.039
	4.20791	3.25555	1.29254	238.090	5.66706	0.74252	238.106
		Mittel	1.29252	238.082		0.74248	238.078

Innerhalb der Versuchsfehler scheint keine Differenz im Isotopenverhältnis der verschiedenen Uranproben vorzuliegen, obwohl das geologische Alter der verwendeten Mineralien in weitem Maße verschieden ist.

Die Autoren sind der Ansicht, daß der Vergleich der Halogenide mit Silber genauer ist als jener mit den Silberhalogeniden und weisen darauf hin, daß während des Schmelzens eine Dissoziation und ein Verlust an Halogen eintreten kann, da das Material nach dem Schmelzen etwas höhere und weniger einheitliche Ergebnisse liefert, als wenn das Schmelzen unterbleibt. Deshalb geben sie dem Wert 238.07, der sich aus den Analysen des ungeschmolzenen Chlorids ergibt, den Vorzug gegenüber dem Gesamtmittelwert aller Bestimmungen.

Dieses Ergebnis ist wesentlich niedriger als der seit einiger Zeit gültige Wert, der auf den Untersuchungen von Hönigschmid und von Hönigschmid und Schilz basiert. Die Autoren nehmen an, daß die Differenz darin begründet ist, daß bei den früheren Untersuchungen die Halogenide zum Schluß in Stickstoff-Atmosphäre sublimiert und geschmolzen wurden. Da kein Zweifel darüber zu bestehen scheint, daß diese Annahme berechtigt ist, und da das Atomgewicht 238.07 am besten den aus vorstehender Untersuchung gewonnenen Erkenntnissen entspricht, wurde der neue Wert in die Tabelle aufgenommen.

Molybdän und Wolfram. — Hönigschmid und Wittmann²⁴⁾ und Hönigschmid und Menn²⁵⁾ haben Neubestimmungen der Atomgewichte von Molybdän und Wolfram durch die Analyse des Penta- bzw. Hexachlorids ausgeführt²⁶⁾. Ihre Ergebnisse Mo = 95.95 und W = 183.92 stimmen sehr nahe überein mit Astons neuen Bestimmungen und sind nur wenig niedriger als die internationalen Werte.

Neue Messungen der Doublets durch Aston²⁷⁾ mit Hilfe des verbesserten Massenspektrographen ergeben die folgenden Werte für einige leichte Isotopen:

$O^{16} = 16.0000$	$O = 16.0000$ (Faktor = 1.00025)
$H = 1.00812$	$H = 1.0079$
$D = 2.01471$	$D = 2.0142$
$He = 4.00391$	$He = 4.0029$
$C^{12} = 12.0035$	$C^{12} = 12.0005$
$N^{14} = 14.0073$	$N^{14} = 14.0038$

Der Wert für C^{12} ist ein wenig niedriger als der von Aston 1935 und führt mit dem Mischungsverhältnis $1/_{100}$ für C^{13} zu dem At.-Gew. 12.010.

²⁴⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **229**, 65 [1936].

²⁵⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **229**, 49 [1936].

²⁶⁾ Veröffentlicht nach dem 30. September 1936.

²⁷⁾ Nature, **137**, 357, 613 [1936].

Atomgewichte 1937.

Symbol	Ordnungs- zahl	Atom- gewicht	Symbol	Ordnungs- zahl	Atom- gewicht
Aluminium .. Al	13	26.97	Neon Ne	10	20.183
Antimon ... Sb	51	121.76	Nickel Ni	28	58.69
Argon Ar	18	39.944	Niob Nb	41	92.91
Arsen As	33	74.91	Osmium Os	76	191.5
Barium Ba	56	137.36	Palladium .. Pd	46	106.7
Beryllium ... Be	4	9.02	Phosphor ... P	15	31.02
Blei Pb	82	207.21	Platin Pt	78	195.23
Bor B	5	10.82	Praseodym .. Pr	59	140.92
Brom Br	35	79.916	Protaktinium Pa	91	231
Cadmium ... Cd	48	112.41	Quecksilber . Hg	80	200.61
Caesium Cs	55	132.91	Radium Ra	88	226.05
Calcium Ca	20	40.08	Radon Rn	86	222
Cassiopeium . Cp	71	175.0	Rhenium Re	75	186.31
Cer Ce	58	140.13	Rhodium ... Rh	45	102.91
Chlor Cl	17	35.457	Rubidium ... Rb	37	85.48
Chrom Cr	24	52.01	Ruthenium.. Ru	44	101.7
Dysprosium . Dy	66	162.46	Samarium .. Sm	62	150.43
Eisen Fe	26	55.84	Sauerstoff ... O	8	16.0000
Erbium Er	68	167.64	Scandium ... Sc	21	45.10
Europium ... Eu	63	152.0	Schwefel S	16	32.06
Fluor F	9	19.000	Selen Se	34	78.96
Gadolinium . Gd	64	156.9	Silber Ag	47	107.880
Gallium Ga	31	69.72	Silicium Si	14	28.06
Germanium . Ge	32	72.60	Stickstoff ... N	7	14.008
Gold Au	79	197.2	Strontium ... Sr	38	87.63
Hafnium Hf	72	178.6	Tantal Ta	73	180.88
Helium He	2	4.002	Tellur Te	52	127.61
Holmium ... Ho	67	163.5	Terbium Tb	65	159.2
Indium In	49	114.76	Thallium Tl	81	204.39
Iridium Ir	77	193.1	Thorium ... Th	90	232.12
Jod J	53	126.92	Thulium Tm	69	169.4
Kalium K	19	39.096	Titan Ti	22	47.90
Kobalt Co	27	58.94	Uran U	92	238.07
Kohlenstoff . C	6	12.01	Vanadium ... V	23	50.95
Krypton Kr	36	83.7	Wasserstoff . H	1	1.0078
Kupfer Cu	29	63.57	Wismut Bi	83	209.00
Lanthan La	57	138.92	Wolfram W	74	184.0
Lithium Li	3	6.940	Xenon X	54	131.3
Magnesium .. Mg	12	24.32	Ytterbium .. Yb	70	173.04
Mangan Mn	25	54.93	Yttrium Y	39	88.92
Molybdän ... Mo	42	96.0	Zink Zn	30	65.38
Natrium Na	11	22.997	Zinn Sn	50	118.70
Neodym Nd	60	144.27	Zirkonium .. Zr	40	91.22