

Die 10 Analysen ergaben bei der Fällung von 60,07194 g NH_4Br 115,16741 g AgBr und somit das Verhältnis $\text{NH}_4\text{Br} : \text{AgBr} = 0,521606$ und dasselbe Ergebnis für das Atomgewicht des Stickstoffs $\text{N} = 14,008$.

Diese Werte wurden berechnet unter Zugrundelegung der internationalen Werte für Silber 107,880, Chlor 35,457 und Brom 79,916. Der von uns gefundene Atomgewichtswert

$$\text{N} = 14,008$$

steht in voller Übereinstimmung mit dem in der internationalen Tabelle aufgeführten Werte.

Extremes Verhältnis der angewandten

Substanzmengen 1 : 2,8

Mittlerer Fehler der

Einzelbestimmungen 1,1 : 10000

Mittlerer Fehler des Mittelwertes 0,4 : 10000

Maximale Abweichung der

Einzelbestimmungen 2,9 : 10000

Das Atomgewicht des Selen. Analyse des Selenylchlorids

Von OTTO HÖNIGSCHMID[†] und LUITGARD GÖRNHARDT¹

Aus dem Atomgewichtslaboratorium der Universität München

(Z. Naturforschg. 1, 661—665 [1946]; eingegangen am 3. Aug. 1946)

Das Atomgewicht des Selen wurde einer Neubestimmung unterzogen. Dazu wurde die vollkommene Synthese von Selenylchlorid durchgeführt und diese Substanz durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Die Bestimmung der beiden Verhältnisse



ergab für das erstere (titrimetrisch) bei 14 Versuchen $\text{Se} = 78,961_0$, für das zweite (gravimetrisch) bei 15 Versuchen $\text{Se} = 78,962_7$. Der titrimetrische Wert ist als der genauere zu betrachten, so daß sich das Atomgewicht zu

$$\text{Se} = 78,961$$

berechnet, wenn es auf $\text{Ag} = 107,880$ und $\text{Cl} = 35,457$ bezogen wird. Der Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von Hönigschmid und Kapfenberger durch Synthese des Silberselenids zu 78,962 ermittelten.

Der derzeit international gültige Wert für das Atomgewicht des Selen, $\text{Se} = 78,96$, beruht lediglich auf einer einzigen chemischen Bestimmung, nämlich der von dem älteren von uns in Gemeinschaft mit W. Kapfenberger durchgeführten quantitativen Synthese des Silberselenids, die zu dem Mittelwert 78,962 führte². Gestützt wird dieser Wert durch die Ergebnisse der massenspektroskopischen Forschung, aus denen sich nach Mattauch und Flüge das chemische Atomgewicht zu 78,95 berechnet³.

Da es immer sehr wünschenswert ist, daß ein Wert, der in die internationale Tabelle aufgenommen wurde, womöglich durch die Bestimmung

¹ Diese Arbeit fand sich bis zu der mit * bezeichneten Stelle auf S. 665 fertig unter den nachgelassenen Papieren von O. Hönigschmid vor. Der Rest wurde von Fr. Dr. Görnhardt nach ihrer Dissertation zugefügt, in der die Auswertung und Beurteilung des Versuchsmaterials im Einverständnis mit Hr. Hönigschmid erfolgt war. Clusius.

mehrerer Verhältnisse gestützt werde, suchten wir nach einer anderen Verbindung des Selen, die sich zu einer genauen Analyse oder Synthese und damit als Ausgangsmaterial einer Atomgewichtsbestimmung eignen würde. Wie schon in der Mitteilung von O. Hönigschmid und W. Kapfenberger näher ausgeführt wurde, waren alle bis dahin zu Atomgewichtsbestimmungen verwendeten Selenverbindungen für diese Zwecke ungeeignet.

Die guten Erfahrungen, die wir bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Phosphors mit dessen Oxyhalogeniden gemacht hatten, legten den Gedanken nahe, die Gewinnung des atomgewichtstreuen Selenylchlorids und seine Analyse zu versuchen.

² O. Hönigschmid u. W. Kapfenberger, Z. anorg. allg. Chem. 212, 198 [1932].

³ S. Flüge u. J. Mattauch, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 1 [1943].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Nach den Erfahrungen von Lenher und seiner Schule sollte es möglich sein, vollkommen reines *Selenylchlorid* darzustellen⁴. Seine Messung mit Silber konnte keine Schwierigkeiten bereiten, da es mit Wasser glatt zu Chlorwasserstoff und seleniger Säure hydrolysiert wird. Letztere stört nach Zusatz einer genügenden Menge Salpetersäure die Messung des Halogenions mit Silber in keiner Weise.

Man konnte erwarten, daß es möglich sein würde, das Selenylchlorid durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum in atomgewichtsreiner Form zu gewinnen, da die Sublimationstemperaturen der möglichen Beimengungen, wie Selen-dioxyd und Selentetrachlorid, genügend weit von dem Siedepunkt des Selenylchlorids entfernt sind.

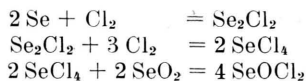
Das Ergebnis dieser Untersuchung bestätigt vollkommen den aus der Selensilber-Synthese abgeleiteten Wert.

Darstellung und Reinigung des Selenylchlorids

Als Ausgangsmaterial diente „Reinselen“ der I.G. Farbenindustrie A.G., das einer weiteren Reinigung nach der Vorschrift von Hönigschmid und Kapfenberger unterworfen wurde, und zwar durch Oxydation des Rohproduktes mit Salpetersäure zu seleniger Säure, Entwässerung derselben, Sublimation des so erhaltenen Selendioxyds im Sauerstoffstrom und schließliche Reduktion der wäßrigen Lösung mit Hydrazin zu elementarem Selen. Diese Operationen wurden zweimal durchgeführt.

Die Hälfte des gewonnenen reinen Selens wurde in Dioxyd umgewandelt. Hierzu wurde das Selen in reinster destillierter Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockene gedampft und der reinweiße Trockenrückstand im Quarzrohr sublimiert.

Die Bildung des Selenylchlorids erfolgt am einfachsten, wie schon Lenher mit seinen Mitarbeitern zeigte, nach den Reaktionen:



durch Einleiten von Chlor in eine Suspension äquivalenter Mengen von Selen und Selendioxyd in Tetrachlorkohlenstoff⁴. Das primär entstehende Selenmonochlorid und das Selenylchlorid selbst sind in Tetrachlorkohlenstoff löslich, das Selendioxyd und das Selentetrachlorid jedoch unlöslich. Zu Beginn der Reaktion färbt sich die Lösung braun, da zunächst das Monochlorid entsteht; sie hellt sich aber allmählich auf in dem Maße, wie die Chlorierung fortschreitet. Die Reaktion ist von so starker Wärmeentwicklung

begleitet, daß das Kohlenstofftetrachlorid bald verdampft ist und nunmehr das inzwischen gebildete Selenylchlorid seine Rolle als Suspensionsmittel übernimmt. Dies hat ein rascheres Fortschreiten der Reaktion zur Folge, da in Selenylchlorid auch das elementare Selen löslich ist und dadurch seine Chlorierung erleichtert wird. Das Selentetrachlorid erscheint vorübergehend als in Tetrachlorkohlenstoff unlösliches, weißes, kristallines Produkt, das rasch mit dem vorhandenen Selendioxyd in gewünschter Weise reagiert. Es ist bei 150° unter teilweiser Zersetzung in Monochlorid und Chlor sublimierbar. Sobald die Flüssigkeit hellgelb geworden ist, wird neuerlich das Gemisch von Selen und Selendioxyd zugefügt und dies so lange wiederholt, bis die gewünschte Menge des Selenylchlorids dargestellt ist. Das Reaktionsprodukt erscheint als eine hellgelbe Flüssigkeit, die als unlöslicher Bodenkörper geringe Mengen von überschüssigem Selentetrachlorid oder Selendioxyd enthalten kann.

Das Rohprodukt wurde zunächst unter Normaldruck destilliert. Bei 179°/720 mm Hg geht es unter teilweiser Zersetzung über, wobei oft mit den ersten Anteilen weißes Selentetrachlorid überdestilliert, das sich z. Tl. weiter zu Monochlorid und Chlor zersetzt, so daß man einen tiefbraun gefärbten Vorlauf erhält. Im Siedekolben bleibt Selendioxyd in weißen Krusten zurück.

Der dunkelgefärbte Vorlauf konnte durch Zufügen von Selendioxyd und neuerliche Chlorierung leicht regeneriert werden. Die hellgefärbte Hauptfraktion wurde mit dem Regenerat vereinigt und nochmals im Wasserstrahlvakuum destilliert, wobei das Produkt bei 69°/13 mm Hg übergeht. Zum Schutz gegen Feuchtigkeit wurde zwischen die Pumpe und die Destillationsvorlage ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr eingeschaltet. Ein kleiner, intensiv gefärbter Vorlauf wurde verworfen, desgleichen ein geringer Nachlauf.

Das hell weingelbe Produkt wurde einige Zeit über resublimiertem Phosphor-pentoxyd stehen gelassen und dann im Wasserstrahlvakuum über dem Pentoxyd abdestilliert. Diese Destillation über das Phosphor-pentoxyd wurde ein zweitesmal wiederholt und diesmal das Destillat in dem für die Hochvakuumdestillation bestimmten Gefäß gesammelt, das mit einem Zerschlagventil versehen war (Abb. 1). Dieses war mittels eines Normalschliffs an den Kühler angesetzt, und die an den Schliff sich anschließende Kapillare wurde nach Beendigung der Destillation abgeschmolzen. Das gefüllte Gefäß wurde in einer Eis-Kochsalz-Mischung abgekühlt, und sobald das Produkt erstarrt war, wurde mit der Quecksilberpumpe vollständig evakuiert. Vor die Pumpe waren mittels Schliffen zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen geschaltet, um schädliche Gase, namentlich Chlorwasserstoff, zurückzuhalten. Nach beendeter Evakuierung wurde die entsprechende Kapillare abgeschmolzen und damit das Gefäß geschlossen.



Abb. 1. Auf-fanggefäß für Selenylchlorid.

⁴ V. Lenher, J. Amer. chem. Soc. 42, 2498 [1920].

Die endgültige Reinigung des Selenylchlorids sollte durch wiederholte fraktionierte Destillation im Hochvakuum erfolgen. Die verwendeten Apparaturen waren jener nachgebildet, die in unserem Laboratorium zur Reingewinnung des Phosphoroxychlorids verwendet und dort beschrieben wurde⁵. Leider bewährte sich aber dieses Verfahren nicht, da bei fortschreitender Fraktionierung stets lebhaft gelb gefärbte Vorläufe auftraten, so daß der Eindruck erweckt wurde, als ob dabei in zunehmendem Maße eine

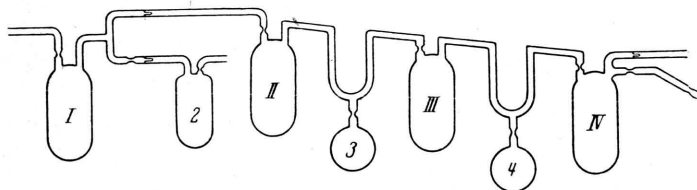


Abb. 2. Anlage zur Fraktionierung von Selenylchlorid.

Zersetzung stattfände. Die benutzten langen Kugeln mußten mit Hilfe von Widerstandsnetzen so hoch elektrisch geheizt werden, daß dort keine Kondensation stattfand. Möglicherweise ergaben sich stellenweise auf der langen Rohrstrecke Überhitzungen, welche die Zersetzung des Chlorids bedingten. Um diese Fehlerquelle auszuschließen, wandten wir ein vereinfachtes Destillationsverfahren an, bei welchem keine Kolonne verwendet wurde, das aber bei jeder Destillation einen Vorlauf abzunehmen erlaubte.

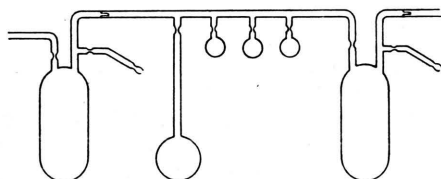


Abb. 3. Anordnung zur Füllung der einzelnen Kugeln mit Selenylchlorid innerhalb jeder durch römische Ziffern gekennzeichneten Fraktionierungsreihe der Abb. 4.

Das im Wasserstrahlvakuum destillierte Selenylchlorid wurde in dem in Abb. 1 abgebildeten Hochvakuumgefäß gesammelt, das diesmal mittels eines T-Stücks mit zwei Zerschlagventilen versehen war. Das gefüllte Gefäß wurde wieder, wie oben beschrieben, mit der Quecksilber-Dampf-Strahlpumpe vollständig evakuiert und an der Kapillare abgeschmolzen. An das eine Zerschlagventil wurde ein zur Aufnahme des Vorlaufs bestimmtes Gefäß angesetzt, das nach vollständiger Evakuierung durch Abschmelzen der entsprechenden Kapillare geschlossen werden konnte. An das zweite Zerschlagventil wurde die zur eigentlichen Fraktionierung dienende Apparatur angesetzt, die auf der Abb. 2 wiedergegeben ist. Dabei diente

⁵ O. Hönigschmid u. W. Menn, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 129 [1937].

nach Überführung der Hauptfraktion nach I das Gefäß 2 zur Aufnahme eines zweiten Vorlaufs, der völlig abgetrennt wurde.

Wir trachteten die Destillation bei möglichst niedriger Temperatur durchzuführen und konnten uns hier mit einem auf 70° geheizten Wasserbad begnügen, da keine Kolonne angewandt wurde und überdies die Auffanggefäße mit kaltem Wasser intensiv gekühlt wurden. Die Kugeln 3 und 4 dienten zur Aufnahme der Vorläufe und die Gefäße II, III und IV

zum Sammeln der jeweiligen Hauptfraktion. Nach dem Abschmelzen der Vorlaufkugeln wurde das zugehörige U-Rohr im Wasserbad geheizt, um dort eine Kondensation des Destillates zu verhindern. Von der Fraktion V wurden bereits Proben für die Analyse entnommen. Es wurde dabei, wie die Abb. 3 zeigt, mit ganz kurzem Rechen

und ohne Füllkörperkolonne gearbeitet. Zur Beseitigung etwa gebildeten Chlorwasserstoffs diente eine größere Kugel, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Die Schlußfraktionen IX und X wurden auf 7 bzw. 8 Kugeln verteilt. Eine Überhitzung der Dämpfe auf den durch Widerstandsnetze geheizten kurzen Rohrstrecken wurde durch sorgfältige Regelung der Netztemperatur tunlichst verhindert. Die Badtemperaturen lagen zwischen 50 und 60°.

Von jeder Fraktion wurde ein erster Vorlauf unter Kühlung mit flüssiger Luft abgenommen, weiterhin eine Probekugel im ersten Drittel, Kugeln aus der Mittelfraktion und schließlich solche aus dem dritten Drittel des Destillates. Die Proben aus dem ersten Drittel waren immer etwas intensiver gefärbt als die nur leicht strohgelb gefärbten Mittel- und Endfraktionen. Diese gefärbten Vorläufe wurden nicht analysiert. Von der Fraktion VI an wurden reproduzierbare Werte erhalten. Die Werte der Mittelfraktionen liegen im Durchschnitt etwas niedriger als die der Endfraktionen. Ein Schema der ausgeführten Fraktionierung und der abgenommenen Proben wird durch Abb. 4 wiedergegeben.

Wägung des Selenylchlorids

Die Kugeln mit den Proben von Selenylchlorid wurden zuerst zur Bestimmung des Auftriebs unter Wasser gewogen. Hierauf wurden sie mit einem reinen Leinenläppchen getrocknet, und nachdem sie

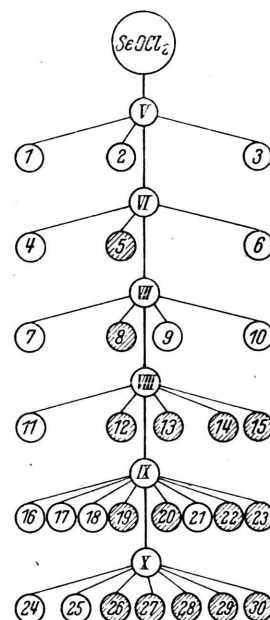


Abb. 4. Fraktionierungsschema; die schraffierten Kugeln wurden analysiert (siehe Tab. 1, 2 u. 3).

mindestens 2 Stdn. zum Temperatúrausgleich neben der Waage gestanden hatten, wurde die Wägung in Luft nach der Substitutionsmethode ausgeführt. Vor der endgültigen Ablesung mußten die Kugeln 20 Min. auf der Waagschale liegen.

Zur Ausführung der Wägungen diente eine Präzisionswaage von Kaiser & Sievers in Hamburg mit Projektionsablesung, bei welcher ein Skalenteil der projizierten schwingenden Skala 0,01 mg entspricht. Der nach Richards geeichte Gewichtssatz von Rueprecht in Wien bestand aus stark vergoldetem Messing, Bruchgramme aus Platin.

Die Temperatur von Wasser und Luft, der Barometerstand und die Luftfeuchtigkeit im Wägeraum wurden an entsprechenden Meßinstrumenten abgelesen. Sämtliche Wägungen wurden auf den luftleeren Raum umgerechnet und dabei folgende spezifische Gewichte benutzt:

Messinggewichte	8,4
Silber	10,49
Silberchlorid	5,6

und daraus folgende Vakuumkorrekturen berechnet:

Silber	— 0,027 mg/g
Silberchlorid	+ 0,041 mg/g
Glas	+ 0,292 mg/g

Analyse des Selenylchlorids

Die gewogenen Kugeln mit den Proben von Selenylchlorid wurden in einen starkwandigen, mit gut eingeschliffenem Stopfen versehenen Erlenmeyerkolben von 1 l Inhalt gebracht, der 15 ccm konz. Ammoniak und 50 ccm Wasser enthielt. Durch ruckweises Schütteln des gut verschlossenen Kolbens wurden die Kugeln zerschlagen. Die Hydrolyse des Oxychlorids ging rasch unter Erwärmung des Reaktionsgemisches vor sich, weshalb der Kolben gleich nach dem Zerschlagen der Kugel in den Eisschrank gestellt wurde. Nach mindestens 2-stdg. Stehenlassen wurde der Kol-

ben geöffnet, die ammoniakalische Lösung verdünnt, die Glasscherben in einem gewogenen Platin-Gooch-Tiegel gesammelt, gut gewaschen, bei 300° getrocknet und dann zur Wägung gebracht.

Nachdem das Gewicht des Selenylchlorids auf diese Weise festgestellt war, erfolgte die eigentliche Analyse durch Ermittlung der beiden Verhältnisse $\text{SeOCl}_2 : 2 \text{Ag} : 2 \text{AgCl}$. Die durch Filtration in einem 3-l-Erlenmeyerkolben gesammelte Lösung wurde auf 1,5 l verdünnt und mit 200 ccm destillierter halogenfreier Salpetersäure 1:1 angesäuert. Die relativ große Menge Salpetersäure war notwendig, um eine Mitfällung von Silberselenit zu verhindern. Die zur Fällung des Halogenions benötigte Silbermenge wurde genau ausgewogen, in einem Erlenmeyerkolben mit Kugelrohraufsatz in 50 ccm reiner Salpetersäure 1:1 gelöst, die Lösung auf etwa 750 ccm verdünnt und quantitativ zu der Analysenlösung zugefügt. Durch wiederholtes intensives Schütteln des mit einem präzise eingeschliffenen Stopfen verschlossenen Kolbens wurde das gefällte Chlorsilber zur Koagulation gebracht und nach mehrstägigem Aufbewahren im Eisschrank die überstehende klare Lösung in üblicher Weise mit Hilfe des Nephelometers auf einen Überschuß von Halogen- oder Silberion untersucht. Ein Überschuß des einen dieser Ionen wurde durch Zufügen entsprechender Mengen einer verdünnten Silberlösung (0,1 g Ag/1000 ccm) oder einer äquivalenten Kaliumchloridlösung ausgeglichen und die Nephelometerprobe wiederholt, bis der Äquivalenzpunkt erreicht war.

Nach Beendigung der nephelometrischen Titration wurde der Analysenlösung ein Überschuß von Silberion, und zwar 0,1 g Ag pro l der Lösung, zugefügt, um gelöstes Chlorsilber möglichst quantitativ zur Abscheidung zu bringen. Nach völliger Klärung wurde der Niederschlag in einem gewogenen Platin-Gooch-Tiegel gesammelt, gründlich mit angesäuertem Wasser, das mittels Eis gekühlt war, gewaschen, bei 300° getrocknet und gewogen. Das gewogene Chlorsilber

Nr.	Nr. der Kugel	Fraktion	SeOCl ₂	2 Ag	SeOCl ₂ : 2 Ag	Se	2 AgCl	SeOCl ₂ : 2 AgCl	Se
				titrimetrisch			gravimetrisch		
1	5	6. Mitte	3,88093	—	—	—	6,70714	0,578627	78,963
2	8	7. Mitte	3,91475	5,09206	0,768795	78,961	6,76573	0,578615	78,960
3	12	8. Mitte	3,63360	4,72643	0,768783	78,959	6,27987	0,578611	78,959
4	13	8. Mitte	3,81769	4,96600	0,768766	78,955	6,59818	0,578598	78,955
5	14	8. Ende	3,46312	4,50439	0,768832	78,969	5,98480	0,578653	78,971
6	15	8. Ende	3,19867	4,16051	0,768820	78,967	5,52788	0,578645	78,969
7	19	9. Mitte	4,15394	5,40331	0,768777	78,957	7,17916	0,578611	78,959
8	20	9. Mitte	4,46080	5,80239	0,768787	78,960	7,70920	0,578633	78,965
9	22	9. Ende	6,00116	7,80602	0,768786	78,959	10,37136	0,578628	78,964
10	23	9. Ende	5,39786	7,02111	0,768804	78,963	9,32870	0,578629	78,964
11	26	10. Mitte	4,05741	5,27781	0,768768	78,955	7,01231	0,578613	78,959
12	27	10. Ende	4,65053	6,04910	0,768797	78,962	8,03731	0,578618	78,961
13	28	10. Ende	4,53967	5,90490	0,768797	78,962	7,84567	0,578621	78,962
14	29	10. Ende	4,59714	5,97953	0,768813	78,965	7,94479	0,578636	78,966
15	30	10. Ende	2,27775	2,96277	0,768791	78,960	3,93648	0,578626	78,963
Mittel:				0,768794	78,961 ₀		0,578624	78,962 ₁	

Tab. 1. Analyse des Selenylchlorids (s. a. Abb. 4).

wurde dann in einem Porzellantiegel im Chlorstrom geschmolzen, um einen * Wägefehler durch Reste von anhaftender Feuchtigkeit oder photochemisch gespaltenes Chlorsilber zu vermeiden. Die sich dabei ergebenden Gewichtsschwankungen waren stets sehr klein, sie bewegten sich um 0,05 mg. Bei jeder einzelnen Analyse wurde weiterhin das im Waschwasser gelöste Chlorsilber durch nephelometrischen Vergleich mit geeigneten Standardlösungen bestimmt.

In Tab. 1 sind die Resultate der 15 ausgeführten Analysen zusammengestellt. Das gravimetrische Mittel liegt mit 78,962, um 0,001, Einheiten höher als das titrimetrische Mittel 78,961₀. Dieser kleine Unterschied bestätigt die Erfahrung, daß der gravimetrische Wert die Tendenz hat, etwas höher als der titrimetrische auszufallen. Als bindend soll auch hier der titrimetrische angesehen werden, da er erfahrungsgemäß die exakteren Werte liefert. Das Atomgewicht des Selen stellt sich somit auf

$$\text{Se} = 78,961.$$

Dabei haben unsere Daten folgende Fehler:

Mittlere Abweichung vom Mittel . . . $\pm 0,003$

Mittlerer Fehler der Einzelmessung . . $\pm 0,004$

Mittlerer Fehler des Mittelwertes . . $\pm 0,001$

Das extreme Verhältnis der angewandten Substanzmengen betrug 1:2,6.

Diskussion der Ergebnisse

Der gefundene Atomgewichtswert ist nur dann als zuverlässig zu betrachten, wenn man annehmen kann, daß das Selenylchlorid streng stöchiometrische Zusammensetzung besitzt. Diese Annahme ist nur auf indirektem Wege zu prüfen.

Der gefundene Wert könnte zu hoch sein, wenn die Substanz einen chlorärmeren Stoff, z. B. Selen-dioxyd, enthielte. Bei der geringen Flüchtigkeit des bei 315° sublimierenden Oxydes ist diese Annahme unwahrscheinlich. Enthielte die Substanz freies Chlor oder Chlorwasserstoff, so müßte der Wert zu niedrig gefunden werden, jedoch bei einer fortlaufenden Fraktionierung ansteigen, da diese Stoffe vorzugsweise mit den Vorläufen als besonders flüchtig weggehen.

* Vergl. Anm. ¹.

Nr.	Nr. der Kugel	Se titr.
2	8	78,961
3	12	78,959
4	13	78,955
7	19	78,957
8	20	78,960
11	26	78,955
Mittel:		78,957 ₈

Tab. 2. Mittelfractionen.

Nr.	Nr. der Kugel	Se titr.
5	14	78,969
6	15	78,967
9	22	78,959
10	23	78,963
12	27	78,962
13	28	78,962
14	29	78,965
15	30	78,960
Mittel:		78,963 ₄

Tab. 3. Endfractionen.

Um diese Überlegungen zu prüfen, sind in Tab. 2 und 3 die titrimetrischen Analysen der Mittel- und Endfraktion gesondert zusammengestellt. Man erkennt, daß im Durchschnitt noch ein Unterschied von 0,005₈ Einheiten zwischen dem Ergebnis der Mittel- und Endfraktionen besteht, was gerade noch im Bereiche der mittleren Abweichung des Einzelwertes vom Mittel liegt. Ein Gang der Werte innerhalb der Mittelfractionen einerseits und Endfraktionen andererseits ist jedoch nicht zu erkennen. Aus diesem Grunde halten wir es für gerechtfertigt, den oben bereits angegebenen Mittelwert der titrimetrischen Analysen als Ergebnis der vorliegenden Untersuchung beizubehalten. Diesem Wert kommt keine größere Reproduzierbarkeit als etwa $\pm 1/10\,000$ zu; er ist jedoch in guter Übereinstimmung mit dem von Hönigschmid und Kapfenberger durch Synthese des Silberselenids gefundenen Wert $\text{Se} = 78,962$. Damit ist der chemische Wert der internationalen Atomgewichtstabelle

$$\text{Se} = 78,96$$

durch eine zweite chemische Methode belegt, wobei die Atomgewichte der Bezugselemente $\text{Ag} = 107,880$ und $\text{Cl} = 35,457$ angesetzt sind.

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1941 bis April 1943 ausgeführt und durch die Gewährung eines Stipendiums der Justus v. Liebig-Gesellschaft wirksam unterstützt.