

Das Atomgewicht des Stickstoffs Analyse des Ammoniumchlorids und -bromids*

Von OTTO HÖNIGSCHMID† und LISELOTT JOHANNSEN-GRÖHLING

Aus dem Atomlaboratorium der Universität München

(Z. Naturforschg. 1, 656—661 [1946]; eingegangen am 12. Juni 1946)

Veranlaßt durch die Analyse von Ammoniumsalzen, in denen das Stickstoffisotop N^{15} angereichert worden war, wurde das Atomgewicht des Stickstoffs erneut überprüft. Ammoniumchlorid und -bromid wurden aus Ammoniak, das aus Ammoniumsulfatlösung durch Ätznatron ausgetrieben worden war, und Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure hergestellt. Das Chlorid wurde einmal in einem Gemisch von Chlorwasserstoff und Stickstoff, ein zweites Mal im reinen Stickstoffstrom und endlich im Hochvakuum sublimiert, das Bromid einmal in Stickstoff und zweimal im Hochvakuum. Die Analysen erfolgten durch Bestimmung der Verhältnisse $NH_4Cl : Ag : AgCl$ und $NH_4Br : Ag : AgBr$. Als Gesamtmittel aller Analysen ergibt sich der Atomgewichtswert

$$N = 14,008$$

in voller Übereinstimmung mit dem in der internationalen Tabelle angegebenen Wert bei Zugrundelegung von $Ag = 107,880$, $Cl = 35,457$ und $Br = 79,916$.

Der in der internationalen Tabelle angegebene Atomgewichtswert für Stickstoff, $N = 14,008$, unterliegt wohl kaum mehr einem Zweifel, wie besonders die neueren Arbeiten von Moles¹ zeigten. Sowohl die auf chemischem Wege gefundenen Werte für diese Konstante wie auch die durch physikalische Methoden und die durch massenspektroskopische Untersuchungen erhaltenen Werte stimmen vollkommen überein. Richards, Köthner und Tiede² bestimmten das Verhältnis $NH_4Cl : AgCl$ und fanden daraus $N = 14,008$. Baxter und Greene³ untersuchten das Verhältnis $Ag : NH_3$ und $NO_3 : NH_3$ und berechneten daraus ebenfalls $N = 14,008$. Einer Atomgewichtsbestimmung des Silbers dienten eigentlich die Arbeiten von Richards und Forbes⁴ und von Hönigschmid, Zintl und Thilo⁵, welche das Verhältnis $Ag : AgNO_3$ bzw. $AgNO_3 : Ag$ bestimmten; auch aus ihnen geht bei Zugrundelegung des Atomgewichtswertes für Silber, $Ag = 107,880$, der Wert 14,008

hervor. Die physikalischen Bestimmungen, die auf einer Dichtemessung von Stickstoff, Stickoxydul oder Stickoxyd beruhen, und die hauptsächlich von Guye und seiner Schule ausgeführt wurden, ergaben wieder $N = 14,008$. Auch Aston⁶ fand bei der Untersuchung des Massenspektrums des Stickstoffs denselben Wert.

Die Anregung zur erneuten Überprüfung des Stickstoff-Atomgewichts gab die Analyse eines Ammoniumnitrats, in welchem das Stickstoffisotop N^{15} angereichert worden war, und das uns von Hrn. Clusius zur Atomgewichtsbestimmung übergeben wurde**. Zur Kontrolle wurde zuerst reines Ammoniumchlorid, enthaltend Nitrogenium commune, analysiert und das Verhältnis $NH_4Cl : Ag : AgCl$ festgestellt. Darauf bestimmten wir auch das Verhältnis $NH_4Br : Ag : AgBr$. Während das Ammoniumchlorid schon öfters mit Erfolg analysiert worden war, lagen über das Verhältnis von $NH_4Br : Ag$ nur eine Arbeit von Stas⁷ mit dem Ergebnis $N = 14,039$

* Um die Abfassung und Durchsicht der vorliegenden Abhandlung hat sich Hr. Dr. Johannsen verdient gemacht. Clusius.

¹ Moles, Chim. physique Rev. gén. Colloides 19, 283; Z. anorg. allg. Chem. 167, 40 [1927]; Moles u. Clavera, Journ. Chim. physique Rev. gén. Colloides 21, 1 und Z. anorg. allg. Chem. 167, 49 [1927]; Moles u. Batuecas, An. Soc. Espan. Fis. Quim. 28, 871 [1903] und 30, 876 [1932]; Moles u. Sancho, An. Soc. Espan. Fis. Quim. 32, 931 [1934].

** Über die Ergebnisse für einige dieser Proben ist berichtet bei K. Clusius u. E. Becker, Z. anorg. allg. Chem. 251, 92 [1943].

² J. Amer. chem. Soc. 31, 6 [1909].

³ J. Amer. chem. Soc. 53, 604 [1931].

⁴ J. Amer. chem. Soc. 29, 808 [1907].

⁵ Z. anorg. allg. Chem. 163, 65 [1927].

⁶ Mass-Spectra and Isotopes 1933, S. 190.

⁷ Oeuvres Complètes 1, S. 801.



und eine weitere von Scott⁸ mit $N = 14,001$ vor. Im Gegensatz dazu fanden wir auch hier den mit dem internationalen Wert für diese Konstante völlig übereinstimmenden Wert $N = 14,008$.

Reinigung der Reagenzien

Wasser sowie alle für die Untersuchung verwendeten Reagenzien wurden in der in unserem Laboratorium üblichen und bereits wiederholt beschriebenen Weise gereinigt, und zwar das Wasser durch dreifache Destillation mittels Zinnkühlers unter Zusatz von Kaliumpermanganat bzw. Kaliumbisulfat, Salpetersäure und Ammoniak durch Destillation mittels Quarz- bzw. Platinkühlers. Alle drei Reagenzien unterlagen einer dauernden Kontrolle auf absolute Halogenfreiheit im Nephelometer.

Schwefelsäure: Die reinste Kahlbaum'sche Säure wurde aus einer asbestverkleideten Retorte unter Zusatz von Bichromat destilliert. Nach jeder Unterbrechung des Erhitzens wurden frische Tonscherben zugesetzt, wodurch das Sieden vollkommen gleichmäßig und ohne Stoßen vor sich ging. Nur die Mittelfraktion wurde weiter verwendet; sie war absolut halogenfrei.

Salzsäure: Reine konz. Salzsäure wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und zur Entfernung von Brom- und Jodspuren mit etwas Permanganat gekocht, sodann durch einen Quarzkühler destilliert.

Brom: Die Reinigung erfolgte nach dem von Hönigschmid und Zintl⁹ beschriebenen Verfahren: Reinstes Brom „Kahlbaum“, das keineswegs frei von Chlor ist, vielmehr nach dem Befunde von Hardeck und Striebel¹⁰ etwa 0,05% Chlor enthält, wurde zur Entfernung des letzteren aus einer Lösung öfters umkristallisierten Kaliumbromids destilliert. Es wurde weiter gereinigt durch Umsetzung mit halogenfreiem Kaliumoxalat zu Kaliumbromid, Eindampfen der Kaliumbromidlösung unter Zugabe kleiner Mengen angesäuerter, halogenfreier Permanganatlösung zur Entfernung von Jod und zuletzt durch abermalige Destillation des aus diesem Kaliumbromid durch Oxydation freigemachten Broms aus einer Kaliumbromidlösung, was dadurch erreicht wurde, daß nur $\frac{3}{4}$ der zur völligen Oxydation nötigen Menge an halogenfreiem Kaliumbichromat und Schwefelsäure zugefügt wurde.

Bromwasserstoffsäure: Elektrolytisch erzeugter und sorgfältig gereinigter und getrockneter Wasserstoff wurde in einem Zwei-Kugel-Gefäß mit Bromdampf beladen und die beiden Gase über einen in einem Hartglasrohr befindlichen, platinieren Asbest geleitet. Der Kontakt war mit einem elektrischen Ofen auf 400° erwärmt. Der im Kontaktrohr erhaltene Bromwasserstoff wurde in reinstem, eisgekühltem Wasser absorbiert. Die so hergestellte Bromwasserstoffsäure wurde schließlich noch durch einen Quarzkühler destilliert.

Silber: Käufliches Feinsilber wurde in reinster Sal-

petersäure gelöst, das Nitrat fünfmal umkristallisiert und mit Ammoniumformiat, aus frisch destilliertem Ammoniak und destillierter Ameisensäure hergestellt, zu Silberpulver reduziert. Dieses wurde gewaschen und auf einem reinen Kalkblock zu großen Reguli geschmolzen, die bei der nachfolgenden Elektrolyse als Anode dienten. Das bei einer konstanten Spannung von 1,34 Volt abgeschiedene kristalline Silber wurde in reinen Kalkschiffchen im Wasserstoffstrom zu Kügelchen verschiedener Größe geschmolzen, die geätzt, gewaschen und getrocknet wurden. Es standen Reguli im Gewicht von etwa 3 g variierend bis herab zu 1 mg und darunter zur Verfügung, so daß es leicht möglich war, jedes gewünschte Gewicht des Silbers durch Aussuchen von 3–4 Kügelchen direkt in regulinischer Form auszuwägen.

Stickstoff: Der Stickstoff wurde einer Stahlflasche entnommen, die uns durch das Entgegenkommen der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G. zur Verfügung gestellt wurde. Es handelte sich um besonders gereinigten, komprimierten Stickstoff, der weniger als 0,01% Sauerstoff enthielt. Zur vollkommenen Befreiung von Sauerstoff und zum Zweck völliger Trocknung wurde das Gas vor dem Eintritt in den Reaktionsraum durch zwei auf dunkle Rotglut elektrisch erhitze Hartglasröhren, die mit im Wasserstoffstrom reduzierten Kupfernetzspiralen von je 25 cm Länge beschickt waren, geleitet, und dann durch eine mit geschmolzenem Ätzkali und im Sauerstoffstrom resublimiertem Phosphorpentoxyd angefüllte Trockenapparatur.

Chlorwasserstoff: Durch Zutropfen von reiner, destillierter konz. Schwefelsäure auf sublimierten, in Stücke geschmolzenen Salmiak wurde Chlorwasserstoff erhalten, der in drei hintereinander geschalteten Türmen mit Schwefelsäure getrocknet wurde, die über Glasperlen herabrieselte.

Darstellung und Reinigung des Ammoniumchlorids und -bromids

Scott¹¹ gibt an, daß nie vollständig reine Ammoniumsalze gefunden wurden, sondern daß diese immer durch Kohlenstoff-Verbindungen verunreinigt waren. Er suchte diese störenden Substanzen durch Erhitzen des Ammoniumsalzes mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure zu entfernen, während Stas¹² das Ausgangsmaterial zu diesem Zweck mit Salpetersäure allein behandelte. Wir folgten einer Anregung von Richards, Köthner und Tiede², die unter Benutzung eines von Kjeldahl gegebenen Hinweises zur Zerstörung organischer Verbindungen das Ammoniumsalz folgendermaßen reinigten:

Sie erhitzen 100 g Ammoniumsulfat mit 75 g konz. Schwefelsäure in einer Porzellankasserole, bis die SO_3 -Entwicklung begann; dann setzten sie in sehr kleinen Portionen allmählich einige Gramm feingepulverten Permanganats hinzu und ließen die Lösung so lange auf hoher Temperatur, bis sie farblos geworden war, also vollständige Oxydation statt-

¹¹ J. Amer. chem. Soc. **79**, 147 [1901].

¹² Oeuvres Complètes **1**, S. 378.

⁸ J. chem. Soc. [London] **70**, 147 [1901].

⁹ Liebigs Ann. Chem. **433**, 201 [1923].

¹⁰ Z. anorg. allg. Chem. **194**, 299 [1930].

gefunden hatte. Nach dem Abkühlen lösten sie den entstandenen Schmelzkuchen in reinstem Wasser. Sie trieben das Ammoniak daraus mit Kalk aus und fingen es in reinster Halogenwasserstoffsäure auf, während wir in einer Claisen-Apparatur das Ammoniak mit reinstem Ätznatron in Freiheit setzten, um dem lästigen Überschaumen, welches durch die Zugabe von Kalk hervorgerufen wurde, zu begegnen, und es in reinste Chlor- bzw. Bromwasserstoffsäure einleiteten.

Die Ammoniumchloridlösung wurde im Platingefäß eingedampft und der Rückstand aus reinstem Wasser umkristallisiert; die Kristalle wurden auf Platintrichtern abgeschleudert und im Exsiccator über geschmolzenem Ätznatron getrocknet. Das Erhitzen der Platingefäße beim Eindampfen und Umkristallisieren wurde auf elektrischen Heizplatten vorgenommen, damit keine Verunreinigung durch Verbrennungsprodukte des Leuchtgases stattfinden konnte.

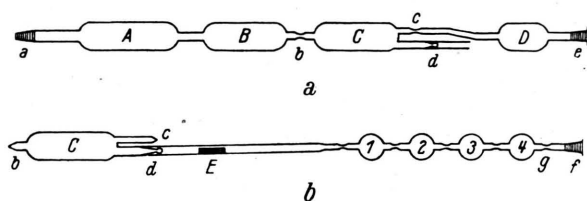


Abb. 1. a) Sublimationsvorrichtung für atomgewichtsreines Ammoniumchlorid. b) Abfüllvorrichtung für atomgewichtsreines Ammoniumchlorid.

Die Ammoniumbromidlösung dagegen mußte in Quarzgefäßen eingedampft und umkristallisiert werden. Bei der nachfolgenden Sublimation von in Platingefäßen gewonnenem Ammoniumbromid zeigte sich nämlich eine deutliche Gelbfärbung des Sublimats, die nach einer von Hrn. Dr. Schöntag an der Techn. Hochschule München vorgenommenen spektroskopischen Untersuchung von flüchtigen Platinverbindungen herrührte.

Die so dargestellten Ammoniumhalogenide wurden nun zur weiteren Reinigung sublimiert. Wir benutzten dazu ganz aus Glas bestehende Apparaturen, die aus drei zylindrischen Sublimationskammern und einem Vier-Kugel-Rohr bestanden und in Abb. 1 und 2 dargestellt sind.

Die Gefäße A, B und C sind miteinander und mit der Schutzkammer D durch Absmelzkapillaren verbunden. Kammer C trägt das Zerschlagventil d, an das die in Abb. 1b bzw. 2b wiedergegebene Apparatur angeschmolzen werden kann.

Zur Sublimation des Ammoniumchlorids wurde Kammer A (Abb. 1a) mit 12,5 g Substanz beschickt und die Apparatur mittels des Schliffes a an die Reinigungssysteme für Stickstoff und Chlorwasserstoff angeschlossen, die in einem Dreiwegehahn zusammenliefen. Dieser gestattete wahlweise reinsten Chlorwasserstoff oder Stickstoff oder ein Gemisch beider durch die Apparatur zu leiten. Zur vollständigen Trocknung des Ammoniumchlorids erhitzen wir

die ganze Apparatur etwa 1 Stde. mit elektrischen Rohrröfen auf 200 bis 250°, während wir einen langsamen Stickstoffstrom hindurchstreichen ließen. Dann wurde die Substanz durch Steigerung der Temperatur und Freilegen der Kammer B bei ca. 400° von A nach B sublimiert unter Durchleiten eines Gemisches von Stickstoff und Chlorwasserstoff. Von Kammer B nach Kammer C sublimierten wir im reinen Stickstoffstrom. Nach dem Abkühlen wurde die Verengung b abgeschmolzen, die Kammer C mittels des Schliffes e an die Quecksilberhochvakuumpumpe angeschlossen, evakuiert und die Kapillare c abgeschmolzen. Wie in Abb. 1b zu sehen ist, blieb von der ganzen Glasapparatur nur mehr Kammer C — beiderseits abgeschmolzen und evakuiert — übrig.

Bei d wurde nun ein ca. 10 cm langes Glasrohr angesetzt, der Glashammer E eingeschoben und schließlich das Vier-Kugel-Gefäß angeschmolzen. Nach dem Evakuieren bei f trennte man g ab und zertrümmerte

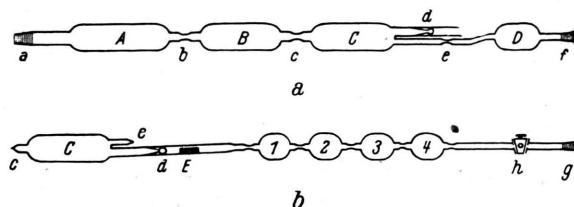


Abb. 2. a) Sublimationsvorrichtung für atomgewichtsreines Ammoniumbromid. b) Abfüllvorrichtung für atomgewichtsreines Ammoniumbromid.

mittels E das Zerschlagventil. Dann wurde die Apparatur in einen langen Röhrenofen geschoben, so daß nur die Spitzenkugel 4 herausragte. Bei einer Ofentemperatur von etwa 350° sublimierte jetzt das Chlorid in die Kugel, die, sobald sie zur Hälfte gefüllt war, ganz aus dem Ofen herausgezogen wurde, um die Füllung der nächsten Kugel zu ermöglichen. Die Substanz wurde so gleichmäßig auf alle vier Kugeln verteilt, in welchen sie sich in schönen Kristallen absetzte, die beim Erkalten eine undurchsichtige weiße Masse ergaben. Nach Beendigung der Sublimation wurde die in den Kapillaren zwischen den Kugeln sitzende Substanz durch leichtes Fächeln mit der Flamme entfernt und damit die etwa verstopfte Verbindung zwischen den Kugeln wieder frei gemacht. Das Ammoniumsalz dissoziiert nämlich beim Erhitzen, und das rascher diffundierende Ammoniak kann sich in der vordersten Kugel anreichern. Um dieser Gefahr zu begegnen und zu verhindern, daß sich in der vordersten Kugel vorzugsweise Ammoniak und in der hintersten Chlorwasserstoff ansammelt, ließen wir die Apparatur über Nacht stehen und schmolzen erst dann die einzelnen Kugeln ab. In Kammer C hinterblieb nach beendeter Sublimation ein kaum sichtbarer, unwägbarer Rückstand.

Beim Ammoniumbromid wurden 20–22 g Substanz von Kammer A (Abb. 2a) nach Kammer B im reinen Stickstoffstrom sublimiert, die weiteren Operationen dagegen im Hochvakuum ausgeführt. Das Bromid er-

wies sich als schwierig zu sublimieren, da sich das Sublimat als sehr kompakte, glasige Kristallmasse absetzte, die beim Erkalten und Abspringen von der Glaswand diese häufig mit zerriß. Außerdem ließ sich das Ammoniumbromid nicht auf dieselbe Weise wie das Chlorid in die Kugeln sublimieren, sondern zersetzte sich beim Erhitzen der evakuierten geschlossenen Apparatur; in der Spitzenkugel sammelte sich dann nur ein farbloses, flüssiges Destillat an, das nicht weiter untersucht wurde.

Nach dem Abschmelzen der Kapillare *b* (Abb. 2a) wurde die Apparatur mittels *f* an die Quecksilberpumpe angeschlossen und die Substanz bei laufender Pumpe bei ca. 270° in Kammer *C* sublimiert. Darauf trennten wir die Verengungen *c* und *e* ab, setzten an das Zerschlagventil *d* analog wie beim Ammoniumchlorid das Vier-Kugelrohr (Abb. 2b) an, nachdem der Zerschlaghammer *E* eingeschoben war, und verbanden *g* mit der Hochvakuumpumpe. Nach dem Evakuieren schloß man den Hahn *h*, löste die Apparatur von der Pumpe, zerschlug das Ventil und setzte *g* von neuem an die Pumpe an. Nach Wiederherstellung des Hochvakuums wurde *h* wieder geöffnet und die Substanz an der laufenden Pumpe nach und nach in die Kugeln abgefüllt, die diesmal der größeren Substanzmenge wegen Zeppelinform hatten. Nach Beendigung der Sublimation wurde zunächst durch Abschmelzen der Kapillare hinter der Kugel 1 die Kammer *C* entfernt und dann die Kugeln in der Reihenfolge 1, 2, 3, 4 abgenommen, wobei man darauf achtete, daß beim Abschmelzen keine kapillaren Ansätze entstanden, die später das Auflösen der Substanz und das quantitative Auswaschen der Kugelscherben erschwert hätten. Jede Kugel wurde sofort nach dem Abschmelzen mittels des Induktoriums auf Hochvakuum gepumpt.

Wägung und Analyse des Ammoniumchlorids und -bromids

Für die Wägungen diente eine sehr empfindliche Waage von Kaiser und Sievers in Hamburg mit Projektionsablesung. Ein Skalenteil der schwingenden, projizierten Skala entsprach 0,01 mg. Wiederholte Wägungen ein und desselben Objektes differierten um höchstens 0,02 mg. Der nach Richards geeichte Präzisionsgewichtssatz bestand aus stark vergoldeten Messing-Grammgewichten, die Bruchgramme waren aus Platin.

Die Temperatur von Wasser und Luft, der Barometerstand und die Luftfeuchtigkeit im Wägezimmer wurden jeweils an den entsprechenden Präzisionsinstrumenten abgelesen und aus den erhaltenen Daten die Luftdichte berechnet. Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum umgerechnet und dabei folgende spezifische Gewichte zugrunde gelegt:

Messing	8,4
Glas	2,64
Silber	10,49
Chlorsilber	5,56
Bromsilber	6,47

und folgende Vakuumkorrekturen berechnet:

Glas	+ 0,292 mg/g
Silber	— 0,027 mg/g
Chlorsilber	+ 0,068 mg/g
Bromsilber	+ 0,041 mg/g

Die Wägungen erfolgten durch Substitution mit Gegengewichten, bei den Tiegeln mit Hilfe von Platintiegeln gleicher Form und Größe, die im Gewicht nur einige Zehntel-Milligramm leichter als das Original waren. Vor jeder endgültigen Wägung mußte der Gegenstand 15 bis 20 Min. auf der Waagschale liegen.

Zur Ermittlung der Vakuumkorrektur der mit Substanz gefüllten Kugel wurde diese unter Wasser in einem Platindrahtkörbchen gewogen, nachdem sie vorher gut mit Chromschwefelsäure gewaschen war. Sie wurde mit Wasser abgespült und mit einem nicht fasernden Tuch getrocknet. Nachdem sie mindestens 2 Stdn. im Exsiccator zum Temperatúrausgleich neben der Waage gestanden hatte, wurde die Wägung an Luft nach der Substitutionsmethode ausgeführt. Die gewogene Kugel wurde in einem starkwandigen 1-l-Jena-Kolben mit präzise eingeschlippenem Stopfen in der üblichen Weise durch ruckartiges Schütteln mit 150 cm³ reinstem Wasser zerbrochen. Das Ammoniumsalz löste sich vollkommen klar. Nachdem diese Lösung 1 Stde. gestanden hatte, wurde sie durch einen gewogenen Platin-Neubauer-Tiegel filtriert, die Glasscherben im Tiegel gesammelt und mit salpetersäurehaltigem Wasser gut gewaschen. Der Tiegel mit den Scherben wurde im elektrischen Porzellanofen bei 300° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Das Filtrat sammelten wir in einem 3 l fassenden Erlensmeyer-Kolben mit genau eingeriebenem Stopfen.

Nachdem das Gewicht des Ammoniumsalzes auf diese Weise festgelegt war, erfolgte die eigentliche Analyse durch Bestimmung der beiden Verhältnisse: Ammoniumhalogenid zu Silber bzw. zu Halogensilber. Die zur Fällung des Halogens benötigte Silbermenge wurde unter Annahme eines Atomgewichts von $N = 14,008$ auf mindestens $\frac{1}{10}$ mg genau eingewogen, in reinster Salpetersäure gelöst und quantitativ der Analysenlösung zugefügt. Das Chlor- bzw. Bromsilber wurde durch wiederholtes intensives Schütteln zum Koagulieren gebracht und schließlich der Äquivalenzpunkt nach zweitägigem Stehenlassen des Kolbens, im Falle des Chlorsilbers im Eisschrank zur Erniedrigung der Löslichkeit, in üblicher Weise mittels nephelometrischer Titration ermittelt. Darauf wurde ein geringer Überschuß an Silberion hinzugegeben und das gelöste Halogensilber dadurch möglichst vollständig zur Abscheidung gebracht. Nach mehrmaligem intensivem Schütteln und völliger Klärung der überstehenden Lösung wurde nach einigen Tagen der Niederschlag zehnmal mit eisgekühltem salpetersäurehaltigem Wasser dekantiert, in einem gewogenen Platin-Gooch-Tiegel gesammelt, gewaschen und mindestens 12 Stdn. bei 300° im Porzellanofen getrocknet und dann gewogen. Zur Feststellung des Schmelzverlustes wurde die Hauptmenge des Halogensilbers in einem Porzellantiegel im Halogen-

	NH ₄ Cl i.V.	Ag i.V.	NH ₄ Cl : Ag	At.-Gew. von N	AgCl i.V.	NH ₄ Cl : AgCl	At.-Gew. von N
Ia	2,43720	4,91484	0,495886	14,007	6,53011	0,373225	14,008
Ib	1,59424	3,21502	0,495873	14,006	4,27169	0,373211	14,006
Ic	4,79894	9,67737	0,495893	14,008	12,85798	0,373227	14,008
IIa	2,09251	4,21963	0,495899	14,009	5,60635	0,373239	14,010
IIb	2,40566	4,85111	0,495899	14,009	6,44562	0,373224	14,008
IIc	2,49172	5,02469	0,495895	14,008	6,67603	0,373234	14,009
		Mittel:	0,495891	14,008	Mittel:	0,373227	14,008

Tab. 1. Das Atomgewicht des Stickstoffs. NH₄Cl : Ag : AgCl

	NH ₄ Br i.V.	Ag i.V.	NH ₄ Br : Ag	At.-Gew. von N	AgBr i.V.	NH ₄ Br : AgBr	At.-Gew. von N
A2	3,10208	3,41637	0,908005	14,008	5,94697	0,521624	14,010
A3	3,14787	3,46681	0,908002	14,007	6,03482	0,521618	14,010
A4	5,97099	6,57593	0,908007	14,008	11,44747	0,521599	14,006
B1	8,43856	9,29345	0,908012	14,008	16,17833	0,521596	14,006
B3	5,66031	6,23378	0,908006	14,008	10,85184	0,521599	14,006
C2	6,01066	6,61954	0,908018	14,009	11,52321	0,521613	14,009
C3	6,16085	6,78486	0,908029	14,010	11,81130	0,521606	14,008
D1	8,70527	9,58719	0,908011	14,008	16,68933	0,521607	14,008
D2	7,32292	8,06480	0,908010	14,008	14,03929	0,521602	14,007
D3	5,55243	6,11491	0,908015	14,009	10,64485	0,521607	14,008
		Mittel:	0,908012	14,008	Mittel:	0,521606	14,008

Tab. 2. Das Atomgewicht des Stickstoffs. NH₄Br : Ag : AgBr

strom geschmolzen. Die dabei auftretende Gewichts-
differenz betrug höchstens 0,06 mg und wurde in
Rechnung gesetzt. Der Chlorsilbergehalt des Wasch-
wassers wurde in jedem einzelnen Fall durch nephelo-
metrischen Vergleich mit geeigneten Standardlösun-
gen bestimmt. Beim Bromsilber wurde der im Wasch-
wasser gelöste Anteil konstant zu 0,13 mg/l ange-
nommen, was sich durch mehrere früher ausgeführte
Analysenserien bestätigt hatte.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse aller
ausgeführten Bestimmungen zusammengestellt. Die
Chlorid-Analysen sind mit I—II bezeichnet, die des
Bromids mit A—D. Analyse B2 verunglückte, beim
Fällen, auf die übrigen fehlenden Kugeln war zu
wenig Substanz verteilt worden, so daß sie nicht
analysiert werden konnten.

Es ergaben demnach 6 Bestimmungen des Verhält-
nisses NH₄Cl : Ag als Mittelwert das Atomgewicht
N = 14,008 mit einer mittleren Abweichung vom Mit-
tel von $\pm 0,0008$. Insgesamt verbrauchten in den
6 Analysen 15,82027 g NH₄Cl zur Fällung des Chlor-
ions 31,90266 g Silber, woraus sich das Verhältnis
NH₄Cl : Ag = 0,495892 und das Atomgewicht N = 14,008
berechnet. Außerdem ergab sich:

Extremes Verhältnis der angewandten
Substanzmengen 1 : 3,0
Mittlerer Fehler der
Einzelbestimmungen 0,8 : 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwertes 0,3 : 10000
Maximale Abweichung der
Einzelbestimmungen 2,1 : 10000

6 Bestimmungen des Verhältnisses NH₄Cl : AgCl
führten zu demselben Wert, wie oben erhalten,
N = 14,008 $\pm 0,0008$. Es gaben in den 6 Analysen
15,82027 g NH₄Cl bei der Fällung 42,38778 g AgCl
und somit NH₄Cl : AgCl = 0,373227 und N = 14,008.

Extremes Verhältnis der angewandten
Substanzmengen 1 : 3,0
Mittlerer Fehler der
Einzelbestimmungen 1,0 : 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwertes 0,4 : 10000
Maximale Abweichung der
Einzelbestimmungen 2,9 : 10000

Aus 10 Bestimmungen des Verhältnisses NH₄Br : Ag
errechnete sich der Mittelwert 14,008 für das Atom-
gewicht des Stickstoffs mit einer mittleren Abwei-
chung vom Mittel von $\pm 0,0005$. Bei den 10 Analysen
verbrauchten 60,07194 g NH₄Br zur Ausfällung als
Bromsilber 66,15764 g Silber; daraus ergibt sich als
Verhältnis für NH₄Br : Ag der Wert 0,908012 und für
das Atomgewicht von N = 14,008.

Extremes Verhältnis der angewandten
Substanzmengen 1 : 2,8
Mittlerer Fehler der
Einzelbestimmungen 0,6 : 10000
Mittlerer Fehler des Mittelwertes 0,2 : 10000
Maximale Abweichung der
Einzelbestimmungen 2,1 : 10000

10 Bestimmungen des Verhältnisses NH₄Br : AgBr
erbrachten als Mittel den Wert N = 14,008 $\pm 0,012$.

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 $N = 14,008$.

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

$$N = 14,008$$

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 atomgewichtsreinen 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].