

# Die neue Atomgewichtstabelle

VON PROF. DR. H. REMY [1]

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE, UNIVERSITÄT HAMBURG

*Die Werte der neuen Tabelle sind auf das Kohlenstoff-Isotop  $^{12}\text{C}$  = 12 statt bisher O = 16 bezogen und auch auf Grund experimenteller Unterlagen verbessert. Damit sind neue Werte für die Avogadrosche Zahl, die Gaskonstante, das Molvolumen und das Faraday notwendig geworden.*

Die neue Atomgewichtstabelle, die von der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) auf ihrer Tagung in Montreal im August 1961 aufgestellt worden ist, weist gegenüber den letzten ihr voraufgehenden Atomgewichtstabellen (seit 1955 blieben diese unverändert) ungewöhnlich viele Änderungen auf. Der Grund hierfür liegt darin, daß die neuen Werte das Ergebnis jahrelanger Vorbereitungen sind. Bevor diese abgeschlossen waren, erschien es nicht sinnvoll, Tabellen mit abgeänderten Atomgewichten herauszubringen [2].

In der Tabelle 1 sind die neuen Atomgewichte zusammengestellt. Sie sind nicht, wie bisher, auf O = 16,0000 bezogen, sondern auf  $^{12}\text{C} = 12,00000$ . Die Atomgewichte sind grundsätzlich mit so vielen Dezimalen angegeben, daß auf Grund der experimentellen Unterlagen die Genauigkeit der letzten Ziffer als innerhalb der Grenzen  $\pm 0,5$  liegend angesehen werden kann. In solchen Fällen, in denen sich dieser Grundsatz nicht anwenden ließ, ist die geschätzte experimentelle Fehlergrenze in einer Fußnote angeführt. Nicht in die Tabelle aufgenommen sind jene radioaktiven Elemente, deren Atomgewichte ausgesprochen von ihrer Herkunft oder der Art ihrer künstlichen Darstellung abhängig sind. Über diese wird die Kommission später eine besondere Tabelle herausbringen.

Es wäre verfehlt anzunehmen, die Änderungen der neuen Atomgewichte gegenüber den früheren seien zur Haupt-sache dadurch bedingt, daß jetzt die Atomgewichte auf eine neue Basis ( $^{12}\text{C} = 12$  statt O = 16) bezogen worden sind; vielmehr fußen die Änderungen zum weitaus größten Teil darauf, daß die Kommission eine sorgfältige, kritische Überprüfung und Neuauswertung der experimentellen Daten vorgenommen hat, aus denen die Atomgewichte abgeleitet sind.

Wenngleich die Umstellung auf die neue Basis die meisten Atomgewichte innerhalb der ihren früheren Bestimmungen anhaftenden Fehlergrenzen unverändert gelassen hätte und auch bei den übrigen der Einfluß der Umstellung im allgemeinen sehr gering ist (meist nur 1 Einheit der letzten Dezimale), ist doch die Wahl von  $^{12}\text{C} = 12$  als neue Basis für die Atomgewichte von grundsätzlicher Bedeutung.

[1] Mitglied der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie. — Der offizielle Bericht der Atomgewichtskommission erscheint demnächst in Butterworth Scientific Publications.

[2] Vgl. hierzu F. W. Clarke, T. E. Thorpe, W. Ostwald u. G. Urbain, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 8 (1914).

Besonders wichtig ist die Änderung des Atomgewichts des Silbers. Diese wird daher ausführlicher begründet werden. Es wird sich dabei zeigen, daß sie u. a. eine wesentliche Änderung des Zahlenwerts für eine wichtige elektrochemische Konstante, nämlich das Faraday (Ladung eines Grammäquivalents) zur Folge hat.

## 1. Gründe für die Änderung der Atomgewichtsbasis

Die Atomgewichtsbasis wurde aus zwei Gründen geändert. Erstens war es der Wunsch, die von den Physikern und die von den Chemikern verwendeten Atomgewichte zu vereinheitlichen. Zweitens kann jetzt der Chemiker grundsätzlich die Atomgewichte experimentell mit viel größerer Genauigkeit ermitteln, als wenn man die Basis O = 16 beibehalten hätte.

Bisher unterschied man zwischen „chemischen“ und „physikalischen“ Atomgewichten. Die Chemiker setzten das Atomgewicht des gewöhnlichen Sauerstoffs = 16. „Als physikalische“ Atomgewichte bezeichnete man jene, die auf genau  $1/16$  der Masse des Sauerstoff-Isotops  $^{16}\text{O}$  als Einheit bezogen waren. Daß die Physiker sich dieser anderen Einheit bedienten, lag daran, daß die von ihnen zur Bestimmung der relativen Massen der Atome benutzten Methoden, in erster Linie die Massenspektrographie, die Massen-Verhältnisse einzelner Isotope mit viel größerer Genauigkeit zu bestimmen gestatteten als die von Isotopen gemischten. Der gewöhnliche Sauerstoff ist ein Isotopenmisch schwankender Zusammensetzung.

Der Umstand, daß man zwei Arten von Atomgewichten zu unterscheiden hatte, wirkte sich besonders störend dadurch aus, daß sich auch für grundlegende physikalisch-chemische Konstanten jeweils zwei Werte ergaben, einer in der chemischen und einer in der physikalischen Skala. Das brachte die Gefahr von Verwechslungen mit sich.

Für drei besonders wichtige und viel verwendete Konstanten, nämlich für das Molvolumen eines idealen Gases unter Standardbedingungen ( $V_0$ ), für die allgemeine Gaskonstante ( $R_0$ ) und für die Avogadrosche Zahl ( $N_A$ ) sind die Zahlenwerte, die sie in den beiden Skalen hatten, in der Tabelle 2 angegeben. In der letzten Zeile sind die Zahlenwerte angeführt, die sich für diese Konstanten in der neuen, vereinheitlichten, auf  $^{12}\text{C} = 12$  basierenden Skala ergeben.

Name	Symbol	Ordnungszahl	Atomgewicht	Name	Symbol	Ordnungszahl	Atomgewicht				
Aluminium	Al	13	26,9815	Platin	Pt	78	195,09				
Antimon	Sb	51	121,75	Praseodym	Pr	59	140,907				
Argon	Ar	18	39,948	Quecksilber	Hg	80	200,59				
Arsen	As	33	74,9216	Rhenium	Re	75	186,2				
Barium	Ba	56	137,34	Rhodium	Rh	45	102,905				
Beryllium	Be	4	9,0122	Rubidium	Rb	37	85,47				
Blei	Pb	82	207,19	Ruthenium	Ru	44	101,07				
Bor	B	5	10,8111 <sup>a</sup>	Samarium	Sm	62	150,35				
Brom	Br	35	79,909 <sup>b</sup>	Sauerstoff	O	8	15,9994 <sup>b</sup>				
Cadmium	Cd	48	112,40	Scandium	Sc	21	44,956				
Calcium	Ca	20	40,08	Schwefel	S	16	32,064 <sup>a</sup>				
Cäsium	Cs	55	132,905	Selen	Se	34	78,96				
Cer	Ce	58	140,12	Silber	Ag	47	107,870 <sup>b</sup>				
Chlor	Cl	17	35,453 <sup>b</sup>	Silicium	Si	14	28,086 <sup>a</sup>				
Chrom	Cr	24	51,996 <sup>b</sup>	Stickstoff	N	7	14,0067				
Dysprosium	Dy	66	162,50	Strontium	Sr	38	87,62				
Eisen	Fe	26	55,847 <sup>b</sup>	Tantal	Ta	73	180,948				
Erbium	Er	68	167,26	Tellur	Te	52	127,60				
Europium	Eu	63	151,96	Terbium	Tb	65	158,924				
Fluor	F	9	18,9984	Thallium	Tl	81	204,37				
Gadolinium	Gd	64	157,25	Thorium	Th	90	232,038				
Gallium	Ga	31	69,72	Thulium	Tm	69	168,934				
Germanium	Ge	32	72,59	Titan	Ti	22	47,90				
Gold	Au	79	196,967	Uran	U	92	238,03				
Hafnium	Hf	72	178,49	Vanadin	V	23	50,942				
Helium	He	2	4,0026	Wasserstoff	H	1	1,0079 <sup>a</sup>				
Holmium	Ho	67	164,930	Wismut	Bi	83	208,980				
Indium	In	49	114,82	Wolfram	W	74	183,85				
Iridium	Ir	77	192,2	Xenon	Xe	54	131,30				
Jod	J	53	126,9044	Ytterbium	Yb	70	173,04				
Kalium	K	19	39,102	Yttrium	Y	39	88,905				
Kobalt	Co	27	58,9332	Zink	Zn	30	65,37				
Kohlenstoff	C	6	12,01115 <sup>a</sup>	Zinn	Sn	50	118,69				
Krypton	Kr	36	83,80	Zirkonium	Zr	40	91,22				
Kupfer	Cu	29	63,54	<sup>a</sup> Die mit diesem Zeichen versehenen Atomgewichte haben etwas schwankende Werte infolge der natürlichen Schwankungen ihrer Isotopen-Zusammensetzung. Die Schwankungsbereiche sind:							
Lanthan	La	57	138,91								
Lithium	Li	3	6,939	Bor	± 0,003	Schwefel	± 0,003				
Lutetium	Lu	71	174,97	Kohlenstoff	± 0,00005	Silicium	± 0,001				
Magnesium	Mg	12	24,312	Sauerstoff	± 0,0001	Wasserstoff	± 0,00001				
Mangan	Mn	25	54,9381	<sup>b</sup> Für die mit diesem Zeichen versehenen Atomgewichte werden die folgenden experimentellen Fehlergrenzen angenommen:							
Molybdän	Mo	42	95,94	Brom	± 0,002	Chrom	± 0,001				
Natrium	Na	11	22,9898	Chlor	± 0,001	Eisen	± 0,003				
Neodym	Nd	60	144,24	Silber	± 0,003						
Neon	Ne	10	20,183								
Nickel	Ni	28	58,71								
Niob	Nb	41	92,906								
Osmium	Os	76	190,2								
Palladium	Pd	46	106,4								
Phosphor	P	15	30,9738								

Tabelle 1. Internationale Atomgewichte 1962, bezogen auf den genauen Wert 12 für die relative Atom-Masse des Kohlenstoffisotops  $^{12}\text{C}$

Die Zahlenwerte in der physikalischen Skala sind der Arbeit von *DuMond* und *Cohen* [3] entnommen, für  $V_0$  von  $\text{cm}^3$  in  $l$  (Division durch 1000,028) und für  $R_0$  von  $\text{erg/Mol-Grad}$  in  $\text{latm/Mol-Grad}$  (Multiplikation mit  $9,86896 \cdot 10^{-10}$ ) umgerechnet. Aus jenen wurden die Zahlenwerte in der chemischen Skala mittels Division durch 1,000275, die in der neuen Skala mittels Division durch 1,0003179 erhalten.

Genauigkeit der Bestimmungen mußten diese Unterschiede immer stärker ins Gewicht fallen. Eine Vereinheitlichung der Atomgewichte durch deren Umstellung auf eine sowohl den Belangen der Physiker als denen der Chemiker Rechnung tragende gemeinsame Basis erschien daher dringend erwünscht. Den Ausgangspunkt

	Molvolumen $V_0$ in $l$	Gaskonstante $R_0$ in $l \text{ atm}$	Avogadrosoche Zahl $N_A$
In der physikalischen Skala	$22,4201 \pm 0,0006$	$0,0820797 \pm 0,0000034$	$(6,02486 \pm 0,00016) \cdot 10^{23}$
In der chemischen Skala	22,4139	0,0820572	$6,02320 \cdot 10^{23}$
In der neuen Skala ( $^{12}\text{C} = 12$ )	22,4129	0,0820537	6,02295 $\cdot 10^{23}$

Tabelle 2. Zahlenwerte physikalisch-chemischer Konstanten in der physikalischen, in der chemischen und in der neuen, vereinheitlichten Skala

Man ersieht aus der Tabelle 2, daß die Unterschiede, die die Werte in den verschiedenen Skalen haben, schon jetzt die ihnen zugeschriebenen experimentellen Fehlergrenzen erheblich übersteigen. Mit weiter zunehmender

[3] Pflügges Handbuch der Physik, Bd. XXXV, 1957, S. 82f.

für die Diskussionen, die schließlich zu dieser Vereinheitlichung geführt haben, hat aber ein ganz anderer Umstand gebildet.

Mit der fortschreitenden Verfeinerung der massenspektrographischen Methoden erlangte der Vergleich

der durch sie erhaltenen Ergebnisse mit denen von auf chemischem oder physikalisch-chemischem Wege durchgeföhrten Atomgewichtsbestimmungen eine ständig wachsende Bedeutung. Damit dieser Vergleich einwandfrei erfolgen konnte, brauchte man einen exakten Wert für den Faktor, mit dem sich die aus massenspektrographischen Bestimmungen oder kernphysikalischen Messungen abgeleiteten Atomgewichte von der Basis  $^{16}\text{O} = 16$  auf die den chemischen Atomgewichtsbestimmungen zu Grunde liegende Basis  $\text{O} = 16$  umrechnen ließen. Es ergab sich, daß es wegen der Schwankungen des Mengenverhältnisses der Isotopen beim natürlichen Sauerstoff und der dadurch bedingten Schwankungen seines Atomgewichts gar nicht möglich war, einen exakten Wert für diesen Umrechnungsfaktor anzugeben. Er hätte sich höchstens konventionell festlegen lassen. Hiergegen aber sprachen erhebliche Bedenken. Es hätte u. a. zur Folge gehabt, daß alle aus massenspektrographischen Daten abgeleiteten oder durch deren Kombination mit den Ergebnissen chemischer oder physikalisch-chemischer Bestimmungen erhaltenen chemischen Atomgewichte mit einem systematischen Fehler von unbekannter Größe behaftet gewesen wären.

Es hat sich gezeigt, daß das Mengenverhältnis der Isotope im Sauerstoff, so wie er in der Natur vorkommt, und somit sein Atomgewicht deutlich verschieden ist, je nachdem, ob er aus der Luft, aus Meerwasser, aus Quell-, Fluß- oder Brunnenwasser, aus carbonatischen Sedimentgesteinen oder aus magmatischen Gesteinen, z. B. Silicaten, stammt [4]. Die Schwankungen, die sich daraus für den Umrechnungsfaktor der auf  $^{16}\text{O} = 16$  bezogenen Atomgewichte in die auf  $\text{O} = 16$  bezogenen ergeben, belaufen sich nach Mattauch [5] auf mindestens 0,0015 %. Seit einer Reihe von Jahren wurden für diesen Faktor verschiedene Werte benutzt. Sie lagen im allgemeinen zwischen 1,000272 und 1,000279. Die Atomgewichtskommission hat an dem seit langer Zeit von ihr verwendeten Wert 1,000275 festgehalten, solange die Umstellung der Atomgewichte auf die neue Basis noch nicht erfolgt war. Sie war sich aber schon seit Jahren klar darüber, daß dieser Wert nicht mit größerer Berechtigung als „richtig“ angesprochen werden konnte als die hiervon abweichenden Werte anderer Forscher. Praktisch benutzte sie ihn also schon seit langem als konventionellen Wert. Sie hielt es aber aus dem angegebenen Grunde nicht für richtig, ihn oder einen anderen Wert auf die Dauer als konventionellen Umrechnungsfaktor festzulegen.

Auch der Genauigkeit von Atomgewichtsbestimmungen nach rein chemischen Methoden wäre durch Beibehaltung der bisherigen chemischen Atomgewichtsbasis eine Grenze gesetzt worden, die bei beliebig großer Verfeinerung der Arbeitsweise nicht hätte überschritten werden können. Die Atomgewichte hätten niemals mit einer größeren Genauigkeit bestimmt werden können als mit jener, mit der sich das Atomgewicht des in seiner

[4] Siehe z. B. R. T. Birge, Rep. on Progr. in Phys. VIII, 1941, S. 107f.; vgl. auch Ch. H. Greene u. R. J. Voskuyl, J. Amer. chem. Soc. 61, 1348f. (1939); J. A. Swartout u. M. Dole, J. Amer. chem. Soc. 61, 2028 (1939); M. Dole u. R. L. Slobod, J. Amer. chem. Soc. 62, 471 (1940).

[5] J. Mattauch, Z. Naturforsch. 13a, 572 (1958).

Isotopenzusammensetzung schwankenden Sauerstoffs angeben läßt. Ein Ausweg aus dieser Schwierigkeit konnte praktisch nur dadurch gefunden werden, daß man sich entschloß, die schwankende Basis  $\text{O} = 16$  aufzugeben und die Atomgewichte auf die konstante und scharf bestimmbarre Masse eines einzelnen Isotops zu beziehen.

Es ist das große Verdienst des früheren Präsidenten der Atomgewichtskommission der IUPAC, E. Wichers, und des Präsidenten der Kommission für Nuklidenmassen der IUPAP (International Union of Pure and Applied Physics), J. Mattauch, daß sie die Notwendigkeit, für die chemischen Atomgewichte eine neue Basis festzulegen, mit dem Gedanken verbanden, gleichzeitig auch die Unterschiede zwischen den physikalischen und den chemischen Atomgewichten zu beseitigen.

Die nächstliegende Möglichkeit, dies zu erreichen, war natürlich die Umstellung der chemischen Atomgewichte auf die von den Physikern schon seit langer Zeit verwendete Basis  $^{16}\text{O} = 16$ . Dies wäre aber für die Chemiker untragbar gewesen. Es hätte allzu große Änderungen der bisher von ihnen benutzten Atomgewichte mit sich gebracht. Sie hätten sich sogar schon bei gewöhnlichen analytischen Bestimmungen ausgewirkt. Beispielsweise wären für Maßanalysen verwendete bisher 0,10000-normale Lösungen dadurch 0,10003-normal geworden. Aber das wäre nicht einmal von so einschneidender Bedeutung gewesen wie die Änderungen, die an einer Unzahl von Literaturdaten hätten vorgenommen werden müssen, die häufig gebraucht werden und deren Fehlgrenze oft wesentlich unterhalb 0,03 % liegt.

Für den Chemiker konnte nur eine Basis in Betracht kommen, die die bisher von ihm benutzten Atomgewichte nahezu unverändert ließ. Andererseits mußte der Physiker an das als neue Basis zu wählende Isotop die Forderung stellen, daß sich mindestens mit der gleichen Genauigkeit Massenvergleiche nach seinen Methoden mit ihm vornehmen ließen wie mit dem Sauerstoff-Isotop  $^{16}\text{O}$ . Glücklicherweise gibt es ein Isotop, das beide Bedingungen erfüllt; es ist das Kohlenstoff-Isotop  $^{12}\text{C}$ . Bemerkenswerterweise waren es ein Physiker und ein Chemiker, nämlich A. O. Nier und A. Ölander, die unabhängig voneinander und ungefähr gleichzeitig das Isotop  $^{12}\text{C}$  als gemeinsame Basis für die Atomgewichte vorgeschlagen haben.

Dadurch, daß sowohl die IUPAP als auch die IUPAC jetzt  $^{12}\text{C}$  als neue Basis für die Atomgewichte festgelegt hat, ist die erstrebte Vereinheitlichung der Atomgewichte erreicht worden. Außerdem aber hat dadurch der Chemiker an Stelle der als schwankend erwiesenen bisherigen Basis eine einwandfreie und feste Basis für die Atomgewichte erhalten.

## 2. Folgen der Festsetzung von $^{12}\text{C} = 12$ als Basis

Die Vereinheitlichung der Atomgewichte wirkt sich zunächst dahin aus, daß für alle Konstanten, in die die Atomgewichte eingehen, die Unterschiede wegfallen, die bisher zwischen ihnen bestanden, je nachdem ob man sie in der physikalischen oder in der chemischen Skala angab. In der letzten Zeile von Tabelle 2 wurden

bereits für einige besonders wichtige physikalisch-chemische Konstanten die Werte angeführt, die sie in der neuen Skala haben.

Der Betrag, durch den man die in der physikalischen Skala angegebenen Werte dividieren muß, um ihre Werte in der neuen Skala zu erhalten, ergibt sich daraus, daß in der neuen Skala  $^{12}\text{C}$  genau = 1 gesetzt wird. Bezogen auf  $^{16}\text{O} = 16$  ist nach Mattauch und Mitarbeitern [6]  $^{12}\text{C} = 12,0038150$ . Dies durch 12 dividiert, ergibt 1,0003179. Bezieht man auf diesen Wert als Einheit, so bedeutet dies, daß man die auf  $^{16}\text{O} = 16$  bezogenen Atomgewichte durch ihn dividieren muß. In entsprechender Weise ergibt sich, daß man zur Umrechnung von der Basis O = 16 in die Basis  $^{12}\text{C} = 12$  durch 1,000043 dividieren muß. In die Berechnung dieses Betrages geht allerdings der nicht genau angebbare Faktor für die Umrechnung der auf  $^{16}\text{O} = 16$  bezogenen Masse von  $^{12}\text{C}$  in die auf O = 16 bezogene Masse dieses Isotops ein. Wegen der geringen Abweichung der Zahl 1,000043 von 1 ist dies aber praktisch ohne Bedeutung.

Durch die Umstellung von der Basis O = 16 auf  $^{12}\text{C} = 12$  verringern sich hiernach rein rechnerisch alle Atomgewichte um 0,0043 %. In Wirklichkeit ändern sich aber bei der Mehrzahl der Elemente die in der Tabelle von 1959 angegebenen Zahlenwerte für die Atomgewichte durch die Umstellung auf die neue Basis nicht, da bei ihnen die Atomgewichte mit Rücksicht auf ihre Fehlergrenze nicht mit so viel Dezimalen angegeben sind, daß die Erniedrigung um 0,0043 % die Zahlenwerte beeinflußt. Dies gilt für 44 von den 83 in der Atomgewichtstabelle von 1959 (und ebenso in der neuen Tabelle) angeführten Elementen. Bei 33 Elementen erniedrigt sich durch die Umstellung auf die neue Basis der in der Tabelle von 1959 angeführte Zahlenwert um 1 Einheit der letzten Dezimale. Bei drei Elementen, nämlich Argon, Chlor und Kalium, erniedrigt er sich hierdurch um 2 Einheiten, und nur beim Brom, beim Silber und beim Sauerstoff erniedrigt er sich um mehr als 2 Einheiten der letzten Dezimale. Die Umstellung auf die neue Basis wirkt sich also auf die früher angegebenen Atomgewichte im ganzen nur geringfügig aus.

### 3. Auswirkung neuer experimenteller Daten

Mittelbar wirkt sich die Umstellung auf die neue Basis insofern auf eine ganze Reihe von Atomgewichten aus, als sie es ermöglicht hat, durch vermehrte Heranziehung von besonders exakten massenspektrographischen Bestimmungen für viele Atomgewichte erheblich genauere Werte anzugeben, als es früher geschehen konnte. Bei 16 von den 66 in der neuen Tabelle gegenüber der früheren geänderten Atomgewichten beruht die Änderung lediglich darauf, daß jetzt genauere Werte angegeben sind als früher. Die neuen Werte stimmen mit den früheren überein, wenn man sie auf die Stellenzahl, mit der sie früher angegeben waren, ab- bzw. aufrundet. Dies gilt für Aluminium, Cäsium, Eisen, Europium, Fluor, Gold, Helium, Kohlenstoff, Mangan, Niob, Rhodium, Ruthenium, Scandium, Silicium, Tantal und Wasserstoff. Beim Kohlenstoff, Tantal und Cä-

[6] F. Everling, L. A. König, J. H. E. Mattauch u. A. H. Wapstra, Nuclear Physics 18, 529 (1960).

sium würde sich das so ab- bzw. aufgerundete Atomgewicht um 1 Einheit der letzten Dezimale erniedrigt haben, wenn diese Erniedrigung nicht durch die Erhöhung kompensiert worden wäre, die sich aus der Berücksichtigung neuerer, besonders genauer massenspektrographischer Bestimmungen ergab.

Bei nur 17 Elementen findet man in der neuen Tabelle die gleichen Zahlenwerte wie früher. Bei 12 von ihnen – nämlich bei Calcium, Gallium, Indium, Iridium, Krypton, Kupfer, Nickel, Osmium, Palladium, Selen, Titan und Zirkonium – ergab sich auf Grund der experimentellen Daten keine Änderung als notwendig, und auch die Umstellung auf die neue Basis wirkte sich bei ihnen nicht auf die Atomgewichte aus. Bei den übrigen fünf – Neon, Platin, Samarium, Xenon und Ytterbium – hätte die Umstellung auf die neue Basis zu einer Erniedrigung des Atomgewichts um 1 Einheit der letzten Dezimale geführt, wenn sich nicht aus den experimentellen Daten eine Erhöhung um den gleichen Betrag ergeben hätte.

Zu den Atomgewichten, auf deren frühere Werte sich die Umstellung auf die neue Basis nicht auswirkt, gehören noch die der folgenden 19 Elemente: Antimon, Arsen, Beryllium, Bor, Cadmium, Chrom, Germanium, Jod, Kobalt, Lithium, Magnesium, Molybdän, Rubidium, Strontium, Tellur, Vanadin, Yttrium, Zink und Zinn. Die (durchweg geringfügigen) Änderungen, die ihre Atomgewichte erfahren haben, beruhen also lediglich auf der Neuauswertung von experimentellen Daten. Für das Atomgewicht des Arsens ist der Wert in die Tabelle eingesetzt worden, der sich massenspektrographisch ergeben hat. Da das Arsen ein Reinelement ist (d. h. ein Element, dessen Atome alle die gleiche Masse haben), ist bei ihm die massenspektrographische Bestimmung des Atomgewichts genauer und zuverlässiger als jede andere Methode. Während sich das Atomgewicht des Arsens etwas erhöht hat, haben sich die Atomgewichte der übrigen 18 oben genannten Elemente alle etwas erniedrigt, meist jedoch nur um 1 Einheit der letzten Dezimale.

Zu den Elementen, bei denen die früheren Atomgewichte sich durch die Umstellung auf die neue Basis um 1 Einheit der letzten Dezimale erniedrigen, gehören außer den im vorletzten Abschnitt schon genannten fünf noch weitere 25 Elemente. Diese zerfallen in zwei Gruppen. Die eine umfaßt die 16 Elemente: Cer, Dysprosium, Erbium, Gadolinium, Hafnium, Holmium, Lanthan, Natrium, Phosphor, Praseodym, Rhenium, Stickstoff, Terrium, Thorium, Thulium und Wolfram. Die für diese in der neuen Tabelle angeführten Atomgewichte sind entweder die gleichen wie die, die sich aus den früheren durch die Umstellung auf die neue Basis ergeben, oder sie unterscheiden sich von diesen nur dadurch, daß die Werte jetzt mit größerer Genauigkeit angegeben sind [7]. In die andere Gruppe fallen die Elemente, deren Atomgewichte auf Grund neuerer experimenteller Daten um mehr als 1 Einheit der letzten Dezimale erniedrigt wor-

[7] Beim Rhenium ist das Umgekehrte der Fall. Die letzte Dezimale des durch die Umrechnung von O = 16 auf  $^{12}\text{C} = 12$  sich ergebenden Atomgewichts 186,21 erschien nach neueren Messungen nicht auf  $\pm 0,5$  der letzten Ziffer gesichert. Sie wurde daher gestrichen.

den sind. Die Atomgewichte von Barium, Blei, Lutetium, Quecksilber, Schwefel, Thallium und Wismut sind um 2 Einheiten der letzten Dezimale erniedrigt worden, das Atomgewicht des Neodyms um 3 und das des Urans um 4 Einheiten. Das Atomgewicht des Wismuts ist außerdem mit größerer Genauigkeit angegeben worden als in der früheren Tabelle.

Die stärkste Änderung durch die Umrechnung auf die neue Basis erfahren natürlich von den Atomgewichten der früheren Tabelle diejenigen, die darin mit der größten Genauigkeit angeführt sind. Es sind dies (wenn man vom Sauerstoff absieht) die Atomgewichte von Chlor, Kalium, Argon, Brom und Silber. Die Änderungen der Atomgewichte dieser fünf Elemente auf Grund der Neuauswertung der experimentellen Daten, sind aber wesentlich größer als die, die sich durch die Umrechnung auf die neue Basis ergeben; sie liegen zum Teil auch in der entgegengesetzten Richtung. Durch die Umrechnung hätten sich die Atomgewichte von Chlor, Kalium und Argon, je um 2 Einheiten der letzten Dezimale erniedrigt. Durch die Neuauswertung hat sich aber das Atomgewicht des Chlors um 4 Einheiten der letzten Dezimale erniedrigt; das des Kaliums hat sich um 2 und das des Argons sogar um 4 Einheiten erhöht. Das Atomgewicht des Broms mußte auf Grund der experimentellen Daten um 7, das des Silbers um 10 Einheiten der letzten Dezimale erniedrigt werden. Durch die Umrechnung hätte sich das Atomgewicht des Broms nur um 3, das des Silbers um 5 Einheiten erniedrigt.

Für Sauerstoff ergibt sich durch Umrechnung auf die Basis  $^{12}\text{C} = 12$  das Atomgewicht 15,9993. Die Kommission hat den Wert 15,9994 in die Tabelle eingesetzt. Er ist so gewählt, daß die Schwankungen seines Atomgewichts, die durch die beobachteten natürlichen Schwankungen seiner Isotopen-Zusammensetzung bedingt sind, nach beiden Richtungen die gleiche Größe haben.

#### 4. Das Atomgewicht des Silbers

Besonders einschneidend änderte sich das Atomgewicht des Silbers. Der Wert 107,880 für dieses Atomgewicht (auf O = 16 bezogen), der erstmalig 1925 in die Internationale Atomgewichtstabelle aufgenommen wurde, galt als so genau und zuverlässig, daß man ihn bis jetzt unverändert gelassen hat [8]. Er stützte sich ursprünglich auf zwei sehr sorgfältige Atomgewichtsbestimmungen, deren eine von *Richards* und *Forbes* [9] und deren andere in *Hönigschmid*s Laboratorium von *Zintl* und *Meuwesen* [10] ausgeführt worden war. Als bald wurde er noch durch weitere Arbeiten *Hönigschmid*s und seiner Schüler bestätigt [11].

[8] Bemerkenswerterweise hat aber schon *R. T. Birge* (a. a. O., S. 91) angegeben, daß er in seinen Notizen etwas gefunden habe, was ihn veranlaßte, den Wert 107,878 für besser zu halten als 107,880. Aus 107,878 wird durch Umrechnung auf  $^{12}\text{C} = 12$  107,873. Der Wert stimmt mit dem in der neuen Atomgewichtstabelle angeführten innerhalb der diesem zugeschriebenen Fehlergrenze überein.

[9] *T. W. Richards* u. *G. S. Forbes*, Z. anorg. Chem. 55, 34 (1907).

[10] *E. Zintl* u. *A. Meuwesen*, Z. anorg. allg. Chem. 136, 223 (1924).

[11] Siehe Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 12 (1929).

In neuerer Zeit ergab sich auf Grund der Feststellung, daß das Jod ein Reinelement ist, die Möglichkeit, massenspektrographisch das Atomgewicht des Jods besonders exakt zu bestimmen. Dadurch erhielten Atomgewichtsbestimmungen, in die das Verhältnis Ag/AgJ oder AgJ/AgCl eingeht, ein besonderes Gewicht. Die Kommission hat die in der Tabelle 3 angeführten Werte als die ihr am zuverlässigsten erscheinenden ausgewählt. Als Mittelwert ergibt sich daraus 107,8703.

Jahr	Autoren	Verhältnis	Bestimmungen	At.-Gew. von Ag bez. auf $^{12}\text{C} = 12$
1907	<i>Richards</i> u. <i>Forbes</i>	Ag: AgNO <sub>3</sub>	6	107,8716 $\pm$ 0,0003
1927	<i>Hönigschmid</i> , <i>Zintl</i> u. <i>Thilo</i>	AgNO <sub>3</sub> : Ag	10	107,8735 $\pm$ 0,0004
1923	<i>Hönigschmid</i> u. <i>Striebel</i>	AgJ: AgCl	8	107,8689 $\pm$ 0,0003
1932	<i>Hönigschmid</i> u. <i>Striebel</i>	AgJ: AgCl	16	107,8688 $\pm$ 0,0002
1940	<i>Baxter</i> u. <i>Lundstedt</i>	Ag: AgJ	16	107,8718 $\pm$ 0,0004
1940	<i>Baxter</i> u. <i>Lundstedt</i>	AgJ: AgCl	10	107,8695 $\pm$ 0,00014
1940	<i>Baxter</i> u. <i>Titus</i>	AgJ: AgCl	12	107,8705 $\pm$ 0,0004
1960	<i>Shields</i> , <i>Craig</i> u. <i>Dibeler</i>	massenspektrometr. At.-Gew.-Bestimmungen		107,8685 $\pm$ 0,0013
1961	<i>Crouch</i> u. <i>Turnbull</i>	massenspektrometr. At.-Gew.-Bestimmungen		107,8694 $\pm$ 0,0026

Tabelle 3. Zuverlässigste Arbeiten über das Atomgewicht des Silbers

Die größte Abweichung hiervon beträgt 0,0032. Die Kommission hat den auf drei Dezimalen abgerundeten Mittelwert in die Atomgewichtstabelle eingesetzt und mit der Anmerkung versehen, daß er mit einem experimentellen Fehler von  $\pm 0,003$  Atomgewichtseinheiten behaftet sein kann.

#### 5. Die elektrische Ladung des Grammäquivalents

Die Änderung des Atomgewichtes des Silbers ist u. a. deshalb von Bedeutung, weil sie sich auf den Wert auswirkt, den man für das Faraday, *F*, d. h. für die elektrische Ladung eines Grammäquivalents erhält, wenn die Bestimmung mittels des Silbervoltameters geschieht. Da das internationale Ampere (ursprünglich) definiert ist als die Stärke, die ein elektrischer Strom hat, der je Sekunde 0,00111800 g Silber abscheidet [12] und das internationale Coulomb als die Elektrizitätsmenge, die von einem Strom dieser Stärke in der Sekunde transportiert wird, so ergibt sich, daß 1,11800 mg Silber die Ladung von einem Coulomb tragen. Die Ladung *F* eines Grammäquivalents, d. h. von  $107,870 \pm 0,003$  g Silber, wäre hiernach

$$107,870 \pm 0,003 \quad 1,118 \cdot 10^{-3} \quad 96\,484,8 \pm 2,7 \text{ internat. Coulomb.}$$

An diesem Wert muß aber eine Korrektur angebracht werden, die dem Umstände Rechnung trägt, daß das im Silbervoltameter abgeschiedene Silber stets gewisse Einschlüsse enthält [13]. Sie betragen durchschnittlich 0,004 % von dem Gewicht des Silbers [14]. Durch ihre

[12] Zu den gleichen Ergebnissen wie auf Grund dieser Definition gelangt man, wenn man von dem absoluten elektrischen Maßsystem ausgeht und das internat. Ampere als konventionell definiert ansieht durch: 1 internat. Ampere  $\equiv 0,999\,835$  abs. Ampere. Vgl. Amer. Inst. of Physics Handbook 1957, Bd. 5, S. 106.

[13] *G. W. Vinal* u. *W. M. Bouvard*, Bur. Stand. Bull., Wash. 13, 147 (1916).

[14] *R. T. Birge*, a. a. O., S. 114.

Berücksichtigung erhöht sich der Wert von  $F$  von 96484,8 auf 96488,7 internat. Coulomb. Mit dem früheren Atomgewicht des Silbers erhält man 96497,6 internat. Coulomb bezogen auf O = 16, und 96493,5 internat. Coulomb, bezogen auf  $^{12}\text{C} = 12$ . Bei diesen Zahlen ist gleichfalls die Einschlüsse des Silbers berücksichtigende Korrektur angebracht.

Bekanntlich erhält man mit dem Jodvoltameter einen höheren Wert für  $F$  als mit dem Silbervoltameter. Der Unterschied beträgt nach Birge (a.a.O.)  $9,0 \pm 6,7$  internat. Coulomb. Berechnet man  $F$ , von den gleichen experimentellen Daten wie Birge ausgehend, jedoch unter Einsetzung des in Tabelle 1 angeführten Wertes für das Atomgewicht des Jods, so erhält man  $F = 96498,5 \pm 1,8$  internat. Coulomb, bezogen auf  $^{12}\text{C} = 12$ . Der Unterschied gegenüber dem mit dem Silbervoltameter bestimmten Wert beträgt  $9,8 \pm 3,2$  internat. Coulomb; er ist also nicht wesentlich größer als früher. Dies liegt

daran, daß nicht nur der Wert für das Atomgewicht des Silbers, sondern auch der für das Atomgewicht des Jods geändert worden ist. Infolgedessen hat sich, ebenso wie beim Silber, auch der mit dem Jodvoltameter bestimmte Wert für  $F$  über den Betrag hinaus erniedrigt, der aus der Umrechnung auf die neue Basis entspringt.

Durch Mittelung aus den silber- und jodvoltametrisch bestimmten Werten, ergibt sich, wenn man hierbei jedem der beiden ein dem mittleren experimentellen Fehler umgekehrt proportionales Gewicht beilegt, bezogen auf  $^{12}\text{C} = 12$ :

$$F = 96\,494,5 \pm 1,5 \text{ internat. Coulomb}$$

oder:

$$F = 26,8040 \pm 0,0004 \text{ internat. Amperestunden} = 96\,478,6 \pm 1,5 \text{ abs. Coulomb} = 9\,647,86 \pm 0,15 \text{ abs. e. m. E.} = (2,892\,36 \pm 0,000\,05) \cdot 10^{14} \text{ abs. e. s. E.}$$

Eingegangen am 1. Dezember 1961 [A 177]

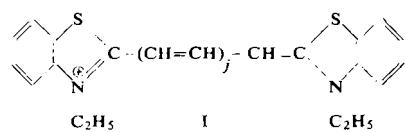
## ZUSCHRIFTEN

### Oszillatorenstärken cis-trans-isomerer Cyanin-Farbstoffe

Von Prof. Dr. Hans Kuhn

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

In einer Arbeit von Scheibe, Friedrich und Hohlneicher [1] wurden die Oszillatorenstärken cis-trans-isomerer Polymethinfarbstoffe unter Zugrundelegung eines von uns angegebenen Näherungsverfahrens berechnet [2]. Dabei wurde ein Faktor 2 weggelassen (der der Tatsache Rechnung trägt, daß im obersten besetzten Elektronenzustand zwei Elektronen sind) mit dem Hinweis, daß dieser Faktor nicht überzeugend eingeführt sei. Unser Vorgehen war jedoch unter Zugrundelegung antimetrisierter Mehrelektronenwellenfunktionen eingehend begründet worden [3]. Der Faktor 2 wirkt sich auf die Ergebnisse maßgebend aus; die experimentellen Befunde sind deshalb erneut zu diskutieren.



In Tabelle 1 sind für Dibenzthiazol-Farbstoffe (I) die in cit. [2] (mit Berücksichtigung des Faktors 2) berechneten  $f$ -Werte den experimentellen Werten von Scheibe et al. gegenübergestellt. Für große Werte von  $j$  ist eine sehr gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment festzustellen, dagegen ergeben sich für  $j = 0$  und 1 theoretisch etwas zu große  $f$ -Werte.

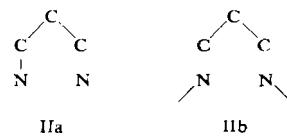
$j$	$f_{\text{exp}}$ (nach cit. [1])	$f_{\text{theor}}$ (nach cit. [2])	$f_{\text{theor}}$ (nach zweidimens. Elektronengasmmodell)
0	0,8	1,36	1,05
1	1,0	1,77	
2	1,8	2,2	
3	2,5	2,6	2,3

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete  $f$ -Werte

Der Grund für die Abweichung ist der, daß das einfache Modell von cit. [2] (Beschreibung der  $\pi$ -Elektronen durch eindimensionale Sinuswellen) zu ungenau ist und daß sich diese Ungenauigkeit bei kurzen Ketten besonders stark bemerkbar

macht. Wir haben daher für die Fälle  $j = 0$  und  $j = 3$  die Berechnung von  $f$  unter Zugrundelegung des zweidimensionalen Elektronengasmmodells [4] wiederholt; im ersten Fall ergibt sich die Oszillatorenstärke  $1,05 \pm 0,04$ , im zweiten die Oszillatorenstärke  $2,3 \pm 0,1$ . Diese Werte folgen sowohl bei Berücksichtigung als auch bei Vernachlässigung des Elektronegativitätsunterschieds zwischen C und N. Der erste Wert (1,05) liegt zwischen den experimentellen Werten 0,8 (nach Scheibe [1]) und 1,1 (nach Brooker, siehe [2]). Der zweite Wert (2,3) ist nur wenig kleiner als der experimentelle Wert nach Scheibe (2,5) und deutlich größer als der experimentelle Wert nach Brooker (1,6) (nach Scheibe [1] ist der Unterschied zwischen diesen experimentellen Werten auf eine teilweise Zerstörung des Farbstoffs im Falle der Messungen von Brooker zurückzuführen). Der erste  $f$ -Wert 1,05 ist für eine Anzahl weiterer von Scheibe et al. untersuchter Trimethincyanine zu erwarten; tatsächlich wurden Werte zwischen 0,78 und 1,00 beobachtet [1].

Scheibe et al. haben Trimethincyanine hergestellt, die in der cis-Konfiguration festgelegt sind, und beobachtet, daß die  $f$ -Werte zwischen 0,23 und 0,27 liegen. Andererseits stellten sie fest, daß der nach cit. [2], jedoch unter Weglassung des Faktors 2, berechnete  $f$ -Wert 0,25 beträgt, also mit den experimentellen Werten gut übereinstimmt. Um die bei Mitberücksichtigung des Faktors 2 auftretende Diskrepanz aufzuklären, haben wir den  $f$ -Wert nach dem Näherungsverfahren von cit. [2] auf Grund des Modells IIa berechnet und den  $f$ -Wert 0,34 erhalten. Der Scheibesche Wert (0,5 nach Mitberücksichtigung des Faktors 2) wurde dagegen aus dem Modell IIb errechnet [5]. Während in den in cit. [2] diskutierten Fällen das Ergebnis praktisch nicht davon abhängt, ob das Gerüst an den N-Atomen als abgewinkelt betrachtet wird oder nicht, wirkt sich hier dieser Unterschied in den Annahmen empfindlich aus.



Auf Grund des zweidimensionalen Elektronengasmmodells ergab sich bei Vernachlässigung bzw. Berücksichtigung des Elektronegativitätsunterschiedes zwischen N und C  $f = 0,27 \pm 0,02$  bzw.  $f = 0,35 \pm 0,02$ . Diese Werte unterscheiden sich nur wenig von den experimentellen Werten von etwa 0,25.