

Zweiter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission: In der Zeit von 1916 bis 1920 veröffentlichte Abhandlungen.

(Eingegangen am 29. Mai 1922).

In ihrem ersten Bericht¹⁾ hat die Kommission sich darauf beschränkt, die beiden Atomgewichtstabellen für das Jahr 1921 mitzuteilen, die das Ergebnis der Prüfung der in dem Zeitraume von 1916 bis 1920 erschienenen Arbeiten darstellen und nur eine kurz gefaßte Erläuterung vorauszuschicken, die das zum Verständnis Notwendigste enthielt. Über die Zweiteilung der Tabelle ist dort das Erforderliche bereits gesagt worden. Der Versuch, neben der Tabelle »der praktischen Atomgewichte« in einer Tabelle der »Atomarten« einen Überblick über den Stand der Isotopenfrage zu geben, bedarf heute wohl keiner besonderen Rechtfertigung mehr.

Es folgt nun ein zweiter ausführlicher Bericht, der auf die einzelnen Abhandlungen des genannten Zeitraumes in kritisch-referierender Weise eingeht. Die Einsicht in ihn wird es ermöglichen, den Stand der Atomgewichtsfrage bei jedem Element, das Gegenstand der Untersuchung gewesen ist, kennen zu lernen und insbesondere bei den Elementen, bei denen die Kommission eine Abänderung der in Deutschland seit 1916 geltenden Zahlen für nötig hielt, die hierfür maßgeblichen Gründe zu erfahren. Diese Möglichkeit ist dadurch gegeben, daß bei jeder Arbeit nicht nur eine kurze Schilderung des Untersuchungsganges, sondern auch, abgesehen von einzelnen Kürzungen, das gesamte Zahlenmaterial beigefügt wurde. Die Kommission ging dabei von der Erwägung aus, daß der Einblick in die zahlenmäßigen Ergebnisse der Einzelbestimmungen und der Bestimmungsreihen, überhaupt erst ein Urteil über den Wert einer solchen Präzisionsarbeit zuläßt. Hierbei verweist die Kommission auf das Vorbild der von E. Moles seit

¹⁾ B. 54, A. 181 [1921]. — In der »Tabelle der praktischen Atomgewichte« muß es statt 4.0 für Helium 4.00 heißen.

1916 in dem *Journal de Chimie Physique* in französischer Sprache veröffentlichten ausgezeichneten Jahresübersichten. Denselben Zweck verfolgen in der amerikanischen Literatur die von Gregory Paul Baxter im *Journal of the American Chemical Society* erscheinenden Berichte, die aber weniger ausführlich und weniger kritisch gehalten sind.

Die deutsche Kommission gedenkt, einen kurzen Bericht auch in den kommenden Jahren regelmäßig herauszugeben, und zwar soll er von jetzt an stets im ersten Januarheft dieser Berichte erscheinen und die Besprechung der Literatur bis zum 1. Juli des vorangegangenen Jahres enthalten. Es wird auf diese Weise ein Archiv der Abhandlungen über Atomgewichtsbestimmungen geschaffen, das das gesamte Material vereinigt und das sowohl den auf diesem Gebiete arbeitenden Forschern als auch den Herausgebern von Lehr- und Handbüchern als zuverlässige Quelle für ihre Studien dienen kann. In diesem Zusammenhange soll nicht unterlassen werden, auch auf das Handbuch der Anorganischen Chemie von Abegg-Auerbach hinzuweisen, in dem zuerst B. Brauner und neuerdings Jul. Meyer in vortrefflicher Weise eine historisch-kritische Übersicht über die gesamte Atomgewichtsliteratur gegeben haben.

Die Kommission hat noch mitzuteilen, daß ihr bisheriger Vorsitzender Hr. W. Ostwald, durch andere Arbeiten voll in Anspruch genommen, aus ihrem Verbande ausgeschieden ist. An seiner Stelle hat den Vorsitz Hr. O. Höngschmid übernommen. Es geziemt sich, bei dieser Gelegenheit dankbar der außerordentlichen Verdienste zu gedenken, die sich Hr. Ostwald als langjähriges Mitglied der Internationalen Kommission und zuletzt als Vorsitzender der Deutschen Kommission um die Sache der Atomgewichtsforschung erworben hat.

Gedenken muß die Kommission auch des schweren Verlustes, den die Wissenschaft durch das am 27. März 1922 erfolgte Dahinscheiden von Philippe Auguste Guye erlitten hat. Dieser Forscher hat im Zusammenwirken mit seinen Schülern die Methoden der Atomgewichtsbestimmung aus der Gasdichte durch seine klassischen Untersuchungen zu einer Feinheit und Sicherheit entwickelt, die heute in erfolgreichen Wettstreit mit der durch die chemisch-gravimetrischen Methoden erreichbaren Genauigkeit treten kann.

Allgemeine Grundsätze.

Als primäres Bezugselement gilt seit der internationalen Vereinbarung vom Jahre 1905 allein der Sauerstoff mit dem Atom-

gewicht 16.000. Als sekundäre Basis dient in allen den zahlreichen Fällen, in denen das Atomgewicht durch die Analyse eines Halogen-salzes mittels Silberfällung nach der Methode von T. W. Richards und seiner Schule bestimmt wurde, das Atomgewicht des Silbers 107.88. Diese Zahl kann als genau gelten bis auf höchstens $1/10000$ ihres Wertes. Eine gleich hohe Genauigkeit kommt außerdem noch den Atomgewichten des Wasserstoffs, des Chlors, des Broms, des Jods, des Stickstoffs und des Kohlenstoffs zu. Hieraus folgt logisch, daß man die von der Silberbasis abhängigen Bestimmungen keinesfalls mit einer größeren Genauigkeit notieren sollte, als dem Silberatomgewicht selbst zukommt. Diesen Grundsatz hat die Kommission ganz allgemein durchführen zu müssen geglaubt, gleichgültig ob das Atomgewicht in der Berichtsperiode 1916 bis 1920 oder schon früher Gegenstand der letzten Untersuchung war, während sich sonst ihre Tätigkeit nur auf den gedachten Zeitraum erstreckt hat. Sie hat deshalb die Atomgewichtswerte folgender Elemente um eine Zahlenstelle gekürzt:

	Ba	Cd	Cs	Pb	Rb	Sr
1916	137.37	112.40	132.81	207.20	85.45	87.63
1921	137.4	112.4	132.8	207.2	85.5	87.6

Es ist nicht zu leugnen, daß man bei strenger Befolgung dieses Grundsatzes den Ergebnissen mancher neueren Bestimmungen nicht gerecht wird. Die Technik der Darstellung und/der Analyse der Chloride und Bromide hat in den Händen einiger Experimentatoren, die durch lange Erfahrung Übung und geschärften Blick gewonnen haben, tatsächlich eine solche Vervollkommenung erfahren, daß die Genauigkeit, gemessen an dem mittleren oder wahrscheinlichen Fehler der Bestimmungen, an sich nicht selten eine höhere als $1/10000$ ist, so daß sogar für Elemente mit dreistelligen Atomgewichtszahlen wie Thorium, Wismut, Uran die zweite Dezimalstelle noch zuverlässig ist. Trotzdem schien es der Kommission richtig aus der erwähnten logischen Erwägung heraus, diesen Tatbestand so lange unberücksichtigt zu lassen, als das Verhältnis Silber : Sauerstoff nicht genauer als bisher bestimmt ist.

Abgesehen von diesem allgemeinen Gesichtspunkte, entsteht weiter die Frage, nach welchen Grundsätzen die Genauigkeit der in einer neuen Abhandlung veröffentlichten Bestimmungsreihen zu bewerten ist, d. h. welcher Zahlenstelle noch ein realer Wert zukommt. Die Kommission hat vorläufig davon abgesehen, in dieser

Beziehung allgemein gültige Regeln aufzustellen; jedenfalls aber mußte sie sich darüber klar werden, in welchen Fällen eine Neubestimmung einen so erheblichen Fortschritt darstellt, daß eine Änderung der bis dahin geltenden Zahl gerechtfertigt erschien. Ganz allgemein befindet sich die Kommission im Einklang mit allen den vielen Stimmen, die in dieser Frage laut geworden sind, daß nämlich Änderungen möglichst selten vorgenommen werden sollen. Andererseits soll die Tabelle der praktischen Atomgewichte die zur Zeit genauesten Werte enthalten. Ein begründetes Urteil darüber, ob eine neue Bestimmung einen genaueren Wert ergeben hat als den bis dahin geltenden, läßt sich aber in vielen Fällen erst auf Grund des Vergleiches mehrerer nach von einander unabhängigen Methoden ausgeführter Untersuchungen abgeben. So ist in dieser Beziehung äußerste Vorsicht geboten. Daraus folgt jedoch nicht, daß man mit einer Abänderung unter allen Umständen warten müsse, bis eine oder mehrere Bestätigungen eines neuen Wertes vorliegen. Als Beispiel möge das Atomgewicht des Zinns dienen.

Für dieses Element wurde seit 1903 das Atomgewicht 119.0 auf Grund einer Arbeit von Bongartz und Classen¹⁾ angenommen, ein Wert, der 1916 von der internationalen Kommission in 118.7 geändert wurde. Den Anlaß hierzu gab eine Arbeit von Briscoe²⁾, in der bei der Bestimmung des Verhältnisses $\text{SnCl}_4 : 4\text{Ag}$ sämtliche neueren Erfahrungen nutzbar gemacht waren. Sie stellte methodisch einen sehr erheblichen Fortschritt dar und war in jeder Beziehung den älteren Bestimmungen weit überlegen. So war es gerechtfertigt, das neue Atomgewicht, das aus einer Reihe ausgezeichnet übereinstimmender Einzelbestimmungen hervorging, in die Tabelle aufzunehmen. Seine Bestätigung erfolgte erst im Jahre 1920 durch die Arbeiten von Baxter und Starkweathers³⁾ und von Brauner und Krepelka⁴⁾ sowie von Krepelka⁵⁾ allein. Dieses Beispiel zeigt, daß es bei der Beurteilung von Neubestimmungen in erster Linie auf die »objektiven« oder »konstanten« Fehler ankommt, d. h. auf die Beantwortung der Frage, ob alle nach dem Stande der Wissenschaft erkennbaren Fehlerquellen vermieden oder berücksichtigt wurden. Ist dies nicht der Fall, so wird man Bedenken tragen, eine Änderung des Atomgewichtswertes auf Grund einer solchen Untersuchung vorzunehmen. Die Frage nach der zahlenmäßigen Genauigkeit hat also erst

¹⁾ B. 21, 2900 [1888].

²⁾ Soc. 107, 63 [1915].

³⁾ siehe in diesem Bericht unter Zinn.

dann einen Sinn, wenn das Vorhandensein konstanter Fehler, so weit das überhaupt möglich ist, verneint werden kann¹⁾. Erst in zweiter Linie kommt die mathematische Auswertung des mitgeteilten Zahlenmaterials in Betracht. In dieser Beziehung ist, abgesehen von der Anzahl der von einander unabhängigen Einzelbestimmungen und der absoluten Größe der angewandten Substanzmengen und ihrer Variierung, der Grad der Übereinstimmung der mitgeteilten Werte maßgeblich für die Beurteilung des endgültig errechneten Mittelwertes der Bestimmungen. Die hierfür nötigen Daten sollten in jedem Falle von dem Autor der Arbeit selbst berechnet und mitgeteilt werden²⁾.

Im allgemeinen lehrt aber die Erfahrung immer wieder, daß die individuellen Fehler und Ungleichmäßigkeiten beim Arbeiten, wie kleine Wägungsfehler usw., die auf die Gleichmäßigkeit und Übereinstimmung der Bestimmungsreihen in erster Linie von Einfluß sind, bei modernen Atomgewichtsbestimmungen, einen erfahrenen Experimentator vorausgesetzt, weniger ins Gewicht fallen gegenüber den konstanten Fehlern, mögen sie versteckt oder für den kritischen Beobachter kenntlich sein. Eine anfechtbare Methode vermag unter Umständen eine glänzende Übereinstimmung der Einzelresultate zu ergeben. Hieraus folgt, daß die Aufstellung allgemeiner Grundsätze über die Beurteilung der zahlenmäßigen Überlegenheit eines neuen Atomgewichtswertes über einen älteren bedenklich ist. Die endgültige Stellungnahme zu

¹⁾ Einige solcher Fehlerquellen: 1. Nicht einwandfreie Reinheitsprüfung, z. B. bei seltenen Erden, fehlende spektrographische Untersuchung, 2. fragliche Eignung des gewählten Bestimmungsverhältnisses, 3. Wägung pulverförmiger und daher Gasokkludierender Substanzen, 4. mögliche Verunreinigungen bei der Darstellung durch Glasbestandteile, Quarz, Kautschuk, 5. Möglichkeit geringer Zersetzung der zu analysierenden Verbindung, z. B. nicht völlig neutrales Chlorid, 6. Nichtberücksichtigung der Kontraktion von Glasballons beim Evakuieren (Gasdichtebestimmungen), usw.

²⁾ Die Kommission empfiehlt, jeder Bestimmungsreihe folgende Angaben hinzuzufügen: 1. den Mittelwert und die mittlere \pm -Abweichung der Einzelbestimmungen vom Mittelwert, 2. $P_1:P_2$, das extreme Verhältnis der angewandten Substanzmengen, 3. Δ die maximale Abweichung der Einzelbestimmungen, 4. Δ_1 den mittleren Fehler der Einzelbestimmungen, 5. Δ_2 den mittleren Fehler des Mittelwertes. Hiermit ist die Möglichkeit der Beurteilung der zahlenmäßigen Genauigkeit eines Atomgewichtswertes und der Vertrauenswürdigkeit der mitgeteilten Dezimalstellen gegeben. $\Delta_1 = \pm \sqrt{\frac{\Sigma (d^2)}{n-1}}$, wo $\Sigma(d^2)$ die Summe der Fehlerquadrate der Einzelbestimmungen gegen den Mittelwert, n die Anzahl der Bestimmungen bedeutet. $\Delta_2 = \pm \frac{\Delta_1}{\sqrt{n}}$.

jeder Einzelarbeit muß von der Würdigung aller in Frage kommenden Umstände abhängen. Die Kommission sieht deshalb davon ab, allgemeine Regeln aufzustellen, nach denen bei der Entscheidung über die Änderung einer Atomgewichtszahl verfahren werden soll, wie es die im vorigen Jahre neu begründete Schweizer Atomgewichts-Kommission¹⁾ getan hat. Diese Kommission schlägt in ihrem ersten Bericht vor, die Tabelle grundsätzlich nur alle zehn Jahre zu ändern, will aber in besonders dringenden Fällen Ausnahmen zulassen, indem sie den Genauigkeitsfortschritt, der eine Abänderung des geltenden Wertes rechtfertigen soll, zahlenmäßig begrenzt. Ohne auf Einzelheiten dieses Berichtes hier einzugehen, möchte die Kommission ihre Meinung dahin aussprechen, daß sie sich mit einer solchen schematischen Festlegung, die jedes individuelle Urteil lähmt, nicht einverstanden erklären kann, insbesondere auch nicht mit der dort allgemein aufgestellten Regel, nach der eine Neubestimmung der kritischen Nachprüfung durch weitere, von ihr unabhängige Experimentaluntersuchungen umso bedürftiger sei, je weiter sich ihr Atomgewichtswert von dem bisher angenommenen entfernt. Von diesem Gesichtspunkte aus dürften z. B. die neu bestimmten Atomgewichte des Scandiums und des Wismuts, die beide um eine ganze Einheit von den früheren Werten abweichen, nicht in die Tabelle aufgenommen werden, ehe nicht zwei weitere, voneinander unabhängige Bestimmungen vorlägen, obwohl doch die neuen Werte zweifellos der Wahrheit viel näher kommen, als die alten, die nachweisbar mit konstanten Fehlern behaftet waren.

Die unterzeichnete Kommission ist also nach reiflicher Erwägung zu dem Entschluß gekommen, jede Arbeit nach den oben angedeuteten Gesichtspunkten für sich zu würdigen und danach ihre Entscheidung zu treffen. Hierbei soll immer der Gedanke leitend sein, Änderungen nur dann vorzunehmen, wenn nach sorgfältiger Prüfung aller Umstände die Überlegenheit einer Neubestimmung über eine ältere nicht bezweifelt werden kann. Sie sieht deshalb auch davon ab, die Geltungsdauer der Tabelle zu begrenzen.

Schließlich ist es nicht ohne Interesse, die Tabellen der Deutschen, der Schweizer und der ehemals internationalen Atomgewichts-Kommission mit einander zu vergleichen, soweit sie Unterschiede aufweisen:

¹⁾ A. L. Bernoulli, P. Dutoit, Ph. A. Guye und W. D. Treadwell, Helv. chim. acta 4, 449 [1921].

	Deutsch- land 1921	Schweiz 1921	Internat. 1921		Deutsch- land 1921	Schweiz 1921	Internat. 1921
Al	27.1	27.1	27.0	Kr	82.92	82.9	82.92
Ar	39.9	39.88	39.9	Nb	93.5	93.5	93.1
B	10.90	10.90	10.9	Pb	207.2	207.2	207.20
Ba	137.4	137.4	137.37	Ra	226.0	226	226.0
Bi	209.0	208.0	209.0	Rb	85.5	85.5	85.45
C	12.00	12.00	12.005	S	32.07	32.07	32.06
Cd	112.4	112.4	112.40	Sc	45.10	44.1	45.1
Ce	140.25	140.3	140.25	Si	28.3	28.3	28.1
Cs	132.8	132.8	132.81	Sr	87.6	87.6	87.63
Em	222	222	222.4	Th	232.1	232.4	232.15
		(Niton)	(Niton)	Tu	169.4	168.5	169.9
F	19.00	19.00	19.0	Y	88.7	88.7	89.3
Ga	69.9	69.9	70.1				

Ein Vergleich der drei Reihen läßt erkennen, daß die ehemals internationale Kommission in der Aufnahme neuer Werte am wenigsten zurückhaltend gewesen ist, obwohl sie selbst vor allzu häufigen Änderungen wiederholt gewarnt hat. Sie ist sogar soweit gegangen, völlig zweifelhafte Zahlen, wie 89.3 für Yttrium und die Ergebnisse von Bestimmungen, die die Autoren selbst für nicht abschließend gehalten haben, wie 27.0 für Aluminium, 70.1 für Gallium, 93.1 für Niob, 28.1 für Silicium in ihre Tabelle aufzunehmen. Dagegen hat sie verbesserungsbedürftige Werte, wie 12.005 für Kohlenstoff und 222.4 für Emanation stehen lassen. Die Schweizer Tabelle ist im wesentlichen identisch mit der deutschen; leider hat sich aber die Schweizer Kommission, wie erwähnt, aus prinzipiellen Gründen nicht veranlaßt gefühlt, die sicherlich falschen Zahlen für Scandium, Wismut und Thorium den neuen und zuverlässigen Bestimmungen entsprechend abzuändern.

In diesem Jahre hat nun außerdem noch die neugegründete Spanische Atomgewichts-Kommission eine eigene Tabelle herausgegeben¹⁾. Sie ist insofern mit den andern Tabellen nicht ohne weiteres vergleichbar, als sie schon Änderungen enthält, die auf Grund von Neubestimmungen des Jahres 1921 vorgenommen wurden. Abgesehen hiervon, führt sie ein neues Prinzip der Notierung ein, indem sie diejenigen Dezimalstellen, deren Genauigkeit $1/_{5000}$ bis $1/_{4000}$ nicht übersteigt, als untere Indices anfügt. Es wird sich in einem späteren Bericht Gelegenheit finden, auf diese eingreifende Neuerung zurückzukommen.

Daß diese Vermehrung nationaler Atomgewichtstabellen der Sache selbst nicht zum Nutzen gereicht, sondern in hohem Maße

¹⁾ Annales de la Sociedad Espanola de Fisica y Quimica 20, 25 [1922].

verwirrend wirken muß, braucht kaum hervorgehoben zu werden. Wenn die deutsche chemische Wissenschaft hiermit den Anfang gemacht hat, so befand sie sich infolge ihres Ausschlusses von der gemeinsamen Beratung in einer Zwangslage, von der die anderen Nationen nicht betroffen waren.

Der folgende Bericht über die einzelnen Abhandlungen ist so eingeteilt, daß zunächst die auf physiko-chemischer Grundlage beruhenden, also aus der Gasdichte abgeleiteten, und dann die nach chemischer Methode ausgeführten Bestimmungen behandelt werden. Es wird dem Leser dieses Berichtes vielleicht nicht unerwünscht sein, daß die Abhandlungen über die Atomgewichte aus der Gasdichte, die sich ausschließlich in ausländischen, jetzt schwerer zugänglichen Zeitschriften befinden, mit größerer Ausführlichkeit behandelt wurden.

M. Bodenstein, O. Hahn,
O. Höngschmid (Vors.), R. J. Meyer.

I. Nach physiko-chemischen Verfahren bestimmte Atomgewichte.

Auch in der Periode, über welche im Folgenden berichtet wird, sind mehrfach Atomgewichtsbestimmungen mittels physiko-chemischer Methoden ausgeführt worden. Ihre Grundlage ist das Gesetz der idealen Gase $pV = RT$; das Produkt von Druck und Volum ist der absoluten Temperatur proportional, und der Proportionalitätsfaktor hat für alle Gase denselben Wert, wenn man als verglichene Masse das Molekulargewicht in Grammen zugrunde legt. In diesem Falle ist R , die Gaskonstante, $= 0.0821$, wenn p in Atmosphären, v in Litern und T in Celsiusgraden $+ 273$ gemessen wird. Das bedeutet, daß ein Mol eines Gases bei 0° und 1 Atmosphäre Druck den Raum von 22.412 l einnimmt.

Eine Messung der in diesem Raum befindlichen Gasmenge gibt daher unmittelbar das Molekulargewicht in Grammen, vielmehr würde es geben, wenn die Gase »ideal« wären und jenem Gesetz genau folgten. Das trifft aber nur bei ganz geringen Drucken zu, bei irgend größeren dagegen nicht; die schwer kondensierbaren zeigen geringere, die leichter kondensierbaren stärkere Abweichungen. Das Produkt pV ist nicht, wie obige Gleichung verlangt, konstant für gegebene Temperatur, sondern es zeigt leichte Änderungen mit dem Druck, im allgemeinen in dem Sinne (bei Drucken

für eine oder ein paar Atmosphären), daß es fällt mit steigendem Druck, bei wenigen Gasen (H_2 , Ne) im umgekehrten Sinne, während für He praktisch genau $pV = RT$ gilt.

Eine Bestimmung des Molekulargewichts — und damit des Atomgewichts — verlangt daher außer der genauen Bestimmung der bei 0° und 760 mm in einem Liter vorhandenen Gewichtsmenge (das Litergewicht L_0) auch eine Ermittlung der Kompressibilität. Kennt man diese, so kann man die beobachtete Dichte extrapoliieren auf den Druck 0, wo die idealen Verhältnisse genau statthaben. Diese Beobachtungen sind für Sauerstoff mit der wünschenswerten Genauigkeit ausgeführt. Werden sie also an einem anderen Gas ebenso angestellt, so liefern sie dessen Molekulargewicht in direktem Vergleich mit dem der Basis der Atomgewichtstabelle.

Das gilt natürlich zunächst nur für gasförmige Elemente. Liefert ein Element eine gasförmige Verbindung mit einem zweiten von gutbekanntem Atomgewicht, so genügt es, das Molekulargewicht der Verbindung zu bestimmen und um das Atomgewicht dieses zweiten Elements zu verringern, um das des unbekannten zu erhalten. Ist Sauerstoff dieses zweite Element, so ist die Genauigkeit natürlich die gleiche wie bei einem elementaren Gas. Aber auch Wasserstoff, der mit vielen Elementen gasförmige Verbindungen liefert, ist ein geeigneter Partner: sein Atomgewicht ist gut bekannt; zudem bildet er dem Gewicht nach einen meist sehr kleinen Anteil des Ganzen. Eine Ungenauigkeit in der Bestimmung des Atomgewichts des Wasserstoffs kommt daher im Ergebnis für das Atomgewicht des Partners nur sehr abgeschwächt zur Geltung, und auch eine derartige Bestimmung ist eine nahezu direkte Beziehung auf das Atomgewicht des Sauerstoffs.

Die Ausführung derartiger Messungen vollzieht sich so, daß sowohl die Dichte des Gases in der Gegend von 760 mm ermittelt wird, wie auch die Kompressibilität. Zur Erreichung des ersten Zwecks wird das sorgfältigst, am besten nach vielen unabhängigen Verfahren rein gewonnene Gas in Kolben von bekanntem Volum gewogen, in welche es bis zu gemessenem Druck in der Gegend von 760 mm und fast immer bei 0° , in schmelzendem Eis, eingeschlossen worden ist. Diese Messung setzt natürlich Beachtung einer großen Reihe von Einzelheiten voraus, auf die hier nicht eingegangen werden kann. Das Verfahren ist seit längerer Zeit so durchgearbeitet, daß es, von Kleinigkeiten abgesehen, immer wieder nach einem feststehenden Schema ausgeführt wird. Gelegentlich wird es ersetzt dadurch, daß das Gas aus jenem Kolben überführt wird in ein Absorptionsmittel, in dem es dann zur Wägung

gelangt, auch wohl dadurch, daß es aus einer festen Substanz entwickelt wird, deren Gewichtsverlust sein Gewicht angibt. Eine neue und stark abweichende Form findet sich unten beim Helium beschrieben.

Die Ermittlung der Kompressibilität wird sehr verschieden gehandhabt. Sie kann rein rechnerisch aus den kritischen Daten abgeleitet werden, die durch die Zustandsgleichung von van der Waals mit der Beziehung zwischen Druck und Volum verknüpft sind, und man kann, von den kritischen Daten ausgehend, den Vergleich mit Sauerstoff auch ganz anders ausführen, nämlich nicht bei 0° und $p=0$, sondern bei »übereinstimmenden« Drucken und Temperaturen. Die Kompressibilität kann ferner durch besondere Messungen ermittelt werden, bei denen der Druck eines gegebenen Gasquantums gemessen wird, während dieses verschiedene Volumina einnimmt. Diese beiden Bestimmungsmethoden werden meist nicht vom gleichen Beobachter ausgeführt, der die Messung der Gasdichte vorgenommen hat, also auch nicht an der gleichen Gasprobe, sondern von einem anderen Forscher übernommen. In neuerer Zeit ist bei einigen Untersuchungen (z. B. CH_3F , HBr , s. u.) in sehr zweckmäßiger Weise die Ermittlung der Gasdichte bei einer Atmosphäre kombiniert worden mit der bei $\frac{2}{3}$ und bei $\frac{1}{3}$ Atmosphäre, ein Verfahren, das in zuverlässigster Weise auf den Druck 0 zu extrapolieren erlaubt.

Über die Art dieser Extrapolation ist sehr viel diskutiert worden. Für schwer kondensierbare Gase kann die Abweichung vom idealen Verhalten linear angesetzt werden ($pv = p_0 v_0 + ap$), bei leichter kondensierbaren Gasen sind kompliziertere Funktionen erforderlich. Die Sicherheit der Daten für die letzteren läßt hie und da noch zu wünschen übrig. Doch ist sicher für die ersten, aber mit fortschreitender Technik dieser Verfahren allmählich auch für die letzteren diese Bestimmung der Atomgewichte mittels physiko-chemischer Methoden den rein chemischen durchaus ebenbürtig, und sie hat vor ihnen eine ganze Reihe von Vorzügen, vor allem die, daß sie eine große Zahl von Elementen in direkte Beziehung zum Sauerstoff zu setzen erlaubt.

Historisch sei erwähnt, daß wohl zuerst Daniel Berthelot auf diese Verwendung der Gasdichte-Messungen hingewiesen hat¹⁾), daß dann Philippe A. Guye in sehr energischer Weise durch

¹⁾ z. B. Z. El. Ch. 10, 621 [1904]. — Eine ausgezeichnete Darstellung dieser Methoden zur Ermittlung von Molekulargewichten und Atomgewichten von Ph. A. Guye findet sich in Stählers Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, Bd. III, S. 74, Leipzig 1912.

Schrift und Versuch diese Angelegenheit gefördert hat¹⁾), so daß, von physiko-chemischen Messungen ausgehend, eine Herabsetzung des Atomgewichts des Silbers von 107.93 auf 107.88 vorgenommen werden mußte, was natürlich eine Änderung zahlreicher, an dieses Element angeschlossener Atomgewichte zur Folge hatte²⁾.

In der Berichtsperiode ist eine Abhandlung über eine allgemeine Frage dieser Methoden von van Laar³⁾ erschienen. Sie behandelt die Ermittlung der Idealdichte aus der bei 0° gemessenen mit Hilfe der kritischen Daten. Deren Verwendung mit Hilfe der van der Waalschen Gleichung ist dem Bedenken unterworfen, daß die Konstanten a und b tatsächlich nicht ganz unabhängig von der Temperatur sind. Für diese Abhängigkeit wird eine für a und b identische Exponentialfunktion angenommen; damit werden für eine Reihe von Gasen die berechneten Kompressibilitäten mit den gefundenen verglichen. Keine Übereinstimmung ergibt sich bei N_2 , O_2 , NH_3 , PH_3 , HF , HCl , HBr , die als assoziiert bei der kritischen Temperatur angesehen werden. Für die übrigen Gase ist, soweit Daten vorliegen, die Übereinstimmung befriedigend; 28 Gasdichten liefern damit befriedigende Atomgewichte — keine neuen Werte natürlich. Die Gaskonstante, vielmehr das Volum des Molekulargewichts in Grammen bei 0° und 760 mm im Idealzustande, wird aus den Messungen der Sauerstoff-Dichte von German 1.42905 und der Korrektur für die Kompressibilität aus den kritischen Daten von Kamerlingh Onnes — 0.001028 bzw. 0.998972 berechnet zu 22.4156 l, während die direkten Kompressibilitätsmessungen von Jacquierod und Scheuer (Korrektur — 0.00097 bzw. 0.99903) 22.4143 l liefern. Der Verfasser gibt der ersten Zahl den Vorzug, die er auf 22.416 abrundet.

Auch die unten näher erörterte Abhandlung von Ph. A. Guye⁴⁾ behandelt neben der Anwendung auf den speziellen Fall des Bromwasserstoffs kurz die allgemeinen Gesichtspunkte für die Ermittlung der Kompressibilitäts-Gleichung.

Jedenfalls liegt für alle diese Messungen die größte Unsicherheit in der Bestimmung des Korrekturfaktors für die Kompressibilität, der Abweichung von den Gasgesetzen. Die Litergewichte bei 0° und 760 mm sind für sehr viele Gase bei sorgfältiger Arbeit

¹⁾ seit 1905 in zahlreichen Abhandlungen, besonders in seinem Journ. chim. phys. — teilweise zusammengefaßt Z. a. Ch. 64, 1 [1909].

²⁾ Atomgewichtstabelle der Internationalen Kommission 1909.

³⁾ Journ. chim. phys. 17, 266 [1919]; ähnlich auch Chem. Weekbl. 16, 1243, 1557 [1919].

⁴⁾ Journ. chim. phys. 17, 141 [1919].

genauer zu ermitteln. Es macht daher für diese Überlegungen nichts aus, daß das Sauerstoffgewicht von Germanus inzwischen von Guye von 1.42905 auf 1.42904, d. i. um $1/150\,000$, heruntergesetzt worden ist.

Da vielfach die Dichtemessungen der Gase noch in bezug auf Luft als Normalsubstanz ausgeführt, mindestens aber ausgewertet werden, so ist hier noch hinzuweisen auf eine Abhandlung von Ph. A. Guye¹⁾, in der nachgewiesen wird, daß hauptsächlich infolge wechselnden Gehalts an ultramikroskopisch nicht sichtbarem Staub die Dichte der Luft für eine Bezugssubstanz nicht hinreichend konstant ist.

Wasserstoff.

In einer ausgedehnten Untersuchung haben Burt und Edgerton²⁾ das Verhältnis der Volumina (0° und 760 mm) von Wasserstoff und Sauerstoff bestimmt, die sich zu Wasser verbinden. Vereinigt mit den anderweit bestimmt Litergewichten beider Gase ergibt diese Zahl das Atomgewicht des Wasserstoffs.

Die Gase wurden je nach zwei verschiedenen Methoden rein dargestellt: Wasserstoff immer elektrolytisch aus Barytlauge, dann mit CaCl_2 , P_2O_5 und in flüssiger Luft gekühlter Holzkohle von allen Verunreinigungen befreit oder durch ein erwärmtes Palladiumrohr (3 Exemplare verschiedener Herstellungsart) diffundiert. Sauerstoff wurde einmal ebenso elektrolytisch gewonnen, mit CaCl_2 und P_2O_5 getrocknet, kondensiert und fraktioniert, das andere Mal durch Erwärmen von Kaliumpermanganat erzeugt, mit verdünnter, stärkerer, stärkster Kalilauge, mit festem Kali, mit Pentoxyd von Kohlensäure und Wasserdampf befreit, kondensiert und nach Absieden der flüchtigsten Teile durch Wegdampfen des Restes gewonnen, wobei dieser durch ein wenig seines eigenen Kondensats hindurchperlte.

Die Volumbestimmung geschah folgendermaßen: Eine Gaspipette von sehr nahe 307 ccm stand in Verbindung mit einem Manometer, das zwischen zwei sehr nahe 760 mm von einander entfernten Glasspitzen nur diesen Druck zu messen erlaubte. Neben die Gaspipette war ein kleines Glasrohr mit regulierbarem Volum geschaltet, regulierbar dadurch, daß aus dem Glasrohr kleine, durch Wägung bestimmmbare Quecksilbermengen ausgelassen wurden. Diese ganze Einrichtung stand in schmelzendem Eis. Die Gaspipette und ein gemessenes Zusatzvolum wurde mit Wasserstoff gefüllt, die-

¹⁾ Journ. chim. phys. 15, 561 [1917].

²⁾ Phil. Trans. Royal Soc. London A. 216, 393 [1916].

ser dann in ein größeres Gefäß übergeführt, an dessen oberem Ende zwischen Platindrähten Funken spielen konnten. Füllung und Überführung des Wasserstoffs wurden wiederholt, so daß sich nun im Funkgefäß 614 + einige ccm Wasserstoff befanden. Danach wurde die Pipette ohne Zusatzvolum mit Sauerstoff gefüllt, dieser portionsweise hinübergedrückt und durch Funken mit dem Wasserstoff vereinigt. Der rückständige Überschuß des letzteren wurde durch Ausfrieren und durch Pentoxyd vom Wasserdampf befreit und nun zur Messung in die Gaspipette zurückgeführt, nachdem diese vorher mit Ausschluß des Zusatzvolumens mit Wasserstoff gefüllt war. Aus dem Gewicht des Quecksilbers, das man nun aus dem Zusatzvolum ausfließen lassen mußte, um das Manometer der Gaspipette einzustellen, konnte das Volum dieses überschüssigen Wasserstoffs sehr genau ermittelt werden.

Das Verfahren bestimmt also, da zur Abmessung von 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff die gleiche Pipette unter unveränderten Umständen dient, nicht eigentlich das Verhältnis der beiden Volumina, sondern den Überschuß des Wasserstoffs über das genaue Verhältnis 2:1. Dadurch gehen die Fehler des großen Volums der Pipette nur sehr abgeschwächt in die Bestimmung ein, und da die Messungen mit allen erdenklichen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt wurden, die im Auszug auch nicht andeutungsweise wiedergegeben werden können, so stellt die Untersuchung eine Präzisionsarbeit allerersten Ranges dar, freilich nicht für das Atomgewicht des Wasserstoffs, für dessen Berechnung eben außer dem Verhältnis der sich vereinigenden Gasvolumina auch die Dichten nötig sind, sondern unmittelbar nur für dieses Verhältnis selbst.

Burt und Edgar haben zunächst drei Reihen von Beobachtungen gemacht, jede zu 10 bis 12 einzelnen Versuchen. Dann stellte sich heraus, daß beim Überführen der Gase aus der Pipette in das Explosionsgefäß eine kleine Gasblase an einer bestimmten Stelle im Quecksilber hängen blieb, deren Größe konstant war (6.5 cmm), so daß eine Korrektur für sie angebracht werden konnte. Eine vierte Messungsreihe, die diesen Fehler vermeidet, bestätigte die Berechtigung dieser Korrektur, gab aber Veranlassung, zwei weitere Quellen kleiner Fehler aufzufinden: einen geringen Temperaturunterschied der beiden Schenkel des Manometers, welche unterhalb des Eisbades die im Eise befindlichen oberen Stücke desselben verbanden, und die Tatsache, daß die Pipette und ihr Gasinhalt nicht weniger als 3 Stdn. brauchte, um die Temperatur des Eises wirklich anzunehmen. Von diesen Fehlern

kam der erste für die Reihe 1—3 nicht in Frage, weil bei ihnen sehr konstante Zimmertemperatur geherrscht hatte; bei der vierten wurde er durch Messungen beachtet. Die zweite hat alle vier Reihen infiziert, aber da die Beobachtungen nach einem ziemlich streng eingehaltenen Schema ausgeführt waren, so konnte auch für diese »Kontraktion« eine Korrektur eingeführt werden.

Damit lieferten diese vier Beobachtungsreihen bei Vereinigung von etwas mehr als 614 ccm Wasserstoff mit 307 ccm Sauerstoff:

Reihe	Mehrvolum an Wasserstoff		Verhältnis der Gase			Korrigiert wegen	
	höchstes	niedrigstes	höchstes	niedrigstes	Mittel	Gasblase	»Kontraktion«
1	0.989	0.836	2.00322	2.00273	2.00294 \pm 0.00002	2.00301	2.00289
2	0.926	0.864	2.00302	2.00281	2.00292 \pm 0.00001	2.00299	2.00287
3	0.918	0.876	2.00299	2.00285	2.00292 \pm 0.00001	2.00299	2.00287
4	0.975	0.890	2.00318	2.00290			
Dasselbe, korrigiert für die Temperaturdifferenz der Manometerschenkel:							
			2.00310	2.00284	2.00301 \pm 0.0002	2.00301	2.00289

Nun wurde noch eine Versuchsreihe ausgeführt, die alle aufgetauchten Fehler beachtete und die ausführlich wiedergegeben sei:

Reihe 5.

Versuch Nr.	ccm Wasserstoff			Verhältnis der Volumina
	Über- schaß	Rück- stand	Mehr- volum	
1	3.428	2.575	0.853	2.00278
2	3.461	2.585	0.876	2.00285
3	3.080	2.219	0.861	2.00280
4	3.131	2.242	0.889	2.00290
5	3.078	2.176	0.902	2.00294
7	3.222	2.351	0.871	2.00284
8	3.855	2.986	0.869	2.00283
9	4.389	2.429	0.910	2.00296
10	3.160	2.274	0.886	2.00289
11	3.000	2.090	0.910	2.00296
12	3.155	2.268	0.887	2.00289
13	3.141	2.276	0.867	2.00282
			Mittel	2.00287 \pm 0.00001

Es wurden dann noch einige Versuche ausgeführt mit Überschuß von Sauerstoff, nicht um weitere Daten zu erhalten, sondern nur, um zu prüfen, ob prinzipielle Fehler die Messungen fälschten, insbesondere ob sich etwa Wasserstoffsuperoxyd, Ozon,

Quecksilberoxyd bildet. Diese Versuche mit Sauerstoff ergaben in einem Fall, wo der rückständige Sauerstoff nicht gefunkt wurde — die Vereinigung durch die Explosion daher nicht ganz vollständig war — für das Verhältnis der Volumina 2.00318, in den anderen Fällen bei verschiedener Größe des Sauerstoffüberschusses und verschiedener Dauer des nachträglichen Funken 2.00279, 2.00305, 2.00277, im Mittel 2.00287. Die Zahl stimmt zu der vorigen; die hier viel eher zu erwartenden Nebenreaktionen kommen daher nicht in Betracht.

Noch einige Prüfungen der Gase auf Stickstoffgehalt, des gebildeten Wassers und des rückständigen Wasserstoffs auf Reinheit werden angestellt und die Ergebnisse aller Messungen ausführlich diskutiert. Es folgt aus ihnen, daß mit einem Volum Sauerstoff (0°, 760 mm) sich

2.00288 Volumina Wasserstoff
vereinigen.

Wird nun das Gewicht eines Liters Wasserstoff nach Morley = 0.089873 gesetzt und das des Sauerstoffs nach demselben Autor = 1.42900, so ist das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1.00772. Mit Germanns Wert für Sauerstoff, 1.42905, wird Wasserstoff = 1.00769, so daß jedenfalls die Wahrheit sehr nahe kommt:

$$H = 1.0077.$$

Im Anschluß an diese Untersuchung veröffentlicht Ph. A. Guye¹⁾ eine kritische Besprechung ihrer Ergebnisse im Verein mit denen der älteren Arbeiten. Er findet als Ergebnis der Messungen, die aus experimentell möglichen Gründen das Atomgewicht des Wasserstoffs zu niedrig erscheinen lassen können, den unteren Grenzwert 1.00767, als Ergebnis derer, bei denen ein zu hoher Wert denkbar erscheint, 1.00770 als oberen Grenzwert. Auf die Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Jedenfalls erscheint danach der Wert $H = 1.0077$ sehr weitgehend gesichert.

Helium.

T. S. Taylor²⁾ hat die Dichten von Helium in sehr eleganter Weise mit denen von Wasserstoff und von Sauerstoff verglichen. Eine Mikrowage aus Quarz, die an ihrem Balken einerseits eine Hohlkugel, andererseits einen massiven Körper trägt, wurde in den drei Gasen ins Gleichgewicht gebracht durch Veränderung des Drucks derselben. Dann sind die Gewichte der durch die Körper

¹⁾ Journ. chim. phys. 15, 208 [1917].

²⁾ Phys. Rev. 10, 653 [1917].

an der Wage verdrängten Gase einander gleich, diese haben also gleiche Dichte.

Die Mikrowage bestand aus einem aus dünnen Stäbchen trapezförmig zusammengesetzten Balken, der um eine zwischen Quarzfäden gespannte Achse schwingen konnte. Die nach der Abhandlung beigegebenen Skizze knapp 1 ccm große Hohlkugel wurde ausbalanciert durch ein massives Gegengewicht, wenn die umgebende Luft etwa $\frac{1}{6}$ Atm. Druck hatte. Die Wage stand in einer Büchse von Messing, die der Form der Wage nahe angepaßt und gasdicht gegen Unter- und Überdruck verkittet war. Durch ein Fenster konnte mit einem Mikroskop beobachtet werden, wenn eine neben dem massiven Gegengewicht befindliche Spitze vor einer bestimmten Stelle der Mikrometerskala dieses Instruments stand. Es wurde indes nicht genau auf diese Nullstellung eingestellt, sondern nur in deren Nähe, und die Abweichungen berücksichtigt, nachdem der Wert eines Skalenteils zu $\frac{1}{275}$ des Gleichgewichtsdrucks durch Eichung ermittelt worden war.

Die Wage-Büchse stand in Verbindung mit einem Glassystem, in welchem die Gase erzeugt und gereinigt wurden. Helium war von Boltwood aus Thorianit von Ceylon gewonnen. Zur Reinigung passierte es mehrmals heißes Kupfer und Kupferoxyd, geschmolzenes Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd und in flüssiger Luft gekühlte Holzkohle, bis sein Spektrum rein war. Wasserstoff und Sauerstoff wurden elektrolytisch aus Natronlauge an Nickel-Elektroden erzeugt und in analoger Weise gereinigt, nur fehlte beim Wasserstoff natürlich das Kupferoxyd, beim Sauerstoff das Kupfer und die gekühlte Holzkohle. Ein System von Töpler-Pumpen erlaubte, die Gase umzutreiben und bis zu einem ungefähr geeigneten Druck in die vorher leergepumpte Wage-Büchse zu drücken. Die genaue Einstellung des Druckes erfolgte dadurch, daß in ein nebengeschaltetes, vertikales, breites Glasrohr Quecksilber in geeigneter Höhe eingelassen wurde. Die Druckmessung erfolgte zwischen dem Meniskus dieses Quecksilbers und der Leere eines angeschlossenen Barometers, sowie zwischen dem ersten und dem mit der Atmosphäre kommunizierenden Niveaufäß — unter Zuhilfenahme natürlich eines Barometers.

Die Messungen wurden in der nur wenige Zehntel Grad schwankenden Temperatur eines Zimmers »konstanter Temperatur« ausgeführt, die mit zwei mit Reichsanstalts-Thermometern verglichenen Instrumenten ermittelt wurde.

Als Ergebnisse der Messungen wird zunächst eine Tabelle gegeben, welche die Reproduzierbarkeit derselben illustriert. Eine Füllung mit Sauerstoff ergab folgende Werte:

Beobachteter Druck	Temperatur	Stellung der Spitze ¹⁾	Reduzierter Gleichgewichtsdruck
109.12	19.24	26.05	101.91
109.05	19.30	25.91	101.89
109.07	19.30	26.12	101.82
109.19	19.32	26.30	101.86
109.08	19.34	25.87	101.91

Der Gleichgewichtsdruck gilt für 0°, er wurde errechnet mit den thermischen Ausdehnungskoeffizienten 0.0036652 für O₂, 0.0036621 für H₂, 0.0036626 für He.

Die Mittelwerte der Gleichgewichtsdrucke aus zahlreichen derartigen Beobachtungsreihen vereinigt die folgende Tabelle, deren Daten beim Sauerstoff vier, beim Wasserstoff zwei und beim Helium drei unabhängigen Versuchen entstammen.

Sauerstoff		Wasserstoff		Helium	
101.91	101.86	1620.2	1620.1	815.54	815.68
101.89	101.90	1620.0	1619.6	815.70	815.65
101.82	101.86	1619.5	1619.5	815.58	815.49
101.86	101.84	1619.7	1619.2	815.83	815.61
101.91	101.88	1620.5	1619.9	815.77	815.57
101.89	101.84			815.45	815.65
101.84	101.93				
101.96	101.83				
Mittel: 101.878		Mittel: 1619.82		Mittel: 815.618 ²⁾	

Aus diesen Beobachtungen leitet der Verfasser Folgendes ab:

Das Litergewicht von O₂ bei Atmosphärendruck ist nach Morley 1.42900, von H₂ 0.089873. Das liefert für He 0.17850 bzw. 0.17848. Daraus folgt das Molekulargewicht unter Umrechnung auf den Idealzustand:

$$M_1 : M_2 = d_1 (1 - A_1) : d_2 (1 - A_2)$$

mit den Werten von (1 - A) für O₂ 0.99903, für H₂ 1.00077 und für He 1.00000:

$$\text{He} = 4.0008.$$

¹⁾ Nullstellung 26.00.

²⁾ Der Mittelwert der mitgeteilten Zahlen dieser Reihe ist wirklich 815.627; wir nehmen an, daß der vom Verfasser gegebene Mittelwert richtig ist und vielleicht bei einem der Einzelwerte ein Druckfehler vorliegt, wie auch der 6. Wert der Reihe im Original in 814.45 verdrückt ist.

XVIII

Die Zahl stimmt gut zu der von Heuse¹⁾), der aus der durch direkte Wägung ermittelten Dichte des Gases 0.17856 den Wert 4.002 ableitete.

Eine Kritik dieser Arbeit hat Ph. A. Guye veröffentlicht²⁾), der wir, von einem allerdings nicht unerheblichen Punkte abgesehen, nur zustimmen können. Sein Haupteinwand ist, daß Taylor fälschlich die Volumgewichte der Gase umgekehrt proportional den Drucken setzt, unter Vernachlässigung der Abweichungen vom idealen Verhalten.

Die Litergewichte der Gase bei den Gleichgewichtsdrucken p sind nicht einfach aus denen bei 760 mm durch Multiplikation mit mit $p/760$ zu ermitteln; es ist vielmehr:

$$L_p = (L_{760} \cdot p/760) \times [1 - a \cdot (760 - p)],$$

wo a die Abweichung von der idealen Kompressibilität für 1 mm Druckunterschied bedeutet. Diese ist für He allerdings gerade gleich 0³⁾; für Sauerstoff ist sie +0.00000127⁴⁾ und für Wasserstoff -0.00000066⁴⁾. 1 l Sauerstoff bei 101.878 mm Druck wiegt daher $(1.42905^5) \times 101.878/760 \cdot [(1 - 0.00000127)(760 - 102)] = 0.17835$ g statt der von Taylor berechneten Zahl 0.17850.

Ganz analog erhalten wir für die von Taylor durch den Vergleich mit Wasserstoff gewonnene Zahl: $(0.089873 \times 1619.82/760) \cdot [(1 + 0.00000069)(760 - 1620)] = 0.17839$ g, ganz außerordentlich nahe mit der obigen übereinstimmend. Guye gibt statt dessen die um mehr als 2% größere: 0.17851; er korrigiert Taylors Zahl, weil sein Wasserstoff aus dem Vergleich mit Sauerstoff um ein Geringes leichter erscheint, als die als richtig angenommene Zahl von Morley — aber durch ein Versehen unterbleibt bei Übertragung dieser Korrektur auf das Helium die Berücksichtigung des nichtidealen Verhaltens des Wasserstoffs.

Die Korrektur wegen des nichtidealen Verhaltens der Vergleichsgase liegt für beide im gleichen Sinne, weil der zu stark kompressible Sauerstoff von niedrigerem Druck, der zu wenig kompressible Wasserstoff von höherem auf 760 mm umzurechnen ist.

¹⁾ Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. **15**, 518 [1913].

²⁾ Journ. chim. phys. **16**, 46 [1918].

³⁾ Burt, Trans. Faraday Soc. **6**, I [1910].

⁴⁾ Jaquerod und Scheuer, Mem. Soc. hist. nat. Genève **35**, 675 [1908].

⁵⁾ Guye setzt für O₂ diese Zahl von German (Journ. chim. phys. **12**, 66 [1914]) statt der von Morley, 1.42900, eine sehr kleine Änderung.

Das Molekulargewicht des Heliums und damit sein Atomgewicht ergibt sich daher aus dem Vergleich mit Sauerstoff und mit Wasserstoff zu:

$$\frac{0.17835 \times 32.000}{1.42905 \times 0.99903} = 3.9975 \text{ bzw. } \frac{0.17839 \times 2.0154}{0.089873 \times 1.00052} = 3.9973.$$

Nur die erste Zahl hat für die Bestimmung des Atomgewichts Bedeutung, weil sie direkt auf O₂ bezogen ist. Die zweite soll nur die vortreffliche Übereinstimmung der Messungen von Taylor illustrieren.

Gegen die Zahlen von Heuse, L₀=0.17856, He=4.002, bleiben Taylors Werte, richtig berechnet, um 1% zurück. Als mögliche Gründe sehen wir mit Guye (l. c.) an, daß die Reinigung der Gase, insbesondere des Wasserstoffs und Sauerstoffs nicht mit den äußersten Mitteln durchgeführt ist (ein gewisser, allerdings recht erheblicher Stickstoffgehalt des Sauerstoffs, der bei der Anordnung des Elektrolyseurs sehr möglich erscheint, würde die Abweichungen beim Helium wie beim Wasserstoff erklären), ferner daß die Umrechnung von Zimmertemperatur auf 0° doch nicht die gleiche Genauigkeit haben kann, wie direkte Beobachtungen im schmelzenden Eis. Auch sonst wären noch Verbesserungen an Taylors Methode möglich: Guye schlägt vor, nicht mit einer Wage zu arbeiten, sondern mit mehreren mit verschiedenen großen Hohlkugeln, wodurch ein Vergleich der Kompressibilitäten der verschiedenen Gase möglich wird. Wir möchten darauf hinweisen, daß eine am Träger der Wage angebrachte Spitze, gegen welche die des Wagebalkens einspielen muß, eine sicherere Einstellung ermöglicht, als die Okularskala des Mikroskops, dessen absolut unveränderliche Stellung zum Körper der Wage nicht leicht zu erreichen sein dürfte, zumal wenn sich diese im schmelzenden Eis befindet.

Jedenfalls ist zu erwarten, daß die Methode von Taylor bei weiterer Durchbildung ganz ausgezeichnete Ergebnisse liefern wird, und deswegen ist diese Arbeit hier recht ausführlich besprochen worden.

Aus den Messungen von Heuse und von Taylor folgt insgesamt, daß für He die dritte Dezimale noch nicht als sicher angesehen werden kann. Wir setzen daher:

$$\text{He} = 4.000 \pm 0.002$$

und für die Tabelle, den mit dem Mittel zufällig ganz übereinstimmenden abgerundeten Wert:

$$\text{He} = 4.00^1).$$

¹⁾ Durch ein Versehen steht in der »Tabelle der praktischen Atomgewichte« 4.0.

Neon und Argon.

A. Leduc¹⁾ hat die Kompressibilität von Neon und Argon ermittelt und berichtet in der Mitteilung über diese Versuche auch ganz kurz über die Dichten und Atomgewichte beider Gase.

Diese wurden von Claude geliefert. Neon wurde durch fraktionierte Kondensation in gekühlter Kokosnußkohle und fraktioniertes Abdampfen daraus gereinigt und danach mit heißem Ca, CuO, mit K_2CO_3 und P_2O_5 behandelt. Nach einer Bestimmung der dielektrischen Kohäsion durch Bouthy enthielt es weniger als 2% Verunreinigungen, die, »wie das sicher erscheint«, als Stickstoff angesehen werden. Über die Reinigung des Argons wird nichts mitgeteilt.

Zur Bestimmung der Kompressibilität wird der Druck einer gegebenen Gasmenge in $600 + 148 + 180$, $148 + 180$, 180 ccm gemessen, wobei er etwa 1, 2.8, 5 Atm. beträgt. Neon ist, wie Wasserstoff, »mehr als ideal«, sein pV steigt von Anfang an mit steigendem Druck. Die Korrektur der Kompressibilität beträgt -6×10^{-7} für 1 mm Hg bei 17° zwischen 1 und 5 Atm.; das Volum bei 760 mm ist das 1.0004-fache des Idealvolums. Für Argon, das sich sehr nahe wie Sauerstoff verhält, sind die Zahlen: $+10.2 \times 10^{-7}$ und 0.9990.

Die Dichte des Neons beträgt gegen Luft 0.6958 bis 0.6964; nach Berücksichtigung der 2% Stickstoff bleibt 0.695. Die Dichte im Idealzustande verhält sich daher zu der des Wasserstoffs wie $0.695 \times 1.0004 : 0.06948 \times 1.0006$, genau wie 10.00:1. Mit $H_2 = 2.015$ folgt daraus $Ne = 20.15$, wesentlich höher als bisher angenommen.

Wir können in dieser Dichtemessung keine Präzisionsarbeit sehen. Wenn das Gas 2% Stickstoff enthielt, so ist ein ähnlicher Gehalt an Argon noch wahrscheinlicher.

Es liegt daher kein Anlaß vor, die Zahl für Neon zu ändern. Wir setzen wie bisher:

$$Ne = 20.0.$$

Für Argon, bei dem über die Herstellung nichts mitgeteilt wird, ist die Dichte gegen Luft 1.3787. Daraus folgt im Vergleich mit O_2 :

$$Ar: 32.0 = 1.3787 \times 0.9990 : 1.1053 \times 0.9992,$$

$$Ar = 39.91$$

in Übereinstimmung mit dem bisherigen Wert 39.9.

¹⁾ Ann. Phys. 9, 5 [1918].

Emanation.

Die Kommission hat schon in ihrem ersten Bericht mitgeteilt daß sie den bisher in den Tabellen benutzten Namen »Niton« aufgegeben und ihn durch die ursprüngliche und gebräuchlichere Bezeichnung »Emanation« ersetzt hat. Ferner glaubte sie, die Zahl 222.4 für das Atomgewicht durch den Wert **222** ersetzen zu müssen. Tatsächlich hat die experimentelle Bestimmung der Dichte dieses Gases durch Ramsay und Gray mit Hilfe der Mikrowage und auf mikrovolumetrischem Wege Zahlen ergeben, die zwischen 218 und 227 (im Mittel bei 223) lagen. Debierne fand 220. Der Wert 222.4, der in die internationale Tabelle aufgenommen wurde, ist theoretisch aus dem Atomgewichte des Radiums ($226.4 - 4 = 222.4$) abgeleitet worden. Da nun heute die Zahl 226.4 in 226.0 zu ändern ist, so muß man auch für Em 222 setzen. Man könnte der Meinung sein, daß das Atomgewicht der Emanation überhaupt aus der Tabelle der praktischen Atomgewichte fortzulassen sei, solange nicht eine genauere experimentelle Bestätigung der theoretisch errechneten Zahl vorliegt, denn tatsächlich sind z. B. die in der Tabelle fehlenden Atomgewichte von Uran- und Thorium-Blei experimentell besser gestützt als das Atomgewicht der Emanation.

Kohlenstoff. (Siehe auch in Teil II.)

Im Laboratorium von Ph. A. Guye sind einerseits von Knut Stahrfoß¹⁾, andererseits von T. Batuecas²⁾ die Dichten einiger Kohlenwasserstoffe gemessen und zur Bestimmung des Atomgewichts des Kohlenstoffs verwertet worden. Stahrfoß hat seine Arbeit schon 1909 und 1912 in vorläufigen Publikationen mitgeteilt; er gibt jetzt endgültige Zahlen, die durch einige an den Druckmessungen angebrachte Korrekturen gegen die früheren etwas abweichen. Er untersuchte Acetylen, Äthylen und Äthan. Acetylen wurde gewonnen aus einem Gemisch von gepulvertem Calciumcarbid, Kaliumbichromat (gegen PH_3) und Ferrochlorid (gegen H_2S), das man in Wasser fallen ließ. Es wurde gereinigt durch KOH , HgCl_2 mit HCl , KOH , H_2SO_4 , P_2O_5 , um dann kondensiert, dreimal sublimiert und unter gelindem Überdruck destilliert zu werden.

Drei Ballons wurden gleichzeitig gefüllt. Von jeder Füllung wurden mehrere Messungen gewonnen, indem man das Gas nach

¹⁾ Journ. chim. phys. 16, 175 [1918].

²⁾ Journ. chim. phys. 16, 322 [1918].

Vollendung der ersten durch kurzes Öffnen der Hähne mit der Außenluft bei niedrigerem Barometerstand sich ins Druckgleichgewicht setzen ließ — ein etwas gefährliches Verfahren, da bei zu kurzer Öffnung des Hahns die Expansion adiabatisch ist und bei zu langer ohne vorgeschaltete Capillare eine Rückdiffusion der Luft möglich ist, auch ein ziemlich überflüssiges Verfahren, da es ja unabhängige neue Daten nicht liefert.

Die Dichtebestimmungen ergaben, mit einer Korrektur von 0.0000107 für die Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz für 1 mm Druckänderung, auf 760 mm umgerechnet, als Mittel der drei Ballons die Werte 1.17926, 1.17925, 1.17879, im Mittel 1.17910 für das Litergewicht des Acetylens.

Äthylen, aus Alkohol mit sirupöser Phosphorsäure gewonnen, mit KOH von 0°, H_2SO_4 , P_2O_5 gereinigt, kondensiert und fraktioniert, lieferte folgende Werte als Mittel von je drei Ballonen (Korrektur der Kompressibilität 0.0000103): 1.26061, 1.26178, 1.26063. Mittel 1.26101.

Äthan wurde einerseits durch Zersetzung von Magnesiumäthyl mit Wasser, andererseits nach Frankland und Kolbe aus Äthylcyanid und Natrium gewonnen und genau wie Äthylen gereinigt. An den Ergebnissen der Messungen wird eine eigenartige Korrektur insofern angebracht, als im Text berichtet wird, daß nach Mitteilung von Guye am verwendeten Barometer sich Schwankungen gezeigt haben, die je nach der Jahreszeit eine Korrektur von —0.2 oder —0.4 mm bedingen, und dann in der Tabelle am gemessenen Druck bald 0.4, bald 0.6 mm — bei trotzdem auf $\frac{1}{100}$ mm angegebenen Werten — abgezogen werden. Die Daten geben dann mit einer Korrektur für die Kompressibilität von 0.0000186 als Mittel von 4×3 Bestimmungen mit dem Gas der ersten Darstellung 1.35629, als Mittel von 3×3 Bestimmungen mit dem Gas der zweiten Darstellung 1.35690, als Mittel aller 7×3 Beobachtungen 1.35653. Vor der erwähnten Barometer-Korrektur war das Mittel 1.3555, von älteren Messungen von Baume und Parrot¹⁾ mit 1.3565 recht erheblich abweichend. Die Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz ist für die kleine Umrechnung vom beobachteten Barometerstand hinreichend genau aus den kritischen Daten ableitbar. Für die Umrechnung auf den Idealzustand (Extrapolation auf $p=0$) ist das genau genug nur möglich für Äthan und Äthylen. Acetylen ist beim kritischen Punkt teilweise polymerisiert. Mit den so erhaltenen Idealwerten für das Litergewicht dieser

¹⁾ Journ. chim. phys. 7, 372 [1909].

beiden Gase erhält der Verfasser aus Äthylen $C = 12.004$, aus Äthan $C = 12.006$.

Diese Untersuchung hat ganz zweifellos nicht den hohen Grad von Präzision, wie ähnliche Arbeiten des Genfer Laboratoriums. Die Wiederholung der Messungen am Äthylen durch Batuecas ist daher erwünscht. Das Gas wurde hier nach vier Verfahren dargestellt, die allerdings alle auf die Wasserabspaltung aus Äthylalkohol hinauslaufen. Die wasserentziehenden Mittel waren: 1. Metaphosphorsäure, 2. Borsäure, 3. Schwefelsäure, 4. die dem Alkoholdampf gegenüber katalytisch wirkende Tonerde. Die Gase wurden wie bei Stahrfoß gereinigt; Methode 2 gab nur bescheidene Mengen Flüssigkeit und daher nur eine einzige Messung.

Die Umrechnung auf genau 760 mm ist mit der Korrektur für die Kompressibilität 0.0000102 (aus den kritischen Daten, wie oben) ausgeführt. Die Ergebnisse sind:

Methode der Herstellung	Litergewicht 0° 760 mm			Mittel der Methoden
	höchstes	niedrigstes	Mittel	
1	1.26052	1.25985	1.26021	
2	—	—	1.26045	
3	1.26052	1.26003	1.26035	
4	1.26046	1.26012	1.26033	1.2603

Mittel aller 21 Einzelmessungen: 1.26030, Mittel der Serien: 1.26031, Mittel der Ballone: 1.26031. Verwendet wird 1.2603 ± 0.0001 .

Als Molekulargewicht ergibt sich nach der Methode der Molekularvolume in übereinstimmenden Zuständen — die Korrekturgrößen aus den kritischen Daten von Sauerstoff und Äthylen, errechnet —:

$$M = \frac{1.2603 \times 0.99225}{1.42905 \times 0.99931} \times 32 = 28.022, \text{ woraus } C = 11.996,$$

nach der Methode der Grenzdichten — die Korrekturgrößen für O_2 aus der Kompressibilität, für Äthylen wie oben —:

$$M = \frac{1.2603 \times 0.99222}{1.42905 \times 0.99903} \times 32 = 28.030, \text{ woraus } C = 11.999,$$

endlich unter Benutzung der van der Waals'schen Gleichung und der kritischen Daten:

$$M = \frac{1.2603}{1.00728} \times 22.412 = 28.041, \text{ woraus } C = 12.005.$$

Das Mittel dieser drei Werte ist $C = 12.000$, doch darf die letzte Stelle nur als provisorisch angesehen werden. Insbesondere

ist zur sicheren Verwertung dieser Untersuchung eine genaue Feststellung der Kompressibilität erforderlich.

Jedenfalls können wir die dritte Stelle auch beim Kohlenstoff nicht als sicher ansehen und setzen im Gegensatz zur letzten Tabelle der internationalen Kommission:

$$C = 12.00.$$

Fluor. (Siehe auch in Teil II.)

Germann und Booth¹⁾ haben einige Messungen der Dichte von SiF_4 ausgeführt, das, aus CaF_2 , SiO_2 und H_2SO_4 entwickelt und mit P_2O_5 getrocknet, Glas und Quecksilber nicht angreift. Das Gas wurde bei mäßigem Überdruck verflüssigt und fraktioniert destilliert, wobei die Konstanz des Drucks während des Vorgangs als Kontrolle für die Reinheit diente. Gleichzeitig wurden die Dichtebestimmungen in der üblichen Weise bei 0° und sehr nahe 760 mm ausgeführt. Die ersten Messungen liefern für das auf 0° und genau 760 mm umgerechnete Litergewicht $L_0 = 4.59376$ (drei Messungen), 4.63445 (zwei Messungen), die folgenden dann 4.68269, 4.68299, 4.68396, Mittel 4.68320 und 4.68445, 4.68792, 4.68184, Mittel 4.68473. Die sechs letzten Messungen werden als einem reinen Gase zukommend angesehen. Ihr Mittel 4.6840 ergibt mit der aus den kritischen Daten (Leduc) abgeleiteten Korrektur für die Kompressibilität:

$$SiF_4 = 104.46, F = 19.04.$$

Ältere Messungen von Jaquerod und Tourpaigne²⁾ hatten die um 2% höheren abweichenden Zahlen $L_0 = 4.693$, $F = 19.09$ ergeben. Die Verfasser vermuten, daß diese Forscher ihr Gas, das sie, wenn auch nach zwei unabhängigen Methoden, so doch beide Male unter Erwärmung hergestellt haben, hierdurch wahrscheinlich mit Spuren des schwereren Si_2F_6 verunreinigt haben. Die folgende Untersuchung spricht für die Richtigkeit dieser Annahme.

E. Moles und T. Batuecas³⁾ haben die Dichte des Methylfluorids CH_3F bestimmt, nach den Methoden des Genfer In-

¹⁾ Journ. phys. Chem. **21**, 81 [1917].

²⁾ Journ. chim. phys. **11**, 269 [1913].

³⁾ Journ. chim. phys. **17**, 537 [1919]; **18**, 353 [1920]. Die hier mitgeteilten Zahlen sind der zweiten, endgültigen Arbeit entnommen. Moles hat in seinem Bericht über die Revisionen der Atomgewichte 1917 (Journ. chim. phys. **16**, 365 [1918]) auf die Notwendigkeit einer Kontrolle der vorigen Bestimmungen und ihre Schwächen hingewiesen.

stituts, aber in einer im Laboratorio de Investigaciones fisicas in Madrid ausgeführten Arbeit. Die Herstellung des Gases geschah einmal nach der Reaktion:



das andere Mal nach:



Beide Reaktionen sind nicht ganz leicht zu realisieren: Bei der ersten zerfällt das mit KF gemischte und auf etwa 200° erwärme methylschwefelsaure Kalium teilweise in Methyläther und Kaliumpyrosulfat, bei der zweiten ist die Reaktion zwischen dem dampfförmigen Jodmethyl und dem auf 90° erhitzten Silberfluorid unvollkommen, so daß das zuerst erhaltene Gas zehnmal oder häufiger über das Fluorid geschickt werden mußte. In beiden Fällen geschah die schließliche Reinigung durch Verflüssigung und Fraktionierung — der Siedepunkt liegt nach einer von den Verfassern aufgenommenen Dampfdruckkurve bei -78.2° . Zur Kontrolle der fortschreitenden Reinigung wurden ständige Dichtemessungen benutzt. Die Übereinstimmung der nach beiden Verfahren erhaltenen Gase beweist, daß die Reinigung gelungen ist.

Die Dichte wurde zunächst bei Atmosphärendruck gemessen, dann bei $\frac{2}{3}$ und $\frac{1}{3}$ Atmosphäre, die Korrektur der Kompressibilität wurde also gleichzeitig bestimmt. Die Messungen bei Atmosphärendruck lieferten Folgendes:

Methode der Herstellung	Versuchs- reihen	Litergewicht 0° 760 mm		
		höchstes	niedrigstes	Mittel
1	4	1.54885	1.54259	1.54507
2	7	1.54873	1.54127	1.54536

Die einzelnen Bestimmungen zeigen stärkere Schwankungen, als bei leichter herstellbaren Gasen. Aber die Mittelwerte der Serien sind in der Hinsicht schon stark abgeglichen; ihr Gesamtmittel ist 1.54525; das Mittel nach den Ballonen 1.54509, das Mittel aller 23 Einzelwerte 1.54507.

Mit ganz analoger Übereinstimmung liefern die Beobachtungen bei $\frac{2}{3}$ Atmosphäre in 15 Messungen: 1.53576, die bei $\frac{1}{3}$ Atmosphäre in 8 Bestimmungen: 1.52665, und zwar sind diese Werte aus den direkt gemessenen Dichten nach dem Gesetz der idealen Gase auf 760 mm umgerechnet.

Sie werden verwendet, um die Abweichung vom Gesetz der idealen Gase, einem Vorschlage von Guye¹⁾ gemäß mit Rücksicht

¹⁾ Journ. chim. phys. 17, 141 [1919].

auf die relativ leichte Kondensierbarkeit des Methylfluorids nach einer parabolischen Funktion zu berechnen. Diese Abweichung beträgt zwischen 0 und 1 Atmosphäre:

$$1 + \lambda = 1.01802.$$

Die Verfasser haben nun auch die Dichte des Sauerstoffs von neuem bestimmt. Hiervon werden einige Daten mitgeteilt, eine weitere Veröffentlichung wird in Aussicht gestellt, so daß über diese Messungen voraussichtlich bei späterer Gelegenheit zu berichten sein wird. Hier mag die Mitteilung genügen, daß das Litergewicht des Sauerstoffs bei einer Atmosphäre und 0° zu 1.42882 gefunden wird, $\frac{1}{10000}$ kleiner als die bisher letzte Zahl von Germann. Mit diesem Wert und mit seiner Korrektur für die Abweichung von den idealen Gasgesetzen ergibt sich:

$$\text{CH}_3\text{F} = \frac{1.54507 \times 1.00097}{1.42882 \times 1.01802} \times 32 = 34.025.$$

Nach Abzug von C = 12.000 und 3 H = 3.023 bleibt:

$$F = 19.002.$$

Mit dem alten Wert 1.4290 für O₂ gerechnet, folgt:

$$F = 18.999,$$

und die Unsicherheit, welche die Atomgewichte von C und H hereinbringen, beträgt etwa ± 0.004 . Die Verfasser sehen damit das Atomgewicht des Fluors 19.00 als auf 2 Dezimalstellen genau bestimmt an, zumal die weiter unten zu besprechende Arbeit von Smith und van Haagen praktisch den gleichen Wert liefert. Wir schließen uns ihnen an und setzen:

$$F = 19.00.$$

Brom.

Philippe A. Guye hat mit seinen Schülern Moles, Reimann und Murray eine Reihe ausgezeichneter Messungen der Dichte und Kompressibilität von Bromwasserstoff und eine äußerst gründliche Durchrechnung ihrer Ergebnisse für die Bestimmung des Atomgewichts des Broms veröffentlicht¹⁾.

Der Bromwasserstoff wurde nach 8 verschiedenen Methoden hergestellt, das Litergewicht in Kolben von 350 bis 735 ccm bestimmt, und zwar bei 0° und bei Drucken von 1, $\frac{2}{3}$ und $\frac{1}{3}$ Atmosphären, so daß aus diesen Messungen auch gleichzeitig die Kom-

¹⁾ Guye, Journ. chim. phys. 14, 361 [1916]; Moles, ebenda 14, 389 [1916]; Reimann, ebenda 15, 293 [1917]; Murray, ebenda 15, 334 [1917]; Guye, ebenda 17, 141 [1919] und 17, 171 [1919].

pressibilität und ihre Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz abgeleitet werden konnte. Die angewandten Herstellungs-methoden waren folgende:

1. Phosphor, Brom und Wasser liefern Bromwasserstoff, roter Phosphor entfernt Brom, das Gas wird in Wasser aufgenommen, durch Auftröpfen auf P_2O_5 in Freiheit gesetzt, mit P_2O_5 getrocknet,
2. Schwefelwasserstoff und Brom liefern Bromwasserstoff, warmes Paraffin entfernt Brom, Abkühlung die Paraffindämpfe, $CaBr_2$ die Feuchtigkeit,
3. Naphthalin und Brom liefern Bromwasserstoff, warmes Naphthalin entfernt Brom, Abkühlung den Naphthalindampf, bei niedriger Temperatur calcinierte Tonerde die Feuchtigkeit,
4. Paraffin und Brom liefern Bromwasserstoff, warmes Paraffin entfernt Brom, Abkühlung die Paraffindämpfe, $CaBr_2$ die Feuchtigkeit,
5. Wasserstoff — elektrolytisch aus Kalilauge — und Bromdampf vereinigen sich bei 200—300° an Platinasbest, Brom wird durch Kühlung entfernt, Bromwasserstoff in Wasser aufgenommen und in Freiheit gesetzt wie in 1,
6. Der synthetische Bromwasserstoff von 5 wird nicht in Wasser aufgenommen, sondern kondensiert durch Kühlung,
7. Phosphorsäure setzt aus Bromkalium Bromwasserstoff in Freiheit, Feuchtigkeit wird durch Kühlung entfernt und das Gas dann kondensiert,
8. Aluminiumbromid wird durch Wasser zersetzt, der entwickelte Bromwasserstoff nimmt soviel verstäubtes $AlBr_3$ und Al_2O_3 mit, daß er davon ganz getrocknet wird, Glassplitter und Glas-wolle entfernen diesen Staub, HBr wird kondensiert.

In allen Fällen wird der gebildete Bromwasserstoff einer fraktionierten Destillation unterworfen, deren Wirkung dadurch unterstützt wird, daß man die Dämpfe durch eine kleine Menge der kondensierten Flüssigkeit hindurchstreichen läßt.

Über die Ausführung der Bestimmungen ist nur zu bemerken, daß die Druckmessung nicht direkt am Quecksilber-barometer ausgeführt wurde, sondern unter Zwischenschaltung eines Nullmanometers mit Paraffinöl-Füllung — weil ein geringer Angriff des Bromwasserstoffs auf Quecksilber stattfindet.

Moles hat bei 1 Atm. Druck 11 Versuchsreihen mit je drei Messungen ausgeführt. Die Einzelmessungen gaben für L_0 3.64298 bis 3.64600, Mittel 3.64442 g; die Mittelwerte der Reihen schwanken

XXVIII

zwischen 3.64395 und 3.64513, Mittel 3.64441. Reimanns 12 Reihen von je 2—3 Messungen liefern für L_0 3.64211 bis 3.64694, Mittel 3.64419 g; die Mittelwerte der Reihen liegen zwischen 3.64329 und 3.64609, Mittel 3.64423. Murray hat seine 20 Bestimmungen nicht nach Versuchsreihen zusammengefaßt; sie schwanken stärker, und zwar zwischen 3.6408 und 3.6497, ihr Mittel ist 3.6438.

Die verschiedenen Herstellungsarten des Gases ergaben Folgendes:

Autor	Methode	Reihen	L_0 zwischen	L_0 Mittel
Moles	1	6	3.64434—3.64513	3.64454
»	2	2	3.64395—3.64408	3.64401
»	3	2	3.64441—3.64441	3.64441
»	4	1	3.64425	3.64425
Reimann	5	8	3.64329—3.64609	3.64427
»	6	2	3.64420—3.64452	3.64436
»	7	2	3.64392—3.64398	3.64395
Murray	8	17 ¹⁾		3.64405
»	7	3 ¹⁾		3.64243

Für 506.67 und 253.33 mm liefern die Messungen von Moles, nach den Gesetzen der idealen Gase auf 760 mm umgerechnet, Folgendes:

506.67 mm: 4 Reihen mit je 3 Messungen. Einzelwerte 3.63049 bis 3.63622, Mittel 3.63314. Mittelwerte der Reihen 3.63192 bis 3.63384, Mittel 3.63318. Herstellung des Gases bei 3 Reihen nach Methode 1, bei einer nach 3. 253.33 mm: 6 Reihen mit je 3 Messungen. Einzelwerte 3.61932 bis 3.62688, Mittel 3.62190. Mittelwerte der Reihen 3.62079 bis 3.62388, Mittel 3.62190. Herstellung des Gases bei 4 Reihen nach Methode 1, bei zweien nach 4.

Die entsprechende Ergebnisse von Reimann sind:

506.67 mm: 6 Reihen mit je 3 Messungen. Einzelwerte für 506.67 mm berechnet: 2.41924 bis 2.42530, Mittel 2.42201; Mittelwerte der Reihen 2.41947 bis 2.42368, Mittel 2.42210. Herstellung des Gases für 4 Reihen nach Methode 5, für 2 nach 7. 253.33 mm: 5 Reihen mit je 3 Messungen. Einzelwerte für 253.33 mm berechnet: 1.20653 bis 1.20894, Mittel 1.20726; Mittelwerte der Reihen 1.20673 bis 1.20783, Mittel 1.20726. Herstellung des Gases für 3 Reihen nach Methode 5, für 2 nach 7.

Auf 760 mm nach den idealen Gasgesetzen umgerechnet, ergeben Reimanns Messungen von 506.67 mm 3.63302, die von 253.33 mm 3.62178.

1) 17 bzw. 3 Einzelbestimmungen nicht Versuchsreihen. Die nächste Kolumne kann hier nicht ausgefüllt werden, da bei den Einzelbestimmungen nicht angegeben ist, welches Gas benutzt wurde.

Murrays Messungen bei verminderten Drucken werden von ihm selbst als provisorische bezeichnet und können daher hier übergegangen werden.

Eine Zusammenfassung dieser Messungen liefert:

	Moles	Reimann	Murray
1 Atm.	3.64442	3.64420	3.64405
$\frac{2}{3}$ »	3.63314	3.63302	—
$\frac{1}{3}$ »	3.62190	3.62178	—

Der Korrekturkoeffizient für die Abweichung der Dichte von den Gasgesetzen ergibt sich daraus, für 1 mm Druck:

	Moles	Reimann
Zwischen 1 und $\frac{2}{3}$ Atm.	0.0000445	0.0000441
» $\frac{2}{3}$ » $\frac{1}{3}$ »	0.0000444	0.0000444

und entsprechend erhält man für den Umrechnungsfaktor auf die Idealdichte bei $p = 0$, $1 + \lambda = 1.00931$ (Moles), 1.00927 (Reimann). Der Vergleich mit Sauerstoff, $L_0 = 1.42905$ (Germann), $1 + \lambda = 1.00097$ (Jacquerod und Scheuer), führt dann zu:

$$HBr = 32 \times \frac{3.64442 \times 1.00097}{1.42905 \times 1.00931} = 80.9333 \text{ (Moles),}$$

$$32 \times \frac{3.64420 \times 1.00097}{1.42905 \times 1.00927} = 80.9317 \text{ (Reimann),}$$

und durch Abzug von $H = 1.0076$ zu:

$$Br = 79.926 \text{ (Moles), } 79.924 \text{ (Reimann).}$$

Diese Untersuchungen wurden nun von Guye¹⁾ eingehend diskutiert. Zunächst erörtert er die Frage der Umrechnung auf die Idealdichte insbesondere mit Rücksicht auf die Notwendigkeit, bei schon leichter kondensierbaren Gasen, wie beim Bromwasserstoff, an Stelle der linearen Darstellung der Abweichung eine parabolische Gleichung zu benutzen. Das Ergebnis für unser Gas ist, daß der beste Wert für $1 + \lambda$ 1.00934 beträgt, von den beiden obigen nur um 3 bzw. 7 in 100000 abweichend.

Das ergibt eine, wenn auch kleine Änderung der Zahlen von Moles und Reimann. Zu einer weiteren führt eine Eichung der Maßstäbe des Genfer Instituts, die ebenfalls bei den meisten ganz kleinen Abweichungen von der Berner Normale ergeben hat. Diese beeinflussen die Ergebnisse der obigen Messungen, aber auch die der älteren Germanns am Sauerstoff, dessen Litergewicht nun von 1.42905 auf 1.42904 herabgesetzt wird.

Die Korrekturen für das Molekulargewicht des HBr werden damit:

¹⁾ Journ. chim. phys. 17, 141 und 171 [1919].

XXX

Eichung der	für Änderung des HBr	-0.4×10^{-5}	-4.5×10^{-5}
Maßstäbe	\rightarrow	\rightarrow	\rightarrow
	O ₂	+ 0.7	+ 0.7
Abweichung vom Gasgesetz	...	- 3.0	- 7.0
Summe	...	-2.7×10^{-5}	-10.8×10^{-5}
Danach ergibt sich	HBr	= 80.9311	80.9230
	- H	= 1.0077	1.0077
	Br	= 79.923	79.915

Im Mittel unter geringer Höherbewertung der Ergebnisse von Moles Br = 79.920, so daß wir ohne Änderung der bisherigen Zahl setzen:

$$\mathbf{Br = 79.92.}$$

Moles weist darauf hin, l. c., S. 439, daß das Verhältnis Cl:Br, aus den verschiedensten Bestimmungen abgeleitet, ganz ausgezeichnet konstant ist:

Aus Halogen: Ag	Richards u. Wells 1905, Baxter 1906	0.44367
Ebenso indirekt	{ Richards u. Stähler 1907 }	0.44369
	{ Richards u. Müller 1907 }	
Halogen: Na	Goldbaum 1911	0.44368
Halogenwasserstoff-Synthesen	Noyes u. Weber 1908, Weber 1912	0.44365
Physiko-chemische Methoden		0.44367

Die Übereinstimmung der letzten Zahl mit den übrigen ist ein neuer Beweis für die Zuverlässigkeit der physikochemischen Methoden. Die Tatsache, daß Br wie Cl, aus diesen abgeleitet, kleiner sind als die auf Ag = 107.88 bezogenen, führt dazu, daß diese Zahl 107.88 zu groß ist. Aus den modernen Halogen-Atomgewichten ergibt sich (Guye¹)):

$$\begin{array}{ll} \text{aus Cl} = 35.461 & \text{Ag} = 107.871 \\ \text{Br} = 79.920 & \text{Ag} = 107.869 \\ \text{J} = 126.915 & \text{Ag} = 107.867 \end{array}$$

Es wird daher eine Herabsetzung des Ag-Atomgewichts auf 107.87 ins Auge zu fassen sein, wodurch allerdings eine große Zahl von Atomgewichten in Mitleidenschaft gezogen werden würde

II. Nach chemisch-gravimetrischen Verfahren bestimmte Atomgewichte.

a) Zweite Gruppe des periodischen Systems. Zink.

Baxter und Grose²) bestimmten das Atomgewicht des Zinks durch elektrolytische Abscheidung des Metalls aus einer Zinkbromid-Lösung.

¹⁾ Journ. chim. phys. 17, 182 [1919].

²⁾ Am. Soc. 38, 868 [1916].

Vorversuche zeigten, daß Zink in ähnlicher Weise wie Cadmium aus einer Lösung von Zinkbromid auf einer Quecksilberkathode elektrolytisch niedergeschlagen werden kann. Zur Herstellung des reinen Zinkbromids wurde käufliches Zink durch anodische Auflösung und Abscheidung auf einer Platinkathode gereinigt, in einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Brom gelöst, und das erhaltene Salz viermal umkristallisiert. Da das geschmolzene Salz beim Auflösen einen schwarzen Rückstand gab, wie er schon wiederholt bei ähnlichen Operationen beobachtet worden war, wurde die Gesamtmenge geschmolzen, gelöst und die Lösung durch einen Pt-Gooch-Tiegel filtriert. Das dann noch einmal umkristallisierte und geschmolzene Salz hinterließ beim Auflösen nur noch Spuren eines Rückstandes. Spektroskopisch ließen sich in dem viermal kristallisierten $ZnBr_3$ noch geringste Spuren von Cd und Pb erkennen, während im Spektrum der reinsten Endprodukte nur noch die stärksten Linien von Cd kaum sichtbar waren (schätzungsweise weniger als 0.001% Cd)

Zur Elektrolyse diente dieselbe Glaszelle, wie sie früher für Cd verwendet worden war. Das Metall wurde auf Quecksilber niedergeschlagen. Das anodisch frei gemachte Brom wurde durch eingeleiteten Wasserstoff ausgetrieben. Da das Anfangsgewicht des Amalgams immer zu hoch gefunden wurde, wohl infolge der Bildung von Hg_2Br_2 , so wurde, sobald die Hauptmenge des Zn abgeschieden war, der Elektrolyt abpipettiert, durch Eindampfen mit H_2SO_4 in Sulfat verwandelt und dessen Lösung nochmals elektrolysiert. Die Elektrolyse wurde so lange wiederholt, bis das Gewicht der Zelle plus Amalgam innerhalb weniger Zehntelmilligramme konstant blieb. Um Zeit zu sparen, wurde in einigen Fällen das Bromid von vornherein in Sulfat verwandelt. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Elektrolyt abgedampft und der gewogene Rückstand, der neben Spuren von Zn auch SiO_2 und Alkalisulfat aus dem Glase enthielt, insgesamt als Zinksulfat angesprochen, daraus das Zink berechnet und dieses zum Gewicht der Zelle plus Amalgam addiert.

Die Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt und auf das Vakuum reduziert.

Da die Analysen 1 und 2 mit weniger reinem Material ausgeführt wurden, geben die Autoren dem Mittelwert der Analysen 3—10 $Zn = 65.388$ als Atomgewicht des Zinks den Vorzug.

Richards und Rogers¹⁾ fanden aus den Verhältnissen $ZnBr_2:2AgBr$ $Zn = 65.376$ ($Ag = 107.88$, $Br = 79.916$), woraus sich

¹⁾ Proc. Am. Acad. 31, 158 [1895]; Z. a. Ch. 10, 1 [1895].

XXXII

der Bromgehalt im $ZnBr_2$ zu 70.971% berechnet, während die vorliegende Untersuchung den Zinkgehalt zu 29.033% ergibt; in Summa also 100.004.

	Zn Br ₂	Zn korrig.	Zn : Br ₂	Atomgew.
1	6.88781	1.99917	0.408942	65.362
2	6.79973	1.97324	0.408835	65.345
3	7.67096	2.29712	0.409108	65.389
4	8.02839	2.33122	0.409189	65.402
5	7.18458	2.08517	0.408904	65.356
6	7.55005	2.19181	0.409054	65.380
7	7.71332	2.23937	0.409096	65.387
8	7.11551	2.06599	0.409146	65.395
9	7.44099	2.16047	0.409140	65.393
10	7.18828	2.08727	0.409188	65.401
		Mittel:	0.409060	65.381
Gesamt: 73.57962		21.36083	0.409063 ^a	65.381
Mittel, mit Ausschluß von 1 u. 2			0.409103	65.388

Die Untersuchung, die die Verfasser als vorläufige bezeichnen, gibt keine Veranlassung, den Wert der internationalen Tabelle **65.37** zu ändern.

Cadmium.

Baxter, Grose und Hartmann¹⁾ haben die Fortsetzung der Untersuchungen Baxters²⁾ über das Atomgewicht des Cadmiums ($CdCl_2 \cdot 2AgCl$ und $CdCl_2 \cdot Cd$) nunmehr auch durch elektrolytische Abscheidung des Metalls aus einer Cadmiumbromid-Lösung das Verhältnis $CdBr_2 \cdot Cd$ ermittelt.

Zur Reinigung des Analysenmaterials wurde die Krystallisation des $CdBr_2$ benutzt, die rasch zum Ziele führt. Es wurde entweder Roh-Cadmium oder bereits elektrolytisch vorgereinigtes Metall aus Bromidlösung auf einer Pt-Kathode abgeschieden, in einer Mischung von Brom und Bromwasserstoffsäure gelöst und als Bromid mehreremals umkrystallisiert. Nach dem Schmelzen hinterließ es beim Auflösen einen schwarzen Rückstand. Daher wurde die Gesamtmenge in einem Platinschiffchen geschmolzen, gelöst und nochmals umkrystallisiert. Dieses Produkt gab jetzt nach nochmaligem Schmelzen und Auflösen nur sehr wenig, wenn überhaupt etwas von dem schwarzen Rückstand. Mit dieser

¹⁾ Am. Soc. 38, 857 [1916].

²⁾ vergl. Baxter und Hartmann, Am. Soc. 37, 113 [1915]; Z. a. Ch. 92, 53 [1915].

Schwierigkeit haben die Forscher in Harvard immer zu kämpfen, wenn sie zur Analyse Metallhalogenide verwenden, die mehrmals umkristallisiert und nachher im Halogenwasserstoff geschmolzen wurden. Fraglos stammt der schwarze Rückstand vom Staub, der beim Umkristallisieren in die Lösung gelangt und beim nachfolgenden Schmelzen verkokt wird. Die Reinheit des Bromids wurde erwiesen durch Aufnahme des Funkenspektrums, wobei sich keine Andeutung für eine Verunreinigung ergab.

Das Bromid wurde im Quarzschnäppchen in einem Strom von HBr, gemischt mit H oder N, geschmolzen und nach der Wägung in einer Elektrolytzelle gelöst, wie sie Baxter und Hartmann (l. c.) zur Elektrolyse des CdCl_2 benutzt haben. Die größte Schwierigkeit bereitet die Entfernung des anodisch entwickelten Broms, das sich leicht in CdBr_2 -Lösung löst und die Abscheidung des Cd verlangsamt. Die Beseitigung dieser Fehlerquelle gelang durch Einleiten von elektrolytischem Wasserstoff. Trotzdem blieb eine kleine Menge Br in Lösung, das mit der Kathode reagieren konnte. Es erwies sich als vorteilhaft, das Br aus der Lösung vollständig zu eliminieren, weshalb nach 18-stündiger Elektrolyse abpipettiert und mit etwas H_2SO_4 , zur Umwandlung des etwa vorhandenen CdBr_2 in Sulfat, eingedampft wurde. Der geringe Rückstand wurde nochmals elektrolysiert. Auch jetzt hinterließ der Elektrolyt beim Eindampfen einen Rückstand von mehreren Milligrammen. Es wurde darin Cd mit H_2S nachgewiesen, jedoch daneben auch Alkalisulfate, die aus dem Glase stammten. Wenn aber der gesamte Rückstand als CdSO_4 in Rechnung gesetzt wurde, konnte der Fehler nach der Ansicht der Verfasser nicht groß sein, da das Gewicht des Cd aus Amalgam und Rückstand wesentlich das gleiche blieb, wenn die Elektrolyse mehrerermaßen wiederholt wurde, obwohl das Gewicht des Rückstandes wechselte.

Bei den ersten Versuchen wurde zu viel Cd im Amalgam gefunden, offenbar, weil sich durch Einwirkung von Brom auf das Quecksilber Hg_2Br_2 gebildet hatte. Bei Wiederholung der Elektrolyse nahm das Gewicht des Amalgams ab und wurde nach 3—5 Elektrolysen konstant. Um zu zeigen, daß das Endgewicht des Cd korrekt ist, wurde in einigen Fällen das gewogene Bromid vor der Elektrolyse vollständig in Sulfat verwandelt und dieses nach Quinn und Hulett¹⁾ elektrolysiert, und zwar mit dem gleichen Resultat, wie das CdBr_2 . Es wurde festgestellt, daß ein derartiger Fehler bei der Elektrolyse des CdCl_2 nicht auftritt,

¹⁾ Am. Soc. 37, 1997 [1915].

offenbar weil das Chlor zu wenig löslich und flüchtiger ist als das Brom.

Die Wägungen wurden mit geeichten Gewichten und Gegen gewichten ausgeführt und auf den luftleeren Raum reduziert.

$$\text{Br} = 79.916.$$

	CdBr_2	Cd korrig.	Cd : Br_2	Atomgew.
1 A	10.55663	6.83575	0.703203	112.395
2 B	6.83764	2.82342	0.703355	112.419
3 A	7.16223	2.95696	0.703155	112.387
4 B	6.71886	2.77414	0.703255	112.402
5 C	10.31855	4.26112	0.703453	112.424
6 C	9.40020	3.88142	0.703311	112.412
7 C	8.21123	8.89038	0.703274	112.406
8 C	10.51504	4.34154	0.703254	112.403
9 C	10.22411	4.22157	0.703297	112.409
10 C	10.99613	4.54013	0.703242	112.401
11 C	11.05166	4.56817	0.703271	112.405
12 D	19.67134	8.12244	0.703309	112.411
Gesamt	127.66362	Mittel 52.71204	0.703282 0.703281	112.407 112.407

Wird in den Analysen das Gewicht des Cd aus dem Rückstand ganz vernachlässigt, so wird das Atomgewicht $\text{Cd} = 112.37$. Dieser Wert ist sicherlich zu niedrig, da der Rückstand bestimmt Cd enthält und außerdem noch Material, das aus dem Glas der Zelle herausgelöst worden war.

Der Mittelwert $\text{Cd} = 112.407$ bestätigt die früher in Harvard gefundenen Werte. Der mittlere Prozentgehalt an Cd ist 41.290%, während Baxter, Hines und Frevert¹⁾ aus dem Verhältnis $\text{CdBr}_2 : 2\text{Ag}$ für Brom den Prozentgehalt 58.708 fanden, in Summa also 99.998%.

Der Mittelwert aller vier Serien ist 112.415.

Autoren	Verhältnis	Atomgew.
Baxter und Hines	$\text{CdCl}_2 : 2\text{Ag} : 2\text{AgCl}$	112.418
Baxter, Hines und Frevert .	$\text{CdBr}_2 : 2\text{Ag} : 2\text{AgCl}$	112.417
Baxter und Hartmann . . .	$\text{CdCl}_2 : \text{Cd}$	112.417
Baxter, Grose und Hartmann	$\text{CdBr}_2 : \text{Cd}$	112.407
(Ag = 107.88; Cl = 35.457; Br = 79.916) Mittel		112.415

Auffallend ist die relativ große Differenz zwischen dem letzten Wert (aus dem Verhältnis $\text{CdBr}_2 : \text{Cd}$) und den übrigen dreien, die sehr gut übereinstimmen.

¹⁾ Am. Soc. 27, 222 [1905]; 28, 270 [1906]; Z. a. Ch. 44, 158, 49, 415.

Es wurden auch noch einige Versuche mit CdCl_2 ausgeführt, um festzustellen, ob auch hier bei öfterer Wiederholung der Elektrolyse eine Änderung des Gewichtes des Amalgams stattfindet. Beifolgend die Resultate ($\text{Cl} = 35.457$):

	Cd Cl_2	Cd korrig.	Cd:Cl_2	Atomgew.
13	6.49746	3.98480	1.58537	112.425
14	6.62682	4.06348	1.58523	112.415
15	7.35812	4.51165	1.58500	112.399
Gesamt: 20.48240		Mittel 12.55943	1.58520 1.58519	112.413 112.412

Durch das Ergebnis wird also der bisher geltende Wert **112.40¹⁾** bestätigt.

b) Dritte Gruppe des periodischen Systems.

Bor.

Smith und van Haagen²⁾ haben in einer sehr ausführlichen und originellen Untersuchung das Atomgewicht des Bors neu bestimmt. Sie gingen vom Natriumborat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ aus und verflüchtigten die Borsäure als Methylester unter Zusatz von Schwefelsäure oder von Salpetersäure oder durch einen Strom von Kohlensäure. Hierdurch wurde der Wert der Verhältnisse $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Na}_2\text{SO}_4:2\text{NaNO}_3:\text{Na}_2\text{CO}_3$ bestimmt. In allen diesen Fällen kann man die Borsäure vollkommen austreiben, vorausgesetzt, daß man absolut wasserfreien Alkohol anwendet und ihn in kleinen Anteilen wiederholt einwirken läßt. Diese Operationen wurden in einem kleinen gewogenen Platinkölbchen ausgeführt, durch das ein Luftstrom geschickt werden konnte. Neue Erfahrungen wurden bei der Entwässerung des Borax gemacht. Es zeigte sich, daß selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 250° im Durchschnitt noch 0.2% Wasser zurückgehalten werden. Die Erkenntnis dieser Fehlerquelle ist für die Differenz zwischen dem von den Verfassern gefundenen Atomgewicht 10.90 und dem bisher geltenden 11.00 maßgebend.

Die angewandten Reagenzien: H_3BO_3 , Na_2CO_3 , Säuren, wurden auf das sorgfältigste gereinigt; der Methylalkohol wurde durch Verseifung von Oxalsäure-dimethylester gewonnen.

¹⁾ Über den Fortfall der zweiten Dezimalstelle in der Tabelle siehe in der Einleitung dieses Berichts.

²⁾ Carnegie Institution, Publ. 267 [1918].

Die Berechnung der Resultate geschah mit den Atomgewichten:
 $\text{Na} = 22.997$, $\text{S} = 32.069$, $\text{Cl} = 35.457$, $\text{C} = 12.005$, $\text{N} = 14.010$.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Na_2SO_4	Verhältnis	Atomgew.
0.69695	0.49113	0.70468	10.901
0.89853	0.63313	0.70463	10.905
1.59374	1.12315	0.70473	10.898
1.60201	1.12889	0.70467	10.902
2.64768	1.86597	0.70476	10.896
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	NaCl		
0.89853	0.52112	0.57997	10.895
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	NaNO_3		
1.86458	1.57250	0.84335	10.900
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Na_2CO_3		
1.97702	1.04946	0.52574	10.906
	Mittel		10.900

Die Übereinstimmung dieser Einzelbestimmungen, die durch Anwendung verschiedener, voneinander unabhängiger Methoden sehr gut gestützt sind, ist eine außerordentlich gute; die Unsicherheit beträgt nur einige Einheiten der dritten Dezimalstelle. Man ist daher berechtigt, die Zahl **10.90** für das Atomgewicht des Bors in die Tabelle aufzunehmen. (Vergl. auch unter »Fluor«.)

Aluminium.

Richards und Krepelka¹⁾ berichten in einer vorläufigen, aber inhaltsreichen Mitteilung über die Bestimmung des Atomgewichts des Aluminiums durch Analyse des Bromids. Der Versuch, vollkommen reines metallisches Aluminium herzustellen, scheiterte an unüberwindlichen Schwierigkeiten. Man ging daher von einem Metall des Bureau of Standards aus mit 0.29% Verunreinigungen (Cu, Fe, Li). Dies wurde dann, in dünne Scheiben geschnitten und poliert, als Anode kurze Zeit in sehr verd. Schwefelsäure elektrolysiert, um das Eisen an der Oberfläche zu entfernen, dann mit Säuren gewaschen. Die endgültige Reinigung geschah bei der Synthese des Bromids durch Einwirkung mit Stickstoff verd. Bromdämpfe auf das Metall. Das Bromid wurde bei verschiedenen Temperaturen im Stickstoffstrom erwärmt und zweimal in Stickstoff, zweimal im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen und das Destillat in kleinen Glaskugeln ge-

¹⁾ Am. Soc. **42**, 2221 [1920].

sammelt. Die Lösung der Proben in Wasser erforderte wegen der heftigen Reaktion besondere Vorsicht. Es wurde das Lösungswasser in einer Stopfenflasche mittels Kältemischung gefroren und das Eis durch weitere Abkühlung mit fester Kohlensäure und Alkohol zum Absplittern von den Gefäßwandungen gebracht. Die in Luft und in Wasser (zur Bestimmung des Volumens) gewogenen Kugeln mit Substanz wurden mit dem Eis geschüttelt, wobei sich der Inhalt ohne Nebelbildung löste. Nach Zugabe einiger ccm HNO_3 zur Verhinderung der Hydrolyse des Aluminiumsalzes wurde filtriert und in der üblichen Weise weiter verfahren. Ein besonderer blinder Versuch zeigte, daß durch das Schütteln mit den Glasfragmenten von dem sorgfältig polierten Stopfen der Flasche selbst bei übertrieben langem Schütteln höchstens 0.01 mg Glaspulver abgerieben wurde.

Tabelle I.
 $\text{AlBr}_3 : 3 \text{AgBr}$.

	AlBr_3	AgBr	$\text{AlBr}_3 : 3 \text{AgBr}$	Atomgew.
2.	3.23784	6.88996	0.47337	26.944

Tabelle II.
 $\text{AlBr}_3 : 3 \text{Ag}$.

	AlBr_3	Ag	$\text{AlBr}_3 : 3 \text{Ag}$	Atomgew.
1.	5.03798	6.11324	0.824110	26.967
4.	5.40576	6.55955	0.824105	26.965
5.	3.41815	4.14786	0.824076	26.956
6.	1.98012	2.40285	0.824071	26.954
Mittel		0.824090	26.960	
Gesamt:	15.84201	19.22350	—	26.963

Atomgew. des Ag 107.88, des Br 79.916.

Der Wert 26.96 ist um 0.5% niedriger als der bisher angenommene 27.1. Verfasser schließen, daß der wahre Atomgewichtswert niedriger und nicht höher ist als 27, wollen aber ihr Ergebnis noch nicht als endgültig betrachten; es besteht daher vorläufig keine Veranlassung, das Atomgewicht des Al = 27.1 zu ändern.

Gallium.

In einer vorläufigen kurzen Mitteilung berichtet Richards über Untersuchungen, die er mit seinen Mitarbeitern Craig und

Sameshima¹⁾ zum Zwecke der Ausarbeitung einer neuen Reinigungsmethode für Galliumsalze ausgeführt hat. Diese Methode gründet sich auf die Tatsache, daß Galliumchlorid bei niedrigerer Temperatur sublimiert und destilliert als die anderen möglicherweise mit ihm zusammen vorkommenden Metallchloride. Der Grundzug der Methode ist demnach: fraktionierte Destillation und Sublimation von unreinem Galliumchlorid im Chlor- und Stickstoffstrom und im Vakuum. Diese Methode wurde gleichzeitig ganz unabhängig von Dennis und Bridgman²⁾ beschrieben.

Der verwendete Apparat bestand ganz aus Glas ohne Verwendung von Hähnen. Die Glasverbindungen wurden geöffnet durch Einwirkung magnetischer Hämmer auf zugeschmolzene Capillaren. Das Galliumchlorid wurde zunächst im Chlorstrom destilliert und zwar 3-mal bei 220—230° und 3-mal bei 175° (Schmp. des GaCl_3), dann 3-mal im Stickstoffstrom bei 90—100° und schließlich 5-mal im Vakuum sublimiert bei 65—80°. Im ganzen war das Chlorid demnach 14-mal destilliert resp. sublimiert worden. Das Funkeinspektrum des Endproduktes ließ keine Spur fremder Beimengungen erkennen.

Obwohl die Untersuchung noch nicht beendet ist, scheint doch das Resultat sehr hoffnungsvoll. Drei fraktionierte Proben wurden nach der üblichen Harvard-Methode analysiert. Die Mengen der Substanz waren nur klein, und aus verschiedenen Gründen wollen die Autoren die Analysen nur als Vorversuche betrachtet wissen. Die letzte und beste der Analysen gab die folgenden Resultate:

GaCl_3	Ag	AgCl	$\text{GaCl}_3 : 3 \text{ Ag}$	Ga
0.43947	0.80587	1.07087	0.545337	70.11
			$\text{GaCl}_3 : 3 \text{ AgCl}$	
			0.410385	70.09

Der Mittelwert $\text{Ga} = 70.10$ ist etwas höher als der international für Ga angenommene 69.9. Obwohl diese Zahl recht unsicher ist, da sie nur das arithmetische Mittel der zwei recht verschiedenen, von Lecoq de Boisbaudran³⁾ angegebenen Werte 70.12 und 69.70 darstellt, so muß doch die Kommission vorläufig von einer Änderung der derzeit gültigen Zahl absehen, da die Autoren eine Fortsetzung ihrer wichtigen und schönen Untersuchung in Aussicht stellen. Gleichwohl erscheint es jetzt schon kaum mehr zweifelhaft, daß der neue Atomgewichtswert der Wahrheit näher kommt als der alte aus dem Jahre 1878 stammende, da er nach zuverlässiger Methode mit modernsten Hilfs-

¹⁾ Am. Soc. **41**, 131 [1919].

²⁾ Am. Soc. **40**, 1540 [1918].

³⁾ C. r. **86**, 941 [1878].

mitteln und mit Hilfe eines spektroskopisch vollkommen reinen Galliumpräparates ermittelt wurde. Dazu kommt noch, daß die eine der beiden von Lecoq de Boisbaudran angewandten Bestimmungsmethoden nahezu das gleiche Atomgewicht ergeben hatte, nämlich 70.12.

c) Seltene Erden.

Die neueren Arbeiten über die Atomgewichte der seltenen Erden sind gekennzeichnet durch einen Wechsel der Methode. Während man früher fast stets die Analyse oder die Synthese des Sulfats, in einigen Fällen auch die Analyse des Oxalats benutzt hatte, ist man nunmehr zur Analyse des Chlorids oder Bromids nach dem von T. W. Richards und seiner Schule ausgebildeten Verfahren übergegangen. Die sogenannte Sulfat-Methode, d.h. die Bestimmung des Verhältnisses $R_2O_3 : R_2(SO_4)_3$ leidet, wie besonders die Untersuchungen von B. Brauner ergeben haben, unter dem Umstände, daß es in vielen Fällen unmöglich ist, durch Erhitzen der Oxyde mit H_2SO_4 ein völlig neutrales Sulfat zu erhalten und zur Wägung zu bringen, weil bei der relativ großen Beständigkeit der sauren Erd-sulfate (Erdschwefelsäuren) kleine Mengen derselben leicht unzersetzt bleiben. Sucht man diese Fehlerquelle dadurch zu vermeiden, daß man von den reinen, aus wäßrig-alkoholischer Lösung gewonnenen, krystallwasserhaltigen Sulfaten, die überschüssige Schwefelsäure nicht enthalten, ausgeht, um aus ihnen das wasserfreie Sulfat durch Erhitzen herzustellen, so kann es zweifelhaft bleiben, ob nicht bei der Temperatur, die zur völligen Vertreibung des Wassers erforderlich ist, schon eine kleine Menge basischen Sulfats gebildet wird. Obwohl man diese Fehlerquellen bis zu einem gewissen Grade beherrscht, so erscheint die Kontrolle der bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen durch die Anwendung einer so vorzüglich durchgearbeiteten Methode, wie es die Analyse der Chloride oder Bromide heute ist, als dringende Notwendigkeit.

Hiermit geht naturgemäß eine erneute Prüfung der Verfahren zur Reindarstellung Hand in Hand, die, wie bekannt, gerade bei den seltenen Erden mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Als Kennzeichen vollkommener Reinheit ist der Nachweis zu führen, 1. daß in einer Reihe von Fraktionen das Atomgewicht konstant bleibt, 2. daß das Spektrum Banden (Linien) der Nachbarelemente nicht mehr erkennen läßt, oder doch nur in so geringer Intensität, daß eine Beeinflussung des Atomgewichtswertes praktisch nicht mehr zu erwarten ist. Insbesondere bei den farblosen Erden ist die Heranziehung des Bogenpektrums unerlässlich.

Die Bestimmung des Verhältnisses $RCl_3:3Ag$, bzw. $RCl_3:3AgCl$ erfordert als wesentlichste Vorbedingung die Herstellung eines völlig neutralen wasserfreien Chlorids. Diese Aufgabe ist in den wenigen Fällen, in denen die Chloride im Halogen- und Stickstoffstrome bei verhältnismäßig niedriger Temperatur leicht unzersetzt sublimierbar sind, wie beim Scandium- oder Thoriumchlorid, unschwer zu erfüllen. Schwieriger wird sie bei den schwerflüchtigen Chloriden der Cerit- und Yttererdengruppe, bei denen das wasserhaltige Salz im HCl -Strome entwässert werden muß. Die hierfür erforderliche Arbeitsweise ist zuerst von Baxter und Stewart¹⁾ in ihrer Arbeit über das Atomgewicht des Praseodyms angegeben worden.

Dagegen lassen sich gegen die von Hopkins und Balke beim Yttrium und von Engle und Balke, sowie von Kremers, Hopkins und Engle beim Dysprosium angewandte Methode der Bestimmung des Verhältnisses $R_3O_3:2RCl_3$ gewichtige Einwände erheben, die sich aus den Untersuchungen der genannten Autoren selbst ergeben und die zum endgültigen Verlassen der Atomgewichtsbestimmungen auf dieser Grundlage führen dürften.

Scandium.

1. Höngschmid²⁾ bestimmte das Atomgewicht des Scandiums durch Analyse des Bromids. Die Veranlassung zu dieser Neubestimmung gab die Tatsache, daß der Wert der internationalen Tabelle, 44.1, der auf den Bestimmungen von Nilson aus dem Jahre 1879 beruhte, durch die neueren Erfahrungen von R. J. Meyer und seinen Schülern als unsicher gelten mußte. Die von R. J. Meyer und Winter³⁾ mitgeteilten Analysen des Sulfats und Oxalats sprachen für die Zahl 45, während spätere Bestimmungen den niedrigeren Wert zu bestätigen schienen⁴⁾. Die Unsicherheit, die der »Sulfat-Methode«, gerade in ihrer Anwendung auf das schwach positive Scandium, infolge der erheblichen Beständigkeit des sauren Sulfats anhaftet, bewog Höngschmid, die Atomgewichtsbestimmung nach der zuverlässigen Methode der Bromid-Analyse auszuführen.

Als Ausgangsmaterial dienten ihm zwei verschiedene Proben von Scandiumoxyd aus erzgebirgischem Wolframit, die von R. J. Meyer und J. Sterba-Böhm nach den von ihnen als zuverlässig erkannten Methoden gereinigt worden waren. Die Rein-

¹⁾ Am. Soc. **37**, 516 [1915]; Z. a. Ch. **92**, 171 [1915].

²⁾ Z. El. Ch. **25**, 93 [1919].

³⁾ Z. a. Ch. **67**, 398 [1910].

⁴⁾ Nernst-Festschr., S. 302 [1912].

heit der Präparate wurde überdies durch eine von Haschek ausgeführte, genaue spektrographische Untersuchung (photographische Aufnahme des Bogenspektrums mit Hilfe eines großen Gitters) erwiesen, welche die völlige Abwesenheit aller Verunreinigungen und namentlich der Yttererden ergab. Zur Darstellung des Bromids wurde ein Gemisch von Scandiumoxyd und Zuckerkohle im Bromstrom in dem von Höngschmid schon öfter mit Erfolg angewandten und bereits beschriebenen Quarzapparate (Atomgewicht des Urans und Thoriums) erhitzt und das gebildete Bromid noch einer zweiten Sublimation unterworfen. Diese Operation bereitet einige Schwierigkeiten, da bei der benötigten hohen Temperatur das Quarzglas etwas angegriffen wird unter Bildung von SiBr_4 , das verflüchtigt wird, und Sc_2O_3 , das dem Analysenpräparat beigemischt bleibt (in Mengen bis zu 0.5 mg). Bei der Auflösung bleibt das Oxyd in so feiner Verteilung suspendiert, daß es nur schwierig abfiltriert werden kann. Höngschmid bestimmte deshalb die beiden Verhältnisse $\text{ScBr}_3:3\text{Ag}$ und $\text{ScBr}_3:3\text{AgBr}$ und berechnete die für das verbrauchte Silber zu erwartende Bromsilber-Menge. Die Differenz zwischen dem theoretischen und dem tatsächlich gefundenen Gewicht desselben ergab die Menge des Oxyds, das dem Silberbromid beigemischt war. Diesem Befunde entsprechend, wurde für jede Analyse das Gewicht des Bromids korrigiert.

Die Bestimmungen erfolgten in üblicher Weise nach der Methode der Harvard-Schule mit Hilfe des Nephelometers. Das spez. Gewicht des ScBr_3 wurde zu 3.91 bei 20°/4° bestimmt. Alle Wägungen, ausgeführt mit Quarzgewichten, wurden auf das Vakuum reduziert. Präparat I. von R. J. Meyer, Präparat II. von J. Sterba - Böhm.

I.				II.			
	ScBr_3 im Vakuum	Ag im Vakuum	Atomgew.		ScBr_3 im Vakuum	Ag im Vakuum	Atomgew.
1	2.79839	3.17972	45.079	9	3.13887	3.56645	45.091
2	3.32001	3.77235	45.084	10	2.92675	3.82529	45.103
3	3.34311	3.79829	45.108	11	3.14889	3.57784	45.090
4	3.22367	3.66250	45.114	12	2.79650	3.17719	45.113
5	3.11816	3.54255	45.120	13	2.80219	3.18371	45.108
6	2.32284	2.63915	45.103	14	2.62351	2.98093	45.087
7	2.13467	2.42519	45.122	15	2.59879	2.95270	45.100
8	1.96690	2.28460	45.120	16	2.60299	2.95768	45.080
Mittel				17	2.37863	2.70257	45.099
				18	1.41354	1.60630	45.054
				Mittel 45.093			

Das Mittel der 18 Bestimmungen ist demnach $Sc = 45.099$. Die beiden Serien von Analysen, ausgeführt mit zwei verschiedenen Materialproben, ergaben also praktisch den gleichen Wert, der um eine Einheit höher ist als der bisher angenommene. Das Atomgewicht des Sc als eines Elements mit unpaarer Ordnungszahl, widersprach bisher der Rydberg schen Regel, da es ein ganzzahliges Vielfache vom Atomgewicht des He darstellte.

2. Gleichzeitig behandelten auch R. J. Meyer und Schweig¹⁾ von neuem die Frage, um durch Vervollkommnung der Scheidungsmethoden zu einem absolut reinen Endprodukt zu gelangen. Wie die spektrographische Untersuchung lehrt, ist ihnen dies zweifellos gelungen. Im Verlauf dieser Untersuchungen wurden 19 Atomgewichtsbestimmungen durch Ermittlung des Verhältnisses $Sc_2(SO_4)_3 : Sc_2O_3$ ausgeführt, sämtlich an spektrographisch reinem, nach den verschiedensten Methoden hergestelltem Material. Diese schwankten zwischen den Grenzwerten 45.04 und 45.36 mit dem Mittel 45.23. Die erheblichen Unsicherheiten, die der »Sulfat-Methode« in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des Atomgewichts des Scandiums anhaften, wurden näher untersucht. Wahrscheinlich sind sie auf die relativ hohe Beständigkeit des sauren Scandiumsulfats zurückzuführen. Wenn das Verfahren auch nicht völlig genaue und stets übereinstimmende Werte liefert, so bestätigt das Ergebnis doch das genauere Resultat von Höngschmid (siehe unter 1) nach dem das Atomgewicht des Scandiums nicht 44, sondern 45 ist.

Die Kommission hat deshalb für Sc den Wert **45.10** in die neue Tabelle aufgenommen. Da das Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen ausschließlich aus erzgebirgischem Wolframat stammte, so wäre es erwünscht, noch einige weitere Bestimmungen an einem Scandium aus anderen Vorkommen, wie Gadolinit, Euxenit usw., auszuführen; hierbei bietet allerdings der außerordentlich geringe Gehalt dieser Mineralien an Scandium die größte Schwierigkeit.

Yttrium.

1. Hopkins und Balke²⁾. Der Hauptwert dieser Untersuchung besteht in der kritischen Prüfung verschiedener Methoden zur Reindarstellung des Yttriums. Hiernach scheint die Kombination von Chromat-Fällungen, Ammoniak-Fällungen und schließlich von Fällungen mit Natriumnitrit nach Holden und James³⁾

¹⁾ Z. a. Ch. 108, 303 [1919].

²⁾ Am. Soc. 38, 2332 [1916].

³⁾ Am. Soc. 36, 1419 [1914].

in der Anwendung auf ein schon weitgehend vorgereinigtes Material eine vollkommene Entfernung der Erbinerden zu bewirken; jedoch fehlt der spektrographische Nachweis der Reinheit, insbesondere in bezug auf die Abwesenheit kleiner Mengen Terbinerden, die erfahrungsgemäß dem Yttrium mit größter Hartnäckigkeit anhaften. Es ist einzusehen, daß selbst sehr kleine Mengen der Nachbarerden (Gd, Tb, Ho, Er) bei der großen Differenz der Atomgewichte gegenüber dem des Ytriums die Bestimmungen stark beeinflussen (erhöhen) müssen.

Da die Autoren die Sulfat-Methode für unzuverlässig halten, erfolgte die Bestimmung des Atomgewichts durch Ermittlung des Verhältnisses $Y_2O_3 : 2YCl_3$. Es erübrigt sich, näher auf die Art der Durchführung einzugehen, da das gewählte Bestimmungsverhältnis, wie aus den späteren, in gleicher Weise ausgeführten Bestimmungen am Dysprosium und Erbium hervorgeht, von vornherein als ungeeignet bezeichnet werden muß. Es mögen daher hier nur die 6 endgültig errechneten Atomgewichte wiedergegeben werden:

88.89, 88.80, 88.92, 88.93, 89.06, 88.89. Mittel 88.91.

Für die endgültige Festsetzung des Atomgewichtes des Ytriums ist diese Arbeit ohne Bedeutung.

2. Kremers und Hopkins¹⁾ setzten die Arbeit von Hopkins und Balke fort und ergänzten sie durch Bestimmung des Verhältnisses $YCl_3 : 3Ag$. Das Material ist dasselbe, wie oben. Die Reinigung wurde mit denselben Methoden noch weiter getrieben. Bezüglich des Reinheitsgrades wird bemerkt, daß das Absorptionsspektrum noch eine Holmium-Bande schwach erkennen ließ, deren Intensität aber einem Ho-Gehalte von nur 0.005% entsprach, vorausgesetzt, daß der große Überschuß an Yttrium in der Lösung die Intensität der Ho-Bande nicht irgendwie beeinflußt. Es ist unverständlich, wenn die Verfasser hinzufügen: »This assumption seems to be justifiable by the striking dissimilarity of the absorption spectra of solutions of salts of the two metals.« Da die Prüfung auf Terbinerden durch Funken- oder Bogenspektralanalyse hier ebenfalls fehlt, so erscheint es unsicher, ob das Atomgewichtsmaterial den höchsten Ansprüchen an Reinheit genügte.

Zur Gewinnung des Chlorids wurde das durch wiederholtes Umfällen mit NH_3 und Oxalsäure und durch Glühen des Oxalats gewonnene Oxyd mit Wasser befeuchtet und HCl eingeleitet, bis

¹⁾ Am. Soc. 41, 718 [1919].

es vollständig gelöst war. Diese Chloridlösung wurde in Quarzflaschen aufbewahrt.

Für jede Analyse wurde ein Teil der Chloridlösung in den Quarz-Reaktionskolben gebracht und darin die Entwässerung und das nachfolgende Schmelzen des wasserfreien Chlorids ausgeführt.

Die Fällung wurde in sehr verdünnter Lösung vorgenommen. Das gewogene Chlorid wurde im Quarzkolben gelöst, die Lösung in einen 5-Liter-Kolben überfüllt, auf zwei Liter verdünnt und das gleiche Volumen einer Silberlösung, die die berechnete Menge Silber enthielt, unter stetem Schütteln zugefügt. Das verschlossene Fällungsgefäß wurde mindestens 2 Stdn. in einer Schüttelmaschine geschüttelt. Die klare überstehende Lösung wurde nephelometrisch untersucht und nach jedesmaligem Zusatz von Silber- oder Chlorion-Lösung neuerdings intensiv mit der Maschine geschüttelt.

Die Gewichte waren auf 0.01 mg geeicht. Die Wägungen wurden durch Substitution ausgeführt und auf das Vakuum reduziert. Zur Berechnung der Vakuum-Korrektur wurde das spez. Gewicht des YCl_3 zu 2.8 bestimmt. Die Resultate sind bezogen auf $\text{Ag} = 107.88$ und $\text{Cl} = 35.46$.

	YCl_3	Ag korrig.	$\text{YCl}_3 : 3\text{Ag}$	Atomgew.
1	3.31143	5.47636	60.468	89.32
2	2.31979	3.83587	60.476	89.34
3	2.26815	3.75045	60.477	89.35
4	2.29376	3.79302	60.473	89.33
5	2.00731	3.31977	60.465	89.31
6	1.97610	3.26827	60.463	89.30
7	2.17949	3.60889	60.476	89.34
Mittel				89.33

Das Atomgewicht 89.3 ist um 0.6 Einheiten höher als das von der internationalen Kommission auf Grund der Arbeit von R. J. Meyer und Weinheber¹⁾ angenommene 88.7. Es besteht keine Veranlassung, den neuen Wert anzunehmen, da der Beweis der Reinheit ihres Präparates von Kremers und Hopkins nicht eindeutig geführt ist²⁾.

¹⁾ B. 46, 2672 [1913].

²⁾ In einer in diesem Jahre (1922) veröffentlichten Abhandlung finden Fogg und James (Am. Soc. 44, 307 [1922]) aus dem Verhältnis $\text{YCl}_3 : 3\text{Ag}$ als Mittelwert von 21 sehr gut übereinstimmenden Analysen die Zahl 89.03. Die Frage nach dem wahren Atomgewicht des Ytriums ist also noch nicht abgeschlossen.

Neodym.

Baxter, Withcomb, Stewart und Chapin¹⁾ führten eine zweite Untersuchung²⁾ über das Atomgewicht des Neodyms durch Bestimmung der Verhältnisse $\text{Nd Cl}_3 : 3 \text{ Ag} : 3 \text{ Ag Cl}$ aus.

In der ersten Untersuchung wurde das Material durch Krystallisation der Ammonium-Doppelnitrate und der Nitrate aus konz. Salpetersäure gereinigt. Das erste Verfahren entfernt vorzugsweise Samarium, das zweite Praseodym. Der Versuch, diese Verunreinigungen durch fraktionierte Krystallisation des Chlorids zu entfernen, mißlang. Daher wurde die Krystallisation der Nitrate aus konz. HNO_3 fortgesetzt. Dabei reichert sich das Pr rasch in den leichter löslichen Fraktionen an und das Sm in den schwerer löslichen. Nach 158 Serien wurden die 17 Fraktionen der letzten Serie spektrographisch untersucht und der Gehalt an Sm und Pr quantitativ durch photographische Aufnahme des sichtbaren und des ultravioletten Teils des Absorptionsspektrums mit Hilfe des Quarzspektrographen unter Benutzung von Vergleichslösungen der beiden reinen Erden festgestellt. Hierbei ergaben sich in den für die Bestimmung benutzten Endfraktionen noch folgende Sm- und Pr-Gehalte, die bei der endgültigen Berechnung des Atomgewichts berücksichtigt wurden:

Fraktion	Samarium %	Fraktion	Praseodym %
2590—2591—2592	0.6	2599—2600	0.00
2593—2594	0.4	2601—2602	0.05
2595—2596	0.2	2603—2604	0.1
2597—2598	0.1	2605—2606	0.2
2599—2600	0.0		

Zur Darstellung des Chlorids wurde aus der Lösung des Nitrats das Oxalat gefällt, das aus diesem durch Glühen im elektrischen Ofen erhaltene Oxyd in HNO_3 gelöst und die Oxalat-Fällung und Calcinierung wiederholt. Das Oxyd wurde schließlich in HCl gelöst und das Chlorid dreimal durch Sättigung der wässrigen Lösung mit HCl umkrystallisiert.

Um zu vermeiden, daß sich beim Entwässern des Nd Cl_3 Oxychlorid bilde, wurde das Salz zunächst in HCl bei möglichst niedriger Temperatur (langsam steigend von 100—350°) so gut wie tunlich entwässert und dann rasch geschmolzen. Für einige

¹⁾ Am. Soc. 38, 302 [1916].

²⁾ vergl. Baxter und Chapin, Am. Soc. 33, 1 [1911]; Z. a. Ch. 70, 1 [1911].

XXXXVI

der Analysen wurde das Chlorid längere Zeit nahe dem Schmelzpunkt erhitzt, ohne tatsächlich geschmolzen zu werden; der Chlorgehalt wurde dann höher gefunden als in den geschmolzenen Proben. (Nr. 4, 7, 9, 20, 23, 27.)

Die Analysen wurden nach der üblichen Harvard-Methode ausgeführt. Wägungen durch Substitution mit Gegengewichten, reduziert auf das Vakuum. Zu erwähnen wäre, daß in Withcombs Analysen (W.) die für die nephelometrische Untersuchung entnommenen Proben der Original-Lösung wieder zurückgegossen wurden, wobei eine Korrektur für das gebildete AgCl angebracht werden mußte, während in Stewarts Analysen (St.) die Nephelometerproben verworfen und dafür als Korrektur 0.05 mg AgCl pro 100 ccm der Lösung in Rechnung gestellt wurden.

I. $\text{NdCl}_3 : 3 \text{Ag}$.

II. $\text{NdCl}_3 : 3 \text{AgCl}$.

	Fraktion	NdCl_3	Ag korr.	$\text{NdCl}_3 : 3 \text{Ag}$	Atom-gew.		AgCl korr.	$\text{NdCl}_3 : 3 \text{AgCl}$	Atom-gew.
1	W. 2590-1-2	3.34038	4.81322	0.774514	144.293				
2	St. 2590-1-2	4.08369	5.21540	0.774519	144.294	18	6.92786	0.582963	144.310
3	W. 2593-4	4.48251	5.78795	0.774503	144.289	19	7.69005	0.582897	144.281
4	W. 2593-4	3.75204	4.84483	0.774482	144.282	20	6.43738	0.582852	144.262
5	St. 2593-4	6.00909	7.75942	0.774475	144.280	21	10.30876	0.582911	144.287
6	W. 2595-6	4.96466	6.41065	0.774464	144.276	22	8.51634	0.582957	144.307
7	W. 2595-6	4.15431	5.36422	0.774492	144.285	23	7.12743	0.582862	144.266
8	St. 2595-6	5.58210	7.14341	0.774487	144.268	24	9.49134	0.582858	144.264
9	W. 2597-8	4.73995	6.12054	0.774483	144.267	25	8.13232	0.582853	144.262
10	W. 2597-8	4.22430	5.45464	0.774470	144.278	26	7.24714	0.582892	144.279
11	St. 2597-8	5.93271	7.66087	0.774416	144.261	27	10.17891	0.582844	144.258
12	W. 2599-2600	5.60324	7.23524	0.774489	144.268	28	9.61299	0.582883	144.275
13	St. 2599-2600	7.22817	9.33324	0.774426	144.264	29	12.40098	0.582871	144.270
14	W. 2601-2	5.16230	6.66582	0.774419	144.262	30	8.86147	0.582556	(144.134)
15	St. 2601-2	4.50348	5.81508	0.774382	144.250	31	7.72718	0.582810	144.244
16	W. 2603-4	6.42333	8.29488	0.774419	144.262	32	11.02284	0.582729	(144.209)
17	St. 2603-4	7.59534	9.80745	0.774385	144.251				

III. Gesamtergebnis.

Fraktion	$\text{NdCl}_3 : 3 \text{Ag}$	$\text{NdCl}_3 : 3 \text{AgCl}$	Mittel aller Analysen	Korr.
2590-1-2	144.294	144.310	144.299	144.263
2593-4	144.284	144.277	144.280	144.256
2595-6	144.276	144.279	144.278	144.266
2597-8	144.269	144.266	144.268	144.262
2599-2600	144.266	144.273	144.269	144.269
2601-2	144.256	144.244	144.252	144.254
2603-4	144.256	—	144.256	144.259

Mittel 144.261

Die letzte Kolumne der Tabelle III. enthält die für den geringen Pr- und Sm-Gehalt auf Grund der Atomgewichte 140.9 resp. 150.4 korrigierten Werte. Die Übereinstimmung der Resultate der verschiedenen Fraktionen ist befriedigend. Zwischen den nicht korrigierten Werten der Kopf- und Endfraktion besteht eine erhebliche Differenz, die durch die Korrektur für den Gehalt an Sm und Pr nahezu verschwindet. Das Mittel aller Werte für das Verhältnis $\text{Ag:AgCl} = 0.7526$ ist nahezu identisch mit dem von Richards und Wells¹⁾ ermittelten, so daß Fehler infolge Okklusion durch das AgCl und infolge Verlust an letzterem nicht auftreten²⁾.

Als Mittel aller korrigierten Werte ergibt sich das Atomgewicht $\text{Nd} = 144.261$. Das Mittel zwischen diesem und dem früher von Baxter und Chapin gefundenen $\text{Nd} = 144.275$ ist $\text{Nd} = 144.268$. Die abgerundete Zahl $\text{Nd} = 144.268$ gibt den Mittelwert aller Analysen und damit das wahrscheinlichste Atomgewicht des Neodyms. Diesem Ergebnis entspricht der in die internationale Tabelle aufgenommene Wert **144.3**.

Samarium.

1. Stewart und James³⁾ führten eine Neubestimmung des Atomgewichts des Samariums durch Analyse des Chlorids aus.

Nach einer Besprechung der bisher durchgeföhrten Bestimmungen des Atomgewichts des Samariums beschreiben sie die Reinigung des Ausgangsmaterials, die durch erschöpfende Kry stallisation der Magnesium-Doppelnitrate bewirkt wurde. Der Nachweis für die Abwesenheit der Nachbarerden Neodym und Europium wurde durch spektralanalytische Kontrolle mittels des Absorptions- und Funkenspektrums erbracht. Da sehr große Mengen fraktioniert wurden, so ist anzunehmen, daß das Endmaterial völlig rein war, obwohl nur die genannte eine Trennungsmethode in Anwendung kam.

Aus den reinsten Fraktionen wurde auf dem Wege über das Oxalat und Oxyd durch Auflösen des letzteren in Salzsäure das Chlorid gewonnen. Dieses wurde nach Entfernung vorhandener Kieselsäure zweimal unter Eiskühlung und Eingleiten von HCl umkrystallisiert, in Platingefäßen zentrifugiert, über geschmolzenem KOH im Vakuum getrocknet und schließlich in der Achatschale

¹⁾ Carnegie Instit. Publ. No. 28, 65 [1905].

²⁾ Die für das Verhältnis Ag:AgCl errechneten Einzelwerte sind in der Tabelle fortgelassen.

³⁾ Am. Soc. 39, 2605 [1917].

gepulvert. Die vollkommene Entwässerung des Chlorids für die Analyse erfolgte nach der von Baxter und Stewart¹⁾ beim Praseodym angewandten Methode im »Einfüllapparat« durch Erhitzen in HCl bis auf 300°. Schließlich wurde das Salz rasch geschmolzen und nach erfolgter Abkühlung HCl durch Stickstoff und dieser durch trockene Luft verdrängt.

Die Analyse wurde durch Bestimmung des Verhältnisses $\text{SmCl}_3:3\text{Ag}$ nach der in Harvard üblichen Methode mit sorgfältig gereinigtem Silber ausgeführt. Zu bemerken wäre, daß die Autoren abnorm hohe Verdünnungen anwandten; die Chloridlösung wurde nämlich in einer 10-l-Flasche auf 3000 ccm gebracht und hierzu die auf 2500 ccm verdünnte Silberlösung aus einem mit seitlichem Abflußrohr versehenen Kolben zufüßen gelassen, während die Füllungsflasche auf einer mit Motor angetriebenen Schieibe rotierte. Das Ende der Reaktion wurde nephelometrisch bestimmt mittels einer Silberlösung von 1 g Ag in 1000 ccm. Es erscheint fraglich, ob die Anwendung so stark verdünnter Füllungslösungen und andererseits so konzentrierter Standardlösungen einen Vorteil gegenüber den sonst bei Ausführung dieser Analysen angewandten Konzentrationen bedeutet.

Die Wägungen wurden mit Gegengewichten bis auf 0.02 mg ausgeführt, elektrostatische Störungen durch ein Radiumpräparat im Wagekasten behoben und alle Wägungen für das Vakuum korrigiert, wobei für das spez. Gew. des SmCl_3 der von Matignon²⁾ bestimmte Wert 4.465 angenommen wurde.

Ihre Resultate gruppieren die Autoren in zwei Serien, von denen die erste (9 Best.) dem Studium der Methode diente, während die zweite (8 Best.) die definitiven Werte enthält. Die Mittel beider Serien sind nahezu identisch. Es wird genügen, hier die Bestimmungen der endgültigen Serie anzuführen:

	Faktion	SmCl_3	Ag korrig.	$\text{SmCl}_3:3\text{Ag}$	Atomgew.
10.	6. 7.	4.65174	5.86128	0.793639	150.48
11.	6. 7.	5.18023	6.46577	0.793445	150.42
12.	8. 9. 10.	4.52826	5.70727	0.793420	150.41
13.	8. 9. 10.	6.65425	8.38628	0.793469	150.43
14.	11. 12. 13.	6.02908	7.59669	0.793628	150.49
15.	11. 12. 13.	5.09858	6.42520	0.793528	150.45
16.	14. 15.	4.68220	5.90111	0.793444	150.42
17.	14. 15.	4.32763	5.45551	0.793258	150.36
Mittel					150.43
Mittel beider Serien					150.44

¹⁾ Am. Soc. **37**, 516 [1915]; Z. a. Ch. **92**, 171 [1915].

²⁾ C. r. **140**, 1339 [1905].

2. Owens, Balke und Kremers¹⁾). Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchung dienten etwa 180 kg Doppelsulfate der Erden aus Monazit. Aus dem in üblicher Weise hergestellten Gemische der Erden wurde zunächst das Cer mit Kaliumbromat nach der Methode von James entfernt und dann durch erschöpfende Fraktionierung der Magnesium-Doppelnitrate das Samarium in den leichtest löslichen Anteilen konzentriert, bis sich in diesen Neodym nicht mehr nachweisen ließ. Die Befreiung des Samariums von Europium und Gadolinium geschah durch fortgesetzte Fraktionierung unter Zusatz von Magnesium-Wismut-Nitrat. Die Arbeit geht in bezug auf die Reinigung noch weiter als die von Stewart und James (1), so daß anzunehmen ist, daß die Bestimmungen mit vollkommen reinem Material ausgeführt wurden, obwohl der spektralanalytische Nachweis hierfür fehlt.

Die Überführung des Oxyds in das Chlorid geschah in ähnlicher Weise wie bei Stewart und James; nur wurde statt des »Einfüllapparates« ein Reaktionsfläschchen nach Egan²⁾ aus Quarz benutzt mit dem Vorteile, daß die Umwandlung in demselben Apparat geschehen konnte, in dem das Chlorid gewogen wurde. Die Trocknung und Schmelzung im Luft- und HCl-Strome führte zu einem Chlorid, das nach seinem Verhalten beim Schmelzen und Auflösen völlig neutral war. Bei der Benutzung eines N-Stromes ging das Chlorid infolge H-Gehaltes des Gases allmählich in das von Matignon³⁾ dargestellte Subchlorid SmCl_2 über.

Ein Versuch, das Atomgewicht aus dem Verhältnis Sm_2O_3 :
2 SmCl_3 zu bestimmen, wurde infolge schlechter Ergebnisse aufgegeben (vergl. unter Y, Dy, Er). — Die 19 Bestimmungen des Verhältnisses SmCl_3 :3 Ag ergaben die auf S. L. folgende Serie.

Das Ergebnis stimmt also mit dem von Stewart und James erhaltenen genau überein und ebenso mit der Zahl der internationalen Tabelle, 150.4, die auf den Bestimmungen des Verhältnisses $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$: Sm_2O_3 durch Urbain und Lacombe⁴⁾ beruht.

¹⁾ Am. Soc. 42, 515 [1920].

²⁾ Am. Soc. 35, 365 [1913].

³⁾ Matignon und Cazes, C. r. 142, 83 [1906]; A. ch. [8] 8, 417 [1906].

⁴⁾ C. r. 138, 1166 [1904].

Fraktion		Sm Cl ₃	Ag korrig.	Sm Cl ₃ : 3 Ag	Atomgew.
1	42	6.47502	8.15810	0.793692	150.49
2	42	4.03877	5.08083	0.794903	150.90
3	43	4.25295	5.85928	0.793567	150.45
4	43	4.34537	5.47663	0.793442	150.41
5	44	3.84046	4.84002	0.793480	150.42
6	45	3.32317	4.18820	0.793460	150.42
7	32	2.96369	3.73504	0.793480	150.42
8	33	3.34818	4.21936	0.793527	150.44
9	34	3.27999	4.13333	0.793546	150.44
10	35	3.00394	3.78769	0.793396	150.40
11	36	2.36481	2.97970	0.793640	150.47
12	37	3.68616	4.64577	0.793444	150.41
13	38	3.17435	4.00020	0.793548	150.44
14	39	2.81639	3.54932	0.793501	150.43
15	40	3.13555	3.95155	0.793500	150.43
16	41	2.91019	3.66744	0.793520	150.44
17	42	4.15775	5.23973	0.793504	150.43
18	43	3.32505	4.18952	0.793650	150.47
19	44	2.06632	2.62950	0.793430	150.41

Mittel unter Auslassung von 2 wegen Gehaltes an Sm OCl: 150.43

Dysprosium.

1. Engle und Balke¹⁾. Das Ausgangsmaterial bestand aus gemischten seltenen Erden aus verschiedenen Quellen. Reinigung: a) Trennung der Cerit- und Yttererden durch Natriumsulfat, b) Fraktionierung der Bromate der Yttererden nach James, ein Verfahren, das sich zur Konzentrierung des Dysprosiums als sehr wirksam erwies, c) Verarbeitung der an Dysprosium reichen Fraktionen mittels Fraktionierung der Äthylsulfate. Diese Verfahren dürften im Hinblick auf die große Materialmenge, ihre kritische Durcharbeitung und erschöpfende Anwendung zu einem Dysprosium von sehr hohem Reinheitsgrade geführt haben. Geringe Mengen Holmium (1.5%) ließen sich spektralanalytisch nachweisen. Es fehlt jedoch die spektrographische Prüfung auf Yttrium und Terbinerden, was im Hinblick auf die Hartnäckigkeit, mit der insbesondere das Yttrium den Gliedern dieser Gruppe anhaftet, als Mangel zu bezeichnen ist.

Das Atomgewicht wurde aus dem Verhältnis Dy₃O₅:2Dy Cl₃ bestimmt. Zur Darstellung des Oxyds aus dem Äthylsulfat wurde die wäßrige Lösung wiederholt abwechselnd mit Ammoniak und Oxalsäure gefällt und schließlich das zuletzt erhaltene Oxalat im Platintiegel im elektrischen Ofen verbrannt.

¹⁾ Am. Soc. 39, 53 [1917].

Die Ausführung der Bestimmung erfolgte nach der von Egan und Balke¹⁾ für Yttrium ausgearbeiteten Methode. Das noch warme Oxyd wurde in einen verschließbaren Quarzapparat eingefüllt, darin im Exsiccator abkühlen gelassen, gewogen und in der benötigten Menge Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde im Luftstrom konzentriert, dann in N, mit HCl versetzt, zur Trockene gebracht, in reinem HCl vollständig entwässert und das Chlorid geschmolzen. Der Schmp. liegt nach Bourion²⁾ bei 680°. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde das HCl durch Stickstoff und dieser wieder durch Luft verdrängt. Die Umwandlung von Oxyd in Chlorid dauerte 25 bis 30 Stdn. Der verschlossene Kolben mit dem Chlorid wurde, nachdem er einige Stunden in der Wage gehangen, gewogen. Das so bereitete Chlorid ist krystallin, olivgrün und benetzt nicht die Kolbenwand. Keine Anzeichen für Verflüchtigung während des Schmelzens. Das Chlorid löst sich vollkommen klar in Wasser, die Lösung ist nahezu neutral, vielleicht eine Spur sauer, wahrscheinlich infolge Hydrolyse des Salzes, da das Dysprosium nur schwach basisch ist.

Die magnetische Suszeptibilität des Oxydes (zwei Proben, 1. und 2. Analyse) ist für $X \cdot 10^{-6} = 291.1$ bei 24° und 290.6 bei 23° Urbain³⁾ findet 290° ohne Temperaturangabe.

Die Probe 3 wurde auf Reinheit untersucht und durch Vergleich ihres Absorptionsspektrums mit dem einer Standardlösung von Holmiumnitrat ein Gehalt von 1.5% Ho festgestellt, wodurch das Atomgewicht um 0.01 erhöht wird. Die Probe enthielt anscheinend etwas Terbium, wodurch das Atomgewicht erniedrigt werden würde.

Die Wägungen wurden mit gleichen Gegengewichten durch Substitution ausgeführt und auf das Vakuum reduziert. Spez. Gew. des Dy Cl₃ nach Bourion 3.67; das des Dy₂O₃ wurde bestimmt zu 7.81 bei 27°/4°.

	Dy ₂ O ₃	Dy Cl ₃	Dy ₂ O ₃ : 2 Dy Cl ₃	Atomgew.
1	0.50996	0.73300	1.437367	164.354
2	1.05741	1.51988	1.437361	164.357
3	0.65617	0.94352	1.437920	164.116
4	1.22608	1.76297	1.437950	164.104
5	1.96935	2.83135	1.437707	164.207
Mittel:				164.228

¹⁾ Am. Soc. 35, 365 [1913].

²⁾ A. ch. [8] 21, 78 [1910].

³⁾ C. r. 147, 1286 [1908].

Das sich als Mittel dieser Analysen ergebende Atomgewicht Dy 164.228 ist fast um zwei Einheiten höher als der internationale Wert 162.5 (Urbain und Demenitroux). Das Dysprosium, dem die Ordnungszahl 66 zukommt, würde damit die vierte Anomalie im periodischen System darstellen, und schon dieser Umstand hätte die Autoren zur Vorsicht mahnen und zu strengerem kritischen Studium ihrer Methode veranlassen sollen, ehe sie diesen auffallenden Atomgewichtswert der Öffentlichkeit übergaben. Allerdings konnten sie damals vielleicht annehmen, gerade durch ihren hohen Atomgewichtswert eine Anomalie aus der Welt zu schaffen, da Moseley zunächst irrtümlicherweise dem Dy die Ordnungszahl 67 zuschrieb, wodurch sich die Reihenfolge: Ho (66) 163.5; Dy (67) 162.5; Er (68) 167.7 ergeben hätte. Doch hatte Moseley gleich nach der Drucklegung seiner grundlegenden Untersuchung den Fehler erkannt und überdies noch Siegbahn einige Zeit später unzweideutig für Dy die Ordnungszahl 66 erwiesen.

Gegen die benutzte Methode spricht von vornherein, daß eine pulvri ge Substanz in Luft zur Wägung gelangt und keine Rücksicht auf die fraglos erfolgende Adsorption genommen wird. Wie die folgende Arbeit von Kremers, Hopkins und Engle zeigt, ergibt die Bestimmung des Verhältnisses Oxyd zu Chlorid tatsächlich viel zu hohe Werte, so daß die hier besprochene Abhandlung, obwohl sie in bezug auf die Darstellung des Dysprosiums wertvoll ist, für die Frage nach dem Atomgewicht nicht in Betracht kommt.

2. Die von Engle und Balke begonnene Untersuchung über das Atomgewicht des Dysprosiums wurde von Kremers, Hopkins und Engle¹⁾ fortgesetzt. Um zu einem noch reineren Endmaterial zu gelangen, wurden die Fraktionierungen der Bromate und Äthylsulfate fortgesetzt und dabei festgestellt, daß die Äthylsulfat-Fraktionierung wirksamer ist in bezug auf die Entfernung von Nd, Pr, Tb, die Bromat-Fraktionierung in bezug auf Ho, ohne daß es gelungen wäre, letzteres absolut abzuscheiden.

Es wurde versucht, die Atomgewichtsbestimmung zunächst nach der Methode von Urbain²⁾ durch Ermittlung des Verhältnisses $Dy_2(SO_4)_3 + 8H_2O : Dy_2O_3$ auszuführen; doch erklären die Verfasser das Sulfat-Oktahydrat, da es sich über Trocknungsmitteln nicht zum konstanten Gewicht bringen läßt, als Ausgangssubstanz für unbrauchbar, obwohl es doch klar ist, daß man entweder von dem mit Alkohol ausgewaschenen und lufttrocknen Salz oder von dem

¹⁾ Am. Soc. 40, 598 [1918].

²⁾ Urbain und Demenitroux, C. r. 143, 598 [1906].

vollständig entwässerten Anhydrid ausgehen muß. Sodann wiederholten sie die Bestimmung des Verhältnisses $Dy_2O_3:2DyCl_3$ in genauer Befolgung der Arbeitsweise von Engle und Balke.

Die erhaltenen 9 Resultate, die hier nur in der Form der aus den Bestimmungen errechneten Atomgewichte mitgeteilt seien, nämlich: 163.83, 164.05, 164.06, 163.71, 163.31, 164.10, 163.72, 163.92, 163.78 mit dem Mittel 163.83, weisen weit höhere Differenzen auf, als sie von Engle und Balke beobachtet wurden. Der Mittelwert 163.83 ist beträchtlich niedriger als der von Engle und Balke gefundene 164.23. Die Autoren untersuchten die möglichen Fehlerquellen der Bestimmungsmethode und glauben, sie vornehmlich in der Tatsache zu finden, daß es in keiner Weise gelingt, durch Glühen des Oxalats, selbst bei langem Erhitzen auf 1000° , ein kohlensäure-freies Oxyd zu erhalten. Eigens angestellte Versuche bestätigten diese Ansicht. Unbeachtet ließen sie die Adsorption von trockner Luft durch das Oxyd, die gerade bei den seltenen Erden wiederholt konstatiert worden ist. Jedenfalls zeigt die vorliegende Untersuchung von neuem, daß die angewandte Methode zu genauen Atomgewichtsbestimmungen absolut unbrauchbar ist.

Die Autoren unternahmen es daraufhin, das Verhältnis $DyCl_3:3Ag$ zu ermitteln. Zwecks Einübung der Methode bestimmten sie das Verhältnis $NaCl:3Ag$ und fanden dafür den Wert 0.54186 (Richards und Wells: 0.54185). Die Reagenzien wurden im allgemeinen nach den Methoden der Harvard-Schule gereinigt. Nicht recht verständlich ist eine Angabe bezüglich der Auswägung des Silbers. Die Verfasser geben an, daß sie ihr reines, im Wasserstoffstrom zu Barren von 50 g geschmolzenes Silber, das über Ätzkali-aufbewahrt wurde, vor dem Gebrauche in Stücke zerschnitten und diese bis zu dem gewünschten Gewichte ätzten, mit Wasser und Alkohol waschen und dann einige Minuten bei 120° trockneten. Es wäre dies eine Variante der sonst üblichen Arbeitsweise, die kein Atomgewichts-Chemiker gutheißen könnte.

Als Analysenmaterial benutzten sie das bei der Bestimmung des Verhältnisses $Dy_2O_3:2DyCl_3$ erhaltene Chlorid. Die gravimetrische Titration wurde mit Hilfe des Nephelometers ausgeführt. Die Resultate sind auf $Ag = 107.88$ bezogen.

Das gefundene Atomgewicht $Dy = 162.52$ ist bedeutend niedriger als dasjenige, welches sich aus dem Verhältnis Oxyd zu Chlorid ergeben hatte; es stimmt aber mit dem internationalen Werte **162.5**, der auf der Bestimmung des

Verhältnisses $Dy_2(SO_4)_3 : Dy_2O_3$ durch Urbain und Demenitroux¹⁾ beruht, gut überein.

	Dy Cl ₃	Ag	Dy Cl ₃ : 3 Ag	Atomgew.
1	1.04979	1.26301	1 : 1.20309	162.62
2	1.95604	2.35380	1 : 1.20334	162.57
3	1.00255	—	—	—
4	1.47475	1.77504	1 : 1.20362	162.51
5	1.26253	1.51991	1 : 1.20386	162.45
6	0.99677	1.20033	1 : 1.20421	162.38
7	2.22374	2.68806	1 : 1.20338	162.56
8	1.20763	1.45325	1 : 1.20339	162.56
9	2.25129	2.70992	1 : 1.20371	162.49
Mittel:				162.52

Erbium.

Im Verlaufe einer vergleichenden Studie über die Reinigungs-methoden des Erbiums haben Wickers, Hopkins und Balke²⁾ eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen dieses Elementes ausgeführt.

Das Material stammte aus der Fraktionierung der Bromate der Yttererden und enthielt nur Erbium und Yttrium. Zur Trennung dieser beiden Erden wurde die fraktionierte Fällung mit Kobalticyankalium nach James und Willard³⁾ und die mit Natriumnitrit nach Hopkins und Balke⁴⁾ als geeignet befunden. Diesen neueren Verfahren scheint aber die klassische Methode der fraktionierten Zersetzung der Nitrate noch überlegen zu sein. Letztere wurde zur endgültigen Reinigung angewandt; doch ist es unmöglich, sich über den wirklich erzielten Reinheitsgrad ein Urteil zu bilden, da alle Angaben über die Eigenschaften des erzielten Endproduktes fehlen.

Die Atomgewichtsbestimmung erfolgte mit Hilfe des Verhältnisses $Er_2O_3 : 2 Er Cl_3$, das auch hier wie schon in den erwähnten anderen Fällen zu recht erheblich untereinander abweichenden Resultaten führte, womit neuerdings die Unbrauchbarkeit dieser Methode erwiesen wird. Von den sieben Bestimmungen seien hier nur die errechneten Atomgewichte mitgeteilt:

168.47, 168.70, 168.71, 168.84, 168.54, 168.16, 168.00.

Sie sind durchweg höher als die Zahl der internationalen Tabelle: 167.7, haben aber für die Frage nach dem Atomgewicht

1) C. r. 148, 598 [1906]. 2) Am. Soc. 40, 1615 [1918].

3) Am. Soc. 38, 1198, 1497 [1916]. 4) Am. Soc. 38, 2332 [1916].

keine Bedeutung, weil das Oxyd je nach der Glühtemperatur wechselnde Mengen CO_2 enthielt. Außerdem kommen noch hinzu die Schwierigkeiten, welche die Wägung des Oxyds infolge der Adsorption von Luft mit sich bringt, die von den Autoren nicht in Erwägung gezogen wurden. Es muß zweifelhaft erscheinen, ob diese Untersuchung überhaupt einen Fortschritt unserer Kenntnis des Erbiums bedeutet.

Thulium.

Eine Untersuchung von James und Stewart¹⁾ bedeutet einen entschiedenen Fortschritt für die Kenntnis dieser so schwer zugänglichen, noch fast unbekannten Erde. Das Material stammte aus den Fraktionierungen der leichtest löslichen Bromate der Yttererden, die vorwiegend Er, Tu und Yb enthalten. Über diese sehr weit getriebene Aufarbeitung hat James²⁾ schon im Jahre 1911 eingehend berichtet. Für die Bestimmungen des Verhältnisses $\text{TuCl}_3 : 3\text{Ag}$ wurden die reinsten Fraktionen benutzt. Während B und C kleine Mengen Yb enthielten, war A frei davon. Die Entwässerung des Chlorids und die Analyse wurde genau in derselben Weise wie beim Samarium³⁾ ausgeführt. — Zu der Tabelle ist zu bemerken, daß die beiden Analysen von A und B (1, 2 und 3, 4) nur Wiederholungen der Bestimmungen an derselben Substanz sind:

Fraktion	TuCl_3	Ag korrig.	$\text{TuCl}_3 : 3\text{Ag}$	Atomgew.
1 A	2.17052	2.54671	0.85228	169.46
2 A	4.01446	4.71091	0.85216	169.42
			Mittel	169.44
3 B	2.03868	2.39060	0.85279	169.63
4 B	1.53851	1.80368	0.85299	169.69
			Mittel	169.66
5 C	2.35242	2.75573	0.85365	169.90

Der in der internationalen Tabelle angenommene Wert 168.5 beruht lediglich auf einer Schätzung von Urbain⁴⁾, wo in einer Anmerkung S. 760 gesagt wird: »Il y a lieu de remarquer que le poids atomique du Thulium ne saurait être 171. Cette constante est certainement inférieure à 168.5.« Diese Bemerkung, die nicht näher begründet wird und durch keine bekannt gewordenen Bestimmungen gestützt wird, hat die internationale Kommission dazu

¹⁾ Am. Soc. 42, 2022 [1920]. ²⁾ Am. Soc. 33, 1332 [1911].

³⁾ Siehe unter Samarium, James und Stewart.

⁴⁾ C. r. 145, 759 [1907].

bewogen, in ihrer Tabelle von 1909 statt des alten Wertes 171 den von Urbain empfohlenen 168.5 aufzunehmen.

Da es den früheren Bearbeitern niemals gelungen war, an-nähernd reines Thulium herzustellen, so dürfte die jetzt von James und Stewart erhaltene Zahl, die sich auf ein nach modernen Erfahrungen sehr sorgfältig, wenn auch nicht vollständig gereinigtes Material bezieht, der Wahrheit am nächsten kommen. Hierzu kommt, daß eine spektographische Prüfung durch Sir William Crookes¹⁾ nur eine Spur von Ytterbium ergab.

Es wird vorläufig die Zahl **169.4** vorgeschlagen.

d) **Vierte Gruppe des periodischen Systems.**

Kohlenstoff.

Die internationale Kommission nahm im Jahre 1916 für C den Wert 12.005 auf Grund einer Untersuchung von Richards und Hoover²⁾ an. In dieser war das Molekulargewicht von Na_2CO_3 einerseits durch Neutralisation mit einer durch Silber eingestellten Lösung von HBr, andererseits durch Fällung des gebildeten Bromnatriums mit Silber bestimmt worden. Durch Abzug der Atomgewichte des Sauerstoffs und des Natriums erhielt man das des Kohlenstoffs. Hierbei war für Na die Zahl 22.995 angenommen worden. Moles³⁾ und Guye⁴⁾ weisen nun nach, daß diese Zahl auf einem Irrtum beruht. Tatsächlich geht aus den früheren Untersuchungen von Richards und Wells⁵⁾ über das Verhältnis Ag:Na für Na der Wert 22.997 (Ag = 107.88) hervor, aus den Bestimmungen des Verhältnisses NaBr:AgBr derselben Autoren⁶⁾ die Zahl 22.998; schließlich erhielt Goldbaum⁷⁾ aus den Verhältnissen Cl:NaCl und Br:NaBr Na = 22.997⁸⁾ (Cl = 35.457, Br = 79.916). Mit diesem Wert für Natrium wird Kohlenstoff 12.001.

Es bestand also keine Veranlassung, von der Zahl **12.00** abzugehen. Sie muß heute um so eher wieder hergestellt werden, als die neueren Atomgewichtsbestimmungen auf physiko-chemischem Wege⁹⁾, nämlich die Berechnungen aus der Normaldichte von

¹⁾ Am. Soc. 33, 1332 [1911]. ²⁾ Am. Soc. 37, 106 [1915].

³⁾ Journ. chim. phys. 15, 51 [1917].

⁴⁾ Journ. chim. phys. 15, 60 [1917].

⁵⁾ Am. Soc. 27, 459 [1905]. ⁶⁾ Am. Soc. 28, 1560 [1906].

⁷⁾ Am. Soc. 35, 35 [1912].

⁸⁾ Übrigens berechnet auch B. Brauner in Abeggs Handbuch II, 1, 197 u. 201, IV, 2, 76 für Na den Wert 22.997.

⁹⁾ siehe im physiko-chemischen Abschnitt.

Kohlenwasserstoffen (Äthylen, Äthan) ebenfalls mit aller Deutlichkeit für 12.00 sprechen (vergl. auch unter »Schwefel«).

Silicium.

Unsere Kenntnis des Atomgewichts dieses Elementes ist zur Zeit noch unbefriedigend. Die neueren Bestimmungen schwanken zwischen 28.0 und 28.4. Die internationale Kommission hat als wahrscheinlichsten Wert die Zahl 28.3 angenommen. Baxter, Weatherill und Holmes¹⁾ bestimmten das Verhältnis $\text{SiCl}_4 : 4\text{Ag}$. Siliciumchlorid läßt sich verhältnismäßig leicht rein gewinnen. Die endgültige, vollkommene Abtrennung geringer Mengen von HCl , Si_2Cl_6 , CCl_4 und TiCl_4 geschah durch fraktionierte Destillation im Vakuum bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit in ähnlicher Weise wie unter Zinn bei der Bemerkung der Arbeit von Baxter und Starkweather ange deutet wird. Die Kugelchen mit SiCl_4 werden unter besonders zu diesem Zwecke hergestellter chlorid- und carbonatfreier Natronlauge zertrümmert. Im übrigen vollzog sich die Bestimmung mit Silber nach den bekannten Vorschriften. Wichtig ist, daß die Lösung nicht wesentlich konzentrierter ist als 0.1-normal. Bei Analyse 1 der folgenden Tabelle wurde in viel stärkerer Lösung gefällt, wobei eine Okklusion geringer Chloridmengen unvermeidlich scheint.

	Faktion SiCl_4	SiCl_4	Ag	$\text{SiCl}_4 : 4\text{Ag}$	Atomgew.
1	12	10.43530	26.49523	0.393856	28.129
2	3	5.97853	15.18304	0.393764	28.089
3	9	8.79053	22.32131	0.393814	28.112
4	6	6.83524	17.35617	0.393828	28.114
			Mittel:	0.393815	28.111

Diese Bestimmungen, die von den Verfassern selbst noch nicht als endgültig angesehen werden, weshalb eine Änderung der geltenden Zahl 28.3 noch vertagt werden muß, sprechen dafür, daß das Atomgewicht des Siliciums nahe an 28.1 liegt.

Zinn.

Baxter und Starkweather²⁾ führten eine Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes aus durch Ermittlung des Verhäl-

¹⁾ Am. Soc. 42, 1194 [1920].

²⁾ Am. Soc. 42, 905 [1920].

nisses $\text{SnCl}_4 \cdot \text{Sn}$ zum Zwecke der Kontrolle des von Briscoe¹⁾ gefundenen neuen Wertes $\text{Sn} = 118.698$, der 1916 von der internationalen Kommission angenommen wurde. Ihre erste, vorläufige Mitteilung veröffentlichten die beiden Autoren 1916²⁾; sie lassen nun eine ausführlichere, die sich aber auf die gleichen Analysen wie die erste stützt, folgen. Die Verfasser benutzten zur Ausführung der Bestimmung die elektrolytische Abscheidung von Zinn auf einer Quecksilberkathode, eine Methode, die in ihren Händen sich bei der Bestimmung der Atomgewichte von Zink und Cadmium sehr gut bewährt hatte.

Zur Herstellung von reinem Zinn wurde das käufliche Metall, das als Anode diente, durch Elektrolyse aus einer salzauren Lösung von Zintetrachlorid gereinigt. Das kathodisch abgeschiedene Metall wurde im Wasserstoff-Strom in einem Alundum-Schiffchen geschmolzen. Die spektroskopische Untersuchung ergab noch Spuren von Pb und Cd. Durch Einwirkung von Chlor auf das metallische Zinn wurde in einem Glasapparat das Tetrachlorid dargestellt und dieses im Vakuum mehrerermais fraktioniert. Dabei bewährten sich statt Hähnen die Ventile von Briscoe und Little³⁾. Die fraktionierte Destillation erfolgte bei gewöhnlicher Temperatur unter Kühlung der Vorlagen mit flüssiger Luft resp. Kohlensäure-Schnee und Alkohol. Das Chlorid wurde im Vakuum in Glaskugeln eingeschmolzen. Nur die letzten der mittleren Fraktionen erwiesen sich spektroskopisch frei von Pb und Cd, und nur diese wurden zu den Analysen verwendet.

Die Kugeln wurden in Luft und in Wasser gewogen, letzteres zur Bestimmung ihres Volumens, dann unter 0.3-n. Salzsäure zerbrochen und die erhaltene Lösung in das Elektrolysengefäß eingefüllt, das schon für die Elektrolyse von Zn und Cd gedient hatte. Die Glasscherben wurden auf einem Papierfilter gesammelt, das Filter verbrannt und die Scherben gewogen. Von diesem Gewicht wurde das der Filterasche subtrahiert. Spezielle Versuche ergaben, daß bei dieser Behandlung die Glasscherben im Durchschnitt nur 0.06 mg an Gewicht verlieren, so daß eine Korrektur unnötig erschien.

Die Elektrolyse wurde mit 1—2 Amp. während 18—24 Std. durchgeführt, dann der Elektrolyt mit dem Waschwasser der Glasscherben in einer Quarzschale verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und nochmals elektrolysiert. Auch dann enthielt der Elektrolyt noch Spuren von Zinn, weshalb er neuerdings mit HNO_3

¹⁾ Soc. 107, 63 [1915].

²⁾ Proc. Nat. Acad. Science 2, 718 [1916].

³⁾ Soc. 105, 1321 [1914].

und H_2SO_4 abgedampft und der Rückstand als $Sn(SO_4)_2$ gewogen wurde. Möglicherweise enthielt er auch noch Alkali- und Calciumsulfat aus dem Glase der Zelle, doch wäre die dadurch bewirkte Unsicherheit sehr gering, da der Rückstand gewöhnlich nicht mehr als 3 mg wog und der Prozentgehalt von Sn im $Sn(SO_4)_2$ nahezu gleich ist dem von Na_2O und CaO in Na_2SO_4 resp. $CaSO_4$. Der Rückstand wurde auch nochmals gelöst und wieder über Nacht elektrolysiert und diese Operation eventuell noch öfter wiederholt, bis das Gewicht der Zelle plus Amalgam innerhalb 0.1 mg konstant blieb.

Zur Überprüfung der Methode wurde reines Zinn in einer geeigneten Zelle in 2-n. Salzsäure anodisch gelöst und auf einer Quecksilberkathode niedergeschlagen. Die Differenzen im Gewicht betragen 0.01 bzw. 0.06 mg, ein Beweis für die Brauchbarkeit der Abscheidungsmethode.

Die Gewichte des Zinns wurden auf das Vakuum reduziert, wobei die spez. Gewichte des Zinns in Form von festem und flüssigem Amalgam berücksichtigt wurden.

Fraktion		$SnCl_4$	Sn in Amalgam	Sn total	Sn : 4 Cl	Atomgew.
Serie I.						
1	7	13.5943	6.1927	6.1935	0.83687	118.691
2	13	10.7469	4.8956	4.8965	0.83695	118.703
3	11	12.2869	5.5959	5.5983	0.83699	118.709
4	8	10.0897	4.5962	4.5971	0.83696	118.705
5	9	11.4319	5.2069	5.2080	0.83677	118.678
6	12	12.20889	5.56205	5.56286	0.837020	118.713
7	14	11.54233	5.25760	5.25846	0.836818	118.684
8	5	11.64269	5.30452	5.30498	0.837050	118.717
Serie II.						
9	7	15.04889	6.85605	6.85695	0.837037	118.715
10	8	18.36074	8.36361	8.36507	0.836869	118.692
11	9	21.58929	9.83561	9.83676	0.836991	118.709
12	10	17.22210	7.84665	7.84718	0.837040	118.716
13	4	17.29151	7.87737	7.87850	0.836980	118.707
14	3	16.23310	7.39587	7.39664	0.837059	118.718
15	11	15.70516	7.15512	7.15589	0.837018	118.713
16	2	15.65437	7.13141	7.13198	0.836852	118.689
Gesamt:		230.6487		105.0893	0.836969	118.706
Mittel von Serie I					0.836929	118.700
» » » II					0.836955	118.707
» » » I und II						118.703

Der Mittelwert aller Analysen $Sn = 118.703$ stimmt sehr gut überein mit dem von Briscoe aus dem Verhältnis $SnCl_4:4Ag$ ermittelten Atomgewicht Sn 118.698. Der Prozentgehalt an Sn

im SnCl_4 wurde von Baxter zu 45.562% gefunden, während Briscoe 54.439% Cl findet. Zusammen also 100.001%, ein gewiß sehr befriedigendes Resultat.

2. Eine Untersuchung von Brauner und Krepelka¹⁾ beschäftigt sich zunächst mit der Überführung des Zinns (mit 0.004% Verunreinigungen) in Zinnsäure mit Salpetersäure (die so erhaltene Zinnsäure okkludiert Gase, die aus der Zersetzung der Salpetersäure stammen), ferner mit der elektrolytischen Abscheidung des Zinns aus einer Lösung von Ammonium-Zinn-Chlorid auf einer Kathode aus reinem Zinn, schließlich mit der Analyse des Zinntetrabromids. Dieses wurde durch Destillation von Brom über Zinnfolie dargestellt und fraktioniert, alles in demselben, nur aus Glasteilen bestehenden Apparat. Über die Ausführung der Analyse ist zu bemerken, daß die Lösung des Bromids unter Zusatz von Weinsäure geschah, die die Silberfällung nicht behindert, aber das Zinn vollständig in Lösung hält. 4 Bestimmungen des Verhältnisses $\text{SnBr}_4 : 4\text{Ag}$ ergaben:

	SnBr_4	Ag	$\text{SnBr}_4 : 4\text{Ag}$	Atomgew.
1	2.11664	2.08430	1.01551	118.55 ²⁾
2	1.11964	1.10206	1.01595	118.73
3	1.97428	1.94859	1.01579	118.67
4	2.35469	2.31788	1.01588	118.71

Mittel von 2, 3, 4 = 118.70 (Ag = 107.88, Br = 79.916).

3. In besonders sorgfältiger Weise hat dann noch Krepelka³⁾ die Analyse des Zinntetrabromids wiederholt. Seine 6 Bestimmungen des Verhältnisses $\text{SnBr}_4 : 4\text{Ag}$ ergeben:

	SnBr_4	Ag	$\text{SnBr}_4 : 4\text{Ag}$	Atomgew.
1	5.11788	5.03796	1.01586	118.702
2	2.46875	2.43035	1.01580	118.674
3	0.99510	0.97961	1.01581	118.679
4	1.69834	1.67172	1.01592	118.727
5	3.54265	3.48737	1.01585	118.697
6	3.82180	3.76199	1.01590	118.717
Mittel		1.01586	118.699	

Die aus diesen beiden Untersuchungen sich ergebenden Mittelwerte 118.70 bestätigen durchaus das

¹⁾ Am. Soc. **42**, 917 [1920].

²⁾ Analyse 1 war eine Versuchsanalyse, bei der die Fällung mit kry stallisiertem Silbernitrat geschah. ³⁾ Am. Soc. **42**, 925 [1920].

nach völlig abweichender Methode erhaltene Resultat von Baxter und Starkweather; sie stehen außerdem mit dem von Briscoe erhaltenen Werte im Einklang, so daß die Zahl 118.7 der Tabelle recht gut gestützt ist.

Blei.

In einer kurzen Mitteilung berichten Oechsner de Coninck und Gérard¹⁾ über eine von ihnen ausgeführte Bestimmung des Atomgewichts des Bleis.

Nur der Vollständigkeit wegen sei diese Untersuchung hier überhaupt erwähnt. Wie in allen seinen so zahlreichen Publikationen über Atomgewichtsbestimmungen unterläßt es de Coninck auch hier, etwas über die Einzelheiten der Materialreinigung und der befolgten Arbeitsweise zu sagen, so daß eine kritische Bewertung seiner Resultate überhaupt nicht möglich ist. Die Autoren begnügen sich damit zu sagen, daß sie reines, wasserfreies Bleinitrat durch Glühen in Oxyd verwandelten und aus dem Molekulargewicht des letzteren das Atomgewicht berechneten.

Über die Wägungsart und eventuelle Reduktion der Wägungen auf das Vakuum wird nichts gesagt.

	Pb(NO ₃) ₂	Pb O	Atomgew.
1.	0.9054	0.6099	206.91
2.	0.7243	0.4880	207.03
3.	0.8149	0.5490	206.98
4.	0.6388	0.4270	206.99

Die Resultate sind mit dem abgerundeten Atomgewicht des Stickstoffs N = 14.0 berechnet.

Thorium-Blei.

Das letzte und mithin nicht mehr aktive Zerfallsprodukt des Thoriums, das ThE, muß zufolge den für die radioaktiven Familien gültigen Verschiebungssätzen ein Isotop des Bleis sein, und sein Atomgewicht läßt sich auf Grund der Zerfallstheorie zu 208.1 berechnen, wenn man das Atomgewicht des Thoriums zu 232.1 annimmt. Es würde hier also ein Blei-Isotop vorliegen, dessen Atomgewicht um eine ganze Einheit höher ist, als das des gewöhnlichen Bleis. Allerdings darf man nicht erwarten, daß es gelingen wird, aus Thormineralien das reine Thorium-Blei zu isolieren, da diese immer mehr oder weniger Uran enthalten, dessen letztes Zerfallsprodukt Ra G, gleichfalls ein Blei-Isotop, vom Thorium-

¹⁾ C. r. 163, 514 [1916].

Blei untrennbar ist. Das Atomgewicht des isolierten Thorium-Bleis wird deshalb immer niedriger sein, als es für das reine ThE berechnet wurde, und zwar um so niedriger, je mehr Uran in dem Mineral vorhanden ist. Soddy¹⁾ hatte aus einem uranarmen Ceylon-Thorit ($\text{Th} = 54.5\%$ und $\text{U} = 1.61\%$) ein Blei isoliert, dessen Atomgewicht er durch Vergleich des spezifischen Gewichtes desselben mit dem des gewöhnlichen Bleis zu 207.74 berechnete.

Hönigschmid²⁾ führte eine direkte Atomgewichtsbestimmung dieses Thorium-Bleis aus, nachdem ihm Soddy sein Material zur Verfügung gestellt hatte. Er analysierte das Bleichlorid, das durch Krystallisation und schließlich durch Destillation gereinigt wurde. Es wurden die beiden Verhältnisse $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{Ag}$ und $\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{Ag Cl}$ nach der üblichen Methode der Harvard-Schule bestimmt. Alle Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt und auf den luftleeren Raum reduziert.

$\text{Pb Cl}_2 : 2 \text{Ag}$			$\text{Pb Cl} : 2 \text{Ag Cl}$	
Pb Cl_2	Ag	Atomgew.	Ag Cl	Atomgew.
2.71471	2.10189	207.75	2.79264	207.76
3.90048	3.01974	207.78	4.01204	207.79
4.05682	3.14107	207.75	4.17300	207.78
3.80951	2.94917	207.78	3.91848	207.78
Mittel	207.77			207.78

Als Mittel dieser Analysen ergibt sich für das Atomgewicht dieses Thorit-Bleis der Wert 207.77, der mit der Zahl von Soddy (207.74) gut übereinstimmt. Aus dem Verhältnis der Lebensdauer von Thorium und Uran (= 3.3) und den Analysenzahlen des Ceylon-Thorits läßt sich die Zusammensetzung des Thorit-Bleis berechnen. Man findet, daß es aus 94.4% Thor-Blei und 5.5% Uran-Blei bestehen muß, woraus sich sein Verbindungsgewicht zu 208.0 berechnen läßt. Die Differenz zwischen diesem und dem experimentell gefundenen Werte versuchte man in verschiedener Weise zu erklären. Um einige dieser Erklärungsversuche zu überprüfen, setzte Hönigschmid³⁾ diese Untersuchung fort, indem er sie auf die Atomgewichtsbestimmung noch einiger Proben von Thorium-Blei ausdehnte, die aus anderen Thormineralien gewonnen waren.

¹⁾ Soc. 105, 1402 [1914]; Nature 94, 615 [1915].

²⁾ Z. El. Ch. 23, 161 [1917].

³⁾ Z. El. Ch. 25, 91 [1919].

Zunächst untersuchte er ein Blei, das aus einem norwegischen Thorit mit dem günstigen Th/U-Verhältnis 66:9 isoliert worden war. Die Analysen des gereinigten und destillierten Chlorids gaben die folgenden Resultate:

Pb Cl ₂	Ag	Pb Cl ₂ : 2 Ag	Atomgew.
2.31995	1.79545	1.29213	207.88
Pb Cl ₂	Ag Cl	Pb Cl ₂ : 2 Ag Cl	Atomgew.
2.32639	2.89194	0.972595	207.90
2.31995	2.38516	0.972660	207.92
		Mittel	207.90

Der Mittelwert dieser Analysen 207.90 stellt das höchste Atomgewicht dar, welches bisher für irgend ein Blei-Isotop experimentell bestimmt worden ist. Theoretisch lässt sich bei Berücksichtigung des Urangehaltes ein Verbindungsgewicht dieses Thorit-Bleis berechnen, das zwischen den Grenzen 207.97 und 208.0 liegt.

Weiter wurde noch Blei aus drei verschiedenen Thorianiten untersucht. Die Zusammensetzung der letzteren war die folgende:

- I. 68.9 % Th, 11.8 % U, 2.3 % Pb.
- II. 62.7 » », 20.2 » », 3.3 » ».
- III. 57.0 » », 26.8 » », 3.5 » ».

Das Blei wurde aus der salpetersauren Auflösung des Minerals anodisch abgeschieden, das Dioxyd gelöst, in Chlorid verwandelt, dieses durch Krystallisation gereinigt und destilliert.

Die Analysen gaben die folgenden Werte:

Probe	Pb Cl ₂	Ag	Pb Cl ₂ : 2 Ag	Atomgew.
1	3.55514	2.75795	1.28905	207.21
1	4.85116	3.76332	1.28906	207.21
			Mittel	207.21
2	3.08009	3.76332	1.28750	206.88
2	4.18353	3.24896	1.28765	206.91
			Mittel	206.90
3	4.75163	3.69124	1.28727	206.83

Probe	Pb Cl ₂	Ag Cl	Pb Cl ₂ : 2 Ag Cl	Atomgew.
1	2.70841	2.79196	0.970095	207.19
1	3.55514	3.66408	0.970268	207.24
1	4.85116	5.00011	0.970211	207.22
			Mittel	207.21
2	3.39883	3.50716	0.969112	206.91
2	3.06009	3.17832	0.969094	206.90
2	4.18353	4.31608	0.969290	206.92
			Mittel	206.92

Die Mittelwerte sind für 1. 207.21, 2. 206.91 und 3. 206.84. Theoretisch lassen sich folgende Grenzwerte hierfür voraussehen: 1. 207.26, 45, 2. 206.75, 98 und 3. 206.79, 99, wenn das Atomgewicht des ThD zu 208.1, das des RaG zu 206.0 und die Halbwertszeit des Th zu 1.8×10^{-10} resp. 1.3×10^{-10} Jahren angenommen wird.

Radioaktives Blei.

Richards und Wadsworth¹⁾ untersuchten das Atomgewicht von radioaktivem Blei aus vier Proben von verschiedener Herkunft.

I. Blei aus australischem Carnotit, das in technischer Weise isoliert worden war, wurde in HNO₃ ohne Rückstand gelöst, als Pb Cl₂ gefällt und schließlich mit H₂S abgeschieden. Das Sulfid wurde in HNO₃ gelöst, das Nitrat viermal aus reinem Wasser umkristallisiert, als Chlorid gefällt, dieses zentrifugiert, viermal in Pt-Gefäßen aus Wasser krystallisiert und über KOH getrocknet (Probe A). Ein Teil davon wurde noch zweimal umkristallisiert (Probe B).

Eine zweite Probe dieses Bleis wurde in einfacher Weise unter Vermeidung der H₂S-Fällung gereinigt. Das Nitrat wurde fünfmal durch Fällung der konz. wäßrigen Lösung mit konz. HNO₃ umkristallisiert, das Chlorid gefällt und dieses fünfmal umkristallisiert (Probe C).

II. Blei aus amerikanischem Carnotit. Dieses Blei war vorher durch 1—2-malige Krystallisation des Nitrats, durch drei aufeinanderfolgende Fällungen als Chlorid und Reduktion zu Metall, mittels Alkalitartrats und -carbonats gereinigt und isoliert worden. Harkins untersuchte dessen Gitterspektrum und fand keine Linien außer denen des gewöhnlichen Bleis. Die Autoren

¹⁾ Am. Soc. 38, 2613 [1916].

reinigten das Material noch durch je drei Krystallisationen des Nitrats und Chlorids (Probe F).

III. Blei aus norwegischem Cleveit. Aus ausgesuchten Krystallen von Cleveit vom Langesund Fjord wurde das Blei extrahiert und durch je drei Krystallisationen als Nitrat und Chlorid gereinigt (Probe G).

IV. Blei aus Bröggerit von Moss, Norwegen, genau so gereinigt wie Cleveit-Blei (Probe H).

V. Gewöhnliches Handelsblei wurde durch je vier Krystallisationen als Nitrat und Chlorid gereinigt. Die Reagenzien waren in üblicher Weise gereinigt, und alle Krystallisationen wurden in Platin- oder Quarzgefäßen ausgeführt.

Jede der zur Wägung geschmolzenen $PbCl_2$ -Proben hinterließ beim Auflösen einen schwarzen Rückstand, der im Platin-Groch-Tiegel abfiltriert, gewogen und vom Gewicht des $PbCl_2$ abgezogen wurde. Das Gewicht des Rückstandes variierte zwischen Null und 1.95 mg. Er bestand hauptsächlich aus Kohle und Spuren von SiO_2 . Diejenigen Proben, die beträchtliche Mengen des Rückstandes enthielten, gaben ein niedrigeres Atomgewicht in bezug auf das Mittel. Der Rückstand konnte vermieden werden, wenn das Chlorid zuerst geschmolzen, gelöst, der Rückstand abfiltriert und das Salz noch einmal krystallisiert wurde. Verfasser weisen darauf hin, daß nach den Angaben von Hönigschmid und Horowitz¹⁾ bei der Destillation des Chlorids im Quarzapparat der Rückstand zurückbleibt, eine Tatsache, die sie jüngst selbst bestätigen konnten.

Sie haben auch noch eine aktinometrische Untersuchung ihrer Bleipräparate ausgeführt und dabei, wie nicht anders zu erwarten, den Befund von Richards und Lembert²⁾, daß die Aktivität der Abnahme des Atomgewichts nicht proportional sei, neuerdings bestätigt gefunden. Die Aktivität hat natürlich nichts mit dem Blei-Isotop von niedrigem Atomgewicht zu tun, stammt vielmehr von dem Ra E, das sich aus dem vorhandenen Ra D bildet und mit einer Halbwertszeit von 5 Tagen abklingt.

Die spektroskopische Untersuchung im Ultraviolet und im sichtbaren Teil ergab die Anwesenheit von Spuren von Cu, Ag und Ca, die weder qualitativ noch quantitativ nachweisbar waren. Als Elektroden zur Herstellung der Funkenspektren dienten Stäbchen aus elektrolytisch abgeschiedenem Metall.

¹⁾ Z. El. Ch. 20, 457 [1914].

²⁾ Am. Soc. 36, 1329 [1914].

	Pb Cl ₂	Ag	Pb Cl ₂ : 2Ag	Atomgew.
A. Gewöhnliches Blei.				
3.	3.72918	2.89325	1.28892	207.179
4.	5.35111	4.15151	1.28896	207.188
B. Radioaktives Blei.				
1. Carnotit (Australien)	4.64010	3.61118	1.28493	206.318
2. " "	5.35517	4.16711	1.28512	206.359
3. " "	6.15608	4.79072	1.28500	206.334
4. " "	4.14770	3.22748	1.28512	206.359
		Mittel		206.342
5. Carnotit (Ver. St.)	5.31585	4.12670	1.28816	207.015
6. " " "	4.65899	3.61707	1.28806	206.994
		Mittel		207.004
7. Bröggerit (Norwegen)	4.29104	3.34187	1.28402	206.122
8. Cleveit (Norwegen)	3.92736	3.05913	1.28382	206.079
9. " " "	4.45270	3.46818	1.28387	206.090
		Mittel		206.084

Alle Proben des radioaktiven Bleis geben also ein niedrigeres Atomgewicht als gewöhnliches Blei, doch wechselt dasselbe je nach dem Ursprung des Materials.

Zur Umrechnung ihrer Analysenresultate benutzen die Autoren als Basis die Atomgewichte Ag = 107.88 und Cl = 35.459. Leider geben sie nicht an, welche Überlegungen sie veranlaßt haben, diesem auffallend hohen Wert an Stelle des sonst üblichen 35.457 den Vorzug zu geben, obwohl nur der letztere nach den Untersuchungen von Richards und seinen Schülern mit Ag = 107.88 verträglich ist.

2. Richards und Sameshima¹⁾ haben das Atomgewicht eines Bleis aus einer radioaktiven Mineralkruste vom Grunde einer heißen japanischen Quelle (Hokuto, Formosa) bestimmt. Es standen nur etwa 10 g des Metalls zur Verfügung, die in Nitrat übergeführt wurden. Dieses wurde vielmals umkristallisiert, in Chlorid verwandelt und letzteres viermal aus Wasser umkristallisiert. Zum Vergleich wurde gewöhnliches Bleiacetat in entsprechender Weise in Chlorid übergeführt. Die Analyse des Bleichlorids geschah in bekannter Art mit allen Vorsichtsmaßregeln. Infolge der geringen Materialmenge mußten die 3 Bestimmungen an derselben Probe ausgeführt werden; d. h. es mußte das Blei aus den Filtraten vom Chlorsilber wiedergewonnen werden.

¹⁾ Am. Soc. 42, 923 [1920]

	Pb Cl ₂	Ag korr.	Pb Cl ₂ : 2 Ag	Atomgew.
Gewöhnl. Blei . . . {	3.13929 3.09476	2.43553 2.40100	1.28895 1.28894	207.185 207.183
			Mittel	207.184
Japan. Blei . . . {	2.16756 1.14536 1.34496	1.68212 0.88881 1.04358	1.28859 1.28864 1.28879	207.11 207.12 207.15
			Mittel	207.13

Die Differenzen zwischen den beiden Bleiproben sind deutlich, aber gering. Die Verfasser sind selbst der Meinung, daß die Analysen wegen der zu kleinen Menge des zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterials keinen Anspruch auf höchste Präzision machen können. Wahrscheinlich besteht das japanische Blei hauptsächlich aus gewöhnlichem Blei mit etwa 5% eines Isotopen von niedrigerem Atomgewicht. Hiermit stimmt die Beobachtung überein, daß das Chlorid kaum merkbar radioaktiv war.

Zirkonium.

Venable und Bell¹⁾ führten eine Neubestimmung aus durch Analyse des Zirkoniumtetrachlorids.

Sie geben zunächst eine Übersicht über die bisher ausgeführten Bestimmungen dieser Konstante, von denen keine nach ihrer Ansicht größeres Vertrauen verdient. Eine Fehlerquelle, die allen bisher angewandten Methoden anhaftet, besteht in dem Verlust von ZrO₂ beim Glühen, da das Oxyd so leicht ist, daß es schon bei vorsichtig gesteigertem Erhitzen verstäubt. Sie entschieden sich deshalb für die Bestimmung des Verhältnisses ZrCl₄ : 4 Ag.

Die Reinigung des Zirkonmaterials geschah durch systematische Krystallisation des Oxychlorids ZrOCl₂ + 8H₂O aus Salzsäure und Wasser. Die Herstellung des wasserfreien Zirkoniumchlorids wurde durch Chlorieren des Oxyds in einem mit Kohlenstofftetrachlorid beladenen Chlorstrom bei 450—500° und fraktionierte Sublimation ausgeführt. Spuren von Eisen, die dem durch Krystallisation gereinigten Oxychlorid und damit auch dem Oxyd immer noch anhaften, konnten bei der Sublimation des Chlorids als leichtest flüchtiger Anteil leicht entfernt werden.

¹⁾ Am. Soc. 39, 598 [1917]

LXVIII

Die Darstellung des Chlorids erfolgte in einem ganz aus Glas bestehenden Apparat, dessen einzelne Teile zusammengeschmolzen waren; das Chlorid wurde in Glaskugeln gesammelt und eingeschmolzen.

Versuche zur Bestimmung des Verhältnisses $ZrCl_4 : ZrO_2$ durch Hydrolyse des Chlorids mit Wasser und nachfolgendes Glühen des abgeschiedenen Hydroxyds in Quarzschalen schlugen fehl, da das Oxyd stets noch Chlor enthielt, das sich allerdings erst nach dem Verschmelzen des Oxyds mit KOH nachweisen ließ.

Die Bestimmung des Verhältnisses $ZrCl_4 : 4Ag$ erfolgte in üblicher Weise mit Hilfe des Nephelometers.

	$ZrCl_4$	Ag korrig.	$ZrCl_4 : 4Ag$	Atomgew.
1	5.55372	10.26178	1.8477	91.71
3	3.78445	6.99198	1.8476	91.73
4	2.97546	5.49645	1.8473	91.77
1	7.22480	13.84222	1.8467	91.84
3	6.35532	11.73094	1.8459	91.95
4	6.78989	12.64259 ¹⁾	1.8472	91.77
2	5.65352	10.44718	1.8481	91.68
2	2.76975	5.11980	1.8485	91.62
3	4.90337	7.95180	1.8478	91.70
4	4.31934	7.98115	1.8478	91.70
5	2.42721	4.48516	1.8479	91.69
6	4.80724	8.87607	1.8464	91.88
7	2.35598	4.35052	1.8466	91.85
Mittel:				91.76

Der gefundene Mittelwert 91.76 ist um mehr als eine Einheit höher als der internationale **90.6**. Die Autoren nehmen an, daß ihre Resultate bis auf 0.1 genau sind. Doch die Beschaffenheit des Chlorids gibt zu Bedenken Veranlassung, da der Beweis der vollkommenen Neutralität fehlt; überdies geben die Verfasser selbst an, daß, wie Blindversuche zeigten, bei der befolgten Arbeitsweise das Glasrohr und die zum Sammeln des Chlorids dienenden Glaskugeln bei der hohen Temperatur vom Chlor unter Abgabe von Alkali- und Calciumchlorid angegriffen werden. Infolge dieser nachgewiesenen Fehlerquellen, zu deren Beseitigung weitere Versuche unternommen werden sollen, sehen sie das Ergebnis ihrer Analysen nicht als endgültig an.

¹⁾ Damit das Verhältnis stimmt, müßte es heißen: 12.54228.

Thorium.

Hönigschmid und Horovitz¹⁾ haben eine Revision des Atomgewichts des Thoriums durch Analyse des Bromids ausgeführt. Gegen die bisher zur Bestimmung dieses Atomgewichts benutzte Sulfat-Methode, nach welcher das Verhältnis von wasserfreiem Sulfat zu Oxyd ermittelt wird, erheben sie den Einwand, daß es nach Brauner ungemein schwer, wenn nicht sogar unmöglich ist, das wasserhaltige Thoriumsulfat vollständig zu entwässern, ohne daß es bei der notwendigen hohen Temperatur bereits Schwefelsäure zu verlieren beginnt. Andererseits werden beim Abwägen des gebrühten Thoroxyds dadurch Wägefehler verursacht, daß, wie schon Brauner hervorhebt, durch Adsorption von Luft an der Oberfläche des Oxyds eine Gewichtszunahme bewirkt wird.

Zur Gewinnung des Ausgangsmaterials wurden 100 kg reinstes Thoriumnitrat der Gasglühlicht-Industrie fünfmal als Thor-Ammonium-Nitrat umkristallisiert, wobei eine Kopffraktion von ca. 14 kg des Doppelnitrats erhalten wurde. Davon wurde ein Teil noch fünfmal aus Wasser unter Benutzung der Platinzentrifuge umkristallisiert, dann als Oxalat gefällt und dieses zu Oxyd verglüht. Letzteres erwies sich bei der spektroskopischen Untersuchung als absolut frei von seltenen Erden. (Probe I.)

Eine zweite Probe war von R. J. Meyer wiederholt als Sulfat und zweimal als Jodat gefällt worden. Dieses wurde in Oxalat verwandelt und aus dem daraus gewonnenen Oxyd durch Erhitzen desselben mit Kohle im Bromstrome Bromid hergestellt; aus dessen Lösung wurde wieder das Oxalat gefällt. (Probe II.)

Alle benutzten Reagenzien waren nach den zuverlässigsten Methoden der Harvard-Schule gereinigt.

Die Darstellung und Sublimation des ThBr_4 gelang mit Hilfe der Quarzapparatur, deren Handhabung Hönigschmid schon gelegentlich seiner Bestimmung des Atomgewichts des Urans beschrieben hatte. Diese Operation gestaltete sich hier besonders schwierig, weil die Sublimationstemperatur sehr hoch liegt und andererseits das Thoriumbromid zur Dissoziation neigt. Das Bromid wurde für jede einzelne Analyse hergestellt, zweimal sublimiert und im Stickstoffstrom resp. verdünnten Bromdampf geschmolzen. Überschüssiges Brom wurde von dem Bromid, das blendend weiß war, nicht gelöst.

Die Analyse erfolgte in üblicher Weise nach zwei Methoden durch Bestimmung der Verhältnisse $\text{ThBr}_4 : 4 \text{Ag} : 4 \text{AgBr}$, wobei

¹⁾ Sitzungsber. Akad. Wissensch. Wien, Math.-naturw. Kl., Abt. II a, 125, Heft 3 [1916]; M. 37, 305 [1917].

zur Ausführung der Titration das Nephelometer zur Verwendung kam.

Silber stand in Form von Reguli verschiedener Größe zur Verfügung, so daß stets die kleinst mögliche Anzahl derselben ausgewählt werden konnte, wodurch alle von der Größe der Oberfläche abhängigen Wägefehler auf ein Minimum beschränkt werden konnten.

Die Wägungen wurden mit geeichten Messing- oder Quarzgewichten durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt und auf das Vakuum reduziert. (Ag = 107.88; Br = 79.916.)

Th Br ₄ : 4 Ag				Th Br ₄ : 4 Ag Br			
Th Br ₄	Ag	Th Br ₄ : 4 Ag	Atomgew.	Ag Br	Th Br ₄ : 4 Ag Br	Atomgew.	

I. Serie.

1	5.11577	4.00046	1.27880	232.16	6.96402	0.73460	232.16
2	3.85077	3.01126	1.27879	232.16	5.24210	0.73459	232.14
3	4.89327	3.82643	1.27881	232.17	6.66091	0.73462	232.17
4	4.70546	3.67975	1.27874	232.14	6.40573	0.73457	232.13
5	5.12854	4.01057	1.27876	232.14	6.98157	0.73458	232.14
6	4.18710	3.27425	1.27880	232.16	5.69982	0.73460	232.16
7	3.66181	2.86343	1.27882	232.17	4.98479	0.73460	232.15
8	3.74590	2.92948	1.27869	232.12	5.09981	0.73459	232.15
9	4.47249	3.49762	1.27872	232.13	6.08888	0.73453	232.11
10	5.02409	3.92861	1.27885	232.18	6.83873	0.73465	232.20
11	5.34994	4.18375	1.27874	232.14	7.28310	0.73457	232.13
12	4.82353	3.38105	1.27875	232.14	5.88552	0.73460	232.16
	54.45867	42.58666	1.27877	232.15	74.13448	0.73459	232.15

II. Serie.

13	5.01759	3.92398	1.27869	232.12	6.83089	0.73454	232.11
14	4.52368	3.53739	1.27882	232.17	6.15788	0.73462	232.17
15	5.00974	3.91772	1.27874	232.14	6.82005	0.73456	232.13
16	3.80536	2.97594	1.27871	232.12	5.18024	0.73459	232.15
17	3.51066	2.74564	1.27863	232.09	4.77963	0.73450	232.08
18	5.01345	3.92083	1.27867	232.11	6.82518	0.73455	232.12
19	4.38516	3.42954	1.27864	232.10	5.96992	0.73454	232.11
20	4.06449	3.17875	1.27864	232.10	5.53339	0.73454	232.11
21	5.74832	4.49557	1.27866	232.11	7.82582	0.73453	232.11
22	5.80279	4.53811	1.27868	232.11	7.89990	0.73454	232.11
23	5.57052	4.35630	1.27873	232.13	7.58343	0.73456	232.13
24	5.71290	4.46767	1.27872	232.13	7.77735	0.73456	232.12
25	4.53256	3.54466	1.27870	232.12	6.17054	0.73455	232.12
26	5.59644	4.37679	1.27866	232.11	7.61892	0.73455	232.11
27	6.01264	4.70207	1.27872	232.13	8.18534	0.73456	232.13
	74.30630	58.11096	1.27870	232.12	101.15848	0.73455	232.12

Obwohl beide Serien an sich gleichwertig sind, geben die Autoren der zweiten den Vorzug, da sie bei Ausführung derselben über größere Erfahrung bezüglich der Arbeitsweise verfügten. Den Mittelwert dieser Serie $\text{Th} = 232.12$ betrachten sie als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Thoriums, und zwar als ein Maximum desselben.

Aus den Ergebnissen ihrer Analysen berechnen sie das Verhältnis $\text{Ag} : \text{AgBr}$ und finden es zu 0.574453, mithin identisch mit dem von Baxter seinerzeit ermittelten, was sie als Beweis für die Reinheit des von ihnen benutzten Broms ansehen.

Das Atomgewicht **Th = 232.1** ist um 0.3 Einheiten niedriger als das bis dahin international angenommene 232.4 und wird an dessen Stelle in die Tabelle der Atomgewichte aufgenommen.

Thorium-Ionium.

Hönigschmid und Horovitz¹⁾ bestimmten das Atomgewicht des aus Uranpecherz isolierten Thoriums und lieferten damit einen Beitrag zur Kenntnis des Atomgewichts des Ioniums.

Dieses Thorium aus Uranerz muß ein Gemisch der Isotopen Thorium und Ionium sein. Das Atomgewicht des letzteren läßt sich auf Grund der Zerfallstheorie von Rutherford zu 230.0 resp. 230.18 berechnen, je nachdem man von Radium oder Uran ausgehend die Berechnung anstellt. Es müßte also das Atomgewicht des Isotopen-Gemisches niedriger sein als das des gewöhnlichen Thoriums. Zur Prüfung dieser Frage gingen die Autoren von einem Thoriumoxalat aus, das aus den Rückständen der Uranfabrikation isoliert worden war. Zur Reinigung wurde es zweimal als Jodat und dreimal aus Ammoniumoxalat-Lösung gefällt. Das Oxalat wurde in Oxyd verwandelt und dieses spektrographisch durch Aufnahme des Gitterbogenspektrums untersucht. Das Spektrum zeigte nur die Linien von vollkommen reinem Thorium ohne irgend welche fremde Beimengungen.

Die Atomgewichtsbestimmung erfolgte nach derselben Methode, wie sie für Thorium durch Analyse des Bromids ausgearbeitet worden war.

Es wurden die Verhältnisse $\text{Th-IOBr}_4 : 4\text{Ag} : 4\text{AgBr}$ nach der üblichen Methode bestimmt und die gefundenen Atomgewichte auf $\text{Ag} = 107.88$ und $\text{Br} = 79.916$ bezogen.

¹⁾ Z. El. Ch. 22, 18 [1916]; Sitzungsber. Akad. Wissensch. Wien, Math.-naturw. Kl., Abt. II a, 125, Heft 3 [1916]; M. 37, 335 [1916].

Th-Io Br ₄ : 4 Ag				Th-Io Br ₄ : 4 Ag Br			
	Th-Io Br ₄	Ag	Th-Io Br ₄ : 4 Ag	Atomgew.	Ag Br	Th-Io Br ₄ : 4 Ag Br	Atomgew.
1	3.21504	2.51702	1.17732	231.525	4.38166	0.733749	231.517
2	2.73569	2.14178	1.27730	231.515	3.72848	0.733728	231.501
3	4.27574	3.34762	1.27725	231.494	5.82751	0.733716	231.492
	10.22647	8.00642	1.27729	231.507	13.93765	0.733731	231.503

Als Mittel ihrer Bestimmungen finden die Autoren Th-Io = 231.51. Dieser Wert ist um 0.61 Einheiten niedriger als der für gewöhnliches Thorium aus Monazit ermittelte, obwohl das untersuchte Präparat chemisch und spektroskopisch vollkommen identisch mit den reinsten, zu Atomgewichtsbestimmungen verwendeten Thoriumfraktionen war. Von diesen unterscheidet sich das Thor-Ioniumbromid nur dadurch, daß es im Dunkeln intensiv blau-violett leuchtet, und daß es eine viel höhere Aktivität besitzt. Aus dem gefundenen Atomgewicht berechnet sich der Ionumgehalt des untersuchten Thoriumpräparates zu ca. 30 %.

e) Fünfte Gruppe des periodischen Systems.

Stickstoff.

Das Atomgewicht des Stickstoffs ergibt sich aus der Synthese des Silbernitrats¹⁾ sowohl wie aus der Analyse des Ammoniumchlorids²⁾ zu 14.008, wenn Ag = 107.88 und Cl = 35.457 gesetzt wird. Dieser Wert wird bestätigt durch die Ergebnisse zahlreicher älterer und neuerer, nach physikalisch-chemischen Methoden ausgeführter Untersuchungen, die einerseits die Bestimmung der Dichte von N, N₂O, NO und NH₃, andererseits gravimetrische und gasometrische Analysen und Synthesen verschiedener Stickoxyde umfassen.

Die Abrundung des Atomgewichtes auf 14.01 ist insofern nicht berechtigt, als der Mittelwert aller dieser Bestimmungen, N = 14.008, höchstens eine Unsicherheit von 1/10000 aufweist und unter diesen Umständen eine Konstante von so grundlegender Bedeutung wie das Atomgewicht des Stickstoffs mit drei Dezimalen notiert werden sollte.

In die Tabelle ist daher das Atomgewicht **N = 14.008** eingesetzt worden.

¹⁾ Richards und Forbes, Am. Soc. 29, 808 [1907].

²⁾ Richards, Köthner und Tiede, Z. a. Ch. 61, 320 [1909].

Niob.

Die Arbeit von Smith und van Haagen¹⁾ über das Atomgewicht des Niobs ist zwar schon im Jahre 1915 erschienen, gehört also nicht unserer Berichtsperiode an; sie mag trotzdem kurz besprochen werden, weil sie Veranlassung zu einer ungerechtfertigten Änderung in der Tabelle der ehemals internationalen Kommission gegeben hat. Der bis 1916 geltende Wert $\text{Nb} = 93.5$ beruht auf der Untersuchung von Balke und Smith²⁾ über den Wert des Verhältnisses $2\text{NbCl}_5 : \text{Nb}_2\text{O}_5$. Smith und van Haagen erörtern die möglichen Fehlerquellen, unter denen die beachtenswertesten sind: Sauerstoffgehalt im Pentachlorid, Chlorgehalt des Oxyds, Verflüchtigung von Nb_2O_5 . Verfasser benutzen die Bestimmung des Verhältnisses $\text{NaNbO}_3 : \text{NaCl}$. Das Ausgangsmaterial bildete sorgfältig durch Umkristallisieren gereinigtes Kaliumfluorniobat. Dieses wird mit H_2SO_4 zersetzt, wobei hydratische Niobsäure zurückbleibt, die schwefelsäure-frei gewaschen wird. Die Abwesenheit von Titan wird durch die Salicylsäure-Probe nach Müller³⁾, die Abwesenheit von Tantal durch fraktionierte Kristallisation des Kaliumdoppelfluorids sichergestellt. Durch Schmelzen der reinen Niobsäure mit Natriumbicarbonat wird Natriummetaniobat dargestellt, das beim Behandeln der Schmelze mit Wasser zurückbleibt und aus siedendem Wasser umkristallisiert wird. Hierbei scheidet sich zuerst etwas 7:6-Salz $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ ab. Das Niobat, das bei 800° im Platinschiff in einem Quarzrohr entwässert wird, wird in demselben Rohre durch Überleiten von Chlor und Schwefelchlorür zersetzt, wobei NbCl_5 absublimiert und NaCl zurückbleibt. Letzteres enthält zunächst noch kleine Mengen Niob, die man durch Befeuchten des Rückstandes mit Wasser, Eindampfen zur Trockne und wiederholte Behandlung mit S_2Cl_2 entfernt. Nach Beendigung der zweiten Sublimation wird das NaCl im Luftstrom erhitzt und gewogen.

Die Arbeit gibt zu einer Änderung des bisher angenommenen Wertes 93.5 vorläufig keine Veranlassung. Obwohl die Verfasser die Beständigkeitssbedingungen der Natriumiobate sehr gründlich untersucht haben, bezeichnen sie selbst die starke Neigung des Metaniobats zur hydrolytischen Spaltung als eine Schwäche ihrer Methode. Es könnte also dieser Verbindung etwas basisches Salz beigemengt sein.

¹⁾ Am. Soc. 37, 1783 [1915].

²⁾ Am. Soc. 30, 1644 [1908].

³⁾ Am. Soc. 33, 1508 [1911].

Die 7 Bestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

	Na Nb O ₃	Na Cl	Na Nb O ₃ : Na Cl	Atomgew.
1	0.36419	0.12975	2.80686	93.089
2	0.69113	0.24617	2.80753	93.128
3	1.04904	0.37368	2.80732	93.116
4	1.64337	0.58516	2.80841	93.180
5	1.33367	0.47487	2.80849	93.185
6	0.88051	0.31366	2.80721	93.110
7	1.29947	0.46289	2.80730	93.115
Mittel				93.13

Tantal.

Eine Arbeit von Sears¹⁾ über das Atomgewicht des Tantals schließt sich an frühere Versuche von Sears und Balke²⁾ an. Es scheint aus ihr hervorzugehen, daß das Tantalpentachlorid — aus dem Oxyd durch Einwirkung von Chlor und Schwefelchlorür dargestellt — als Ausgangssubstanz für eine Atomgewichtsbestimmung des Tantals nicht geeignet ist, so daß die beabsichtigte Bestimmung des Verhältnisses Ta Cl₅ : 5 Ag unterblieb.

Wismut.

Der bisher gültige Wert für das Atomgewicht des Wismuts: 208.0 beruht vornehmlich auf den Arbeiten von Gutbier und seinen Mitarbeitern³⁾ (2Bi:3O; 2Bi:3SO₄; BiBr₃:3AgBr). Die Ergebnisse schienen gut gestützt durch Schneiders⁴⁾ frühere Bestimmungen des Verhältnisses 2Bi:3O. Dagegen stand isoliert der Befund von Classen⁵⁾ da, der aus dem gleichen Verhältnis für Bi die viel höhere Zahl 208.92 abgeleitet hatte. Eine neue Bestimmung der Verhältnisse Bi Cl₃ : 3Ag : 3Ag Cl durch Höngschmid und Birckenbach⁶⁾ führt zu dem überraschenden Ergebnis, daß der wahre Wert 209.0 ist, also um eine Einheit höher als der bisher angenommene.

1. Käufl. Wismutnitrat wurde mit Schwefelammonium gefällt, das Sulfid mit verd. HCl zur Entfernung des Eisens gerührt und wiederum in Nitrat umgesetzt. Das Salz wurde mit reiner Natronlauge in Oxyd verwandelt und so von Blei befreit, dann wieder in Nitrat verwandelt und durch fraktionierte Fällung mit Wasser als

¹⁾ Am. Soc. **39**, 1582 [1917]. ²⁾ Am. Soc. **37**, 833 [1915].

³⁾ J. pr. [2] 77, 457 [1908], 78, 409, 421 [1908].

⁴⁾ J. pr. [2] 50, 461 [1894].

⁵⁾ B. **23**, 938 [1890]. ⁶⁾ Z. El. Ch. **26**, 403 [1920].

basisches Nitrat abgeschieden. Schließlich wurde eine Reinigung durch fraktionierte Abscheidung des Nitrats aus stark salpetersaurer Lösung nach Mylius¹⁾ angefügt. Das endgültig erhaltene Nitrat wurde im elektrischen Ofen zu Oxyd verglüht und dieses mit Kaliumcyanid zu Metall reduziert. — 2. Bismuthum subnitr. pur. von Kahlbaum wurde der fraktionierten Fällung nach Mylius unterworfen. — 3. Reinstes Wismutmetall vor Kahlbaum nach Mylius gereinigt. — 4. Wismut aus der sogenannten Wismutfraktion der Uran- und Radiumfabrik in St. Joachimsthal, von den Verfassern auf das sorgfältigste durch eine Kombination der oben angedeuteten Methoden gereinigt. — 5. Wismut aus dem Chlorid, das sich als Sublimat im Vorstoß des Quarzapparates angesammelt hatte.

Alle diese Proben ergaben bei den Bestimmungen die gleichen Resultate, ihr Reinheitsgrad dürfte also derselbe sein.

Die Darstellung des Chlorids erfolgte durch Erhitzen des Metalls im trocknen Chlorstrome. Das erste Sublimat wurde noch ein zweites Mal im N-Strome in das gewogene Quarzröhren hineinsublimiert und der N durch trockne Luft ersetzt.

Die Silberfällung muß in diesem Falle in ziemlich stark salpetersaurer Lösung erfolgen. Die hierbei möglichen Fehlerquellen, die in einem Angriff des Ag Cl und in einer Okklusion von Silbernitrat bestehen könnten, scheinen aber praktisch keine Rolle zu spielen. Zum Beweise hierfür dienen einige Bestimmungen des Verhältnisses KCl:Ag Cl, einmal in neutraler und dann in stark salpetersaurer Lösung. In beiden Fällen wurde für K 39.097 gefunden. Im übrigen spricht auch die Identität der Resultate der gravimetrischen Analyse und der Titrationen gegen die erwähnten Einwände.

Mit Fortlassung einer vorläufigen Serie ergaben die Bestimmungen von Hönigschmid und Birkenbach die auf S. LXXVI tabellarisch zusammengestellten Werte:

Diese ausgezeichnet übereinstimmenden Werte lassen das Atomgewicht **209.0** für Wismut als gesichert erscheinen. Diese Zahl wurde deshalb in die Tabelle aufgenommen²⁾.

¹⁾ Z. a. Ch. 96, 237 [1916].

²⁾ Eine neuere, im Jahre 1921 erschienene Arbeit von Hönigschmid und Birkenbach (B. 54, 1873 [1921]), die im nächsten Bericht der Kommission behandelt werden wird, erhöht noch die Sicherheit dieser Bestimmungen. Aus ihr geht nach einer kleinen, notwendig gewordenen Korrektur die Zahl 209.00 als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Wismuts hervor.

Verhältnis $\text{BiCl}_3 : 3 \text{Ag}$.

Nr. der Analyse	Präparat	BiCl_3	AgCl	$\text{BiCl}_3 : 3 \text{Ag}$	Atomgewicht
6	1	3.29894	3.38522	0.974513	209.020
7	1	3.54331	3.63594	0.974524	209.024
8	1	4.74125	4.86523	0.974517	209.022
9	1	2.64020	2.70934	0.974481	209.010
10	1	4.49476	4.61203	0.974573	209.040
11	1	5.19912	5.33506	0.974519	209.022
15	2	4.99471	5.12542	0.974498	209.015
16	2	5.29284	5.43129	0.974509	209.019
17	2	4.62988	4.75076	0.974545	209.031
18	2	5.67213	5.82053	0.974504	209.017
19	5	5.69460	5.84367	0.974490	209.013
20	5	5.96312	6.11923	0.974489	209.012
22	4b	6.24054	6.40379	0.974507	209.019
23	2	6.30709	6.47219	0.974491	209.013
		68.71244	70.50970	0.974508	209.020

Verhältnis $\text{BiCl}_3 : 3 \text{AgCl}$.

Nr. der Analyse	Präparat	BiCl_3	AgCl	$\text{BiCl}_3 : 3 \text{AgCl}$	Atomgewicht
6a	1	3.29894	4.49789	0.733442	209.022
7a	1	3.54331	4.83067	0.733503	209.043
8a	1	4.74125	6.46455	0.733423	209.009
9a	1	2.64020	3.59956	0.733479	209.033
10a	1	4.49476	6.12841	0.733430	209.012
11a	1	5.19912	7.08896	0.733411	209.004
12	1	4.36220	5.94742	0.733461	209.025
13	1	4.42249	6.02960	0.733463	209.026
14	3	4.82566	6.57976	0.733408	209.003
15a	2	4.99471	6.80969	0.733471	209.030
16a	2	5.29284	7.21652	0.733434	209.014
17a	2	4.62983	6.31252	0.733436	209.015
18a	2	5.67213	7.73383	0.733418	209.007
19a	5	5.69460	7.76479	0.733388	208.994
20a	5	5.96312	8.13087	0.733393	208.996
21	4	5.57877	7.60652	0.733419	209.007
22a	4b	6.24054	8.50911	0.733395	208.997
23a	2	6.30709	8.60003	0.733380	208.990
		87.90156	119.85070	0.733431	209.013

2. Oechsner de Coninck und Gérard¹⁾ geben in einer kurzen Mitteilung die Resultate eines Versuchs der Revision des Atomgewichts des Wismuts. Sie schmelzen technisches Bi-Metall mit Salpeter, verwandeln es in BiCl_3 und reduzieren dieses im Wasserstoff-Strom. Wie gewöhnlich unterlassen sie es auch dies-

¹⁾ C. r. 162, 252 [1916].

mal, irgend welche Einzelheiten über ihre Arbeitsweise zu geben. Sie wägen BiCl_3 und Bi-Metall und berechnen das Atomgewicht aus dem Verhältnis $\text{BiCl}_3:\text{Bi}$, wobei sie für Chlor den abgerundeten Wert $\text{Cl} = 35.5$ in Rechnung stellen; es ist deshalb auch ganz unberechtigt, das Atomgewicht des Bi mit zwei Dezimalstellen anzugeben, wie sie es tun, zumal sie ihre Wägungen nur bis auf 0.1 mg ausführen. Es fehlt auch jede Angabe darüber, ob die Wägungen auf das Vakuum reduziert wurden.

BiCl_3	Bi	Atomgewicht
0.6100	0.4038	208.55
0.5490	0.3634	208.52
0.4880	0.3230	208.48
0.4980	0.3263	208.46
		208.50

Nur der Vollständigkeit wegen sei diese Untersuchung hier erwähnt. Irgend welche Bedeutung kommt dem ermittelten Werte $\text{Bi} = 208.5$, der sich bei Umrechnung mit dem genauen Atomgewicht des Chlors auf 208.3 erniedrigt, nicht zu.

f) Sechste Gruppe des periodischen Systems.

Schwefel.

Bei Gelegenheit der Revision des Atomgewichts des Kohlenstoffs¹⁾ ist bereits auf die Kritik von E. Moles und Ph. A. Guye hingewiesen worden. Die Annahme des irrtümlichen Atomgewichts $\text{Na} = 22.995$ beeinflußt in gleicher Weise das Atomgewicht des Kohlenstoffs, wie das des Schwefels. Richards und Hoover²⁾, die das Verhältnis $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{SO}_4$ bestimmten, fanden auf diese Weise für Schwefel das Atomgewicht $\text{S} = 32.056$. Infolgedessen hatte die internationale Kommission im Jahre 1916 den Wert 32.06 an Stelle des früheren 32.07 aufgenommen. Da eine sachliche Begründung für diese Änderung nicht vorliegt, so erscheint es richtig, diese rückgängig zu machen und die wohl begründete Zahl **32.07** wieder aufzunehmen.

Tellur.

Infolge der bekannten Sonderstellung des Tellurs im periodischen System ist das Atomgewicht dieses Elements in den letzten Jahrzehnten wiederholt neu bestimmt worden. Stähler und Tesch³⁾ haben nun eine Revision dieser Konstanten mit den Mitteln moderner Atomgewichtstechnik ausgeführt durch Ermittlung

¹⁾ siehe unter Kohlenstoff.

²⁾ Am. Soc. 38, 108 [1915].

³⁾ Z. a. Ch. 98, 1 [1916].

des Verhältnisses Te:TeO₂, das als das geeignetste hierzu erscheint.

In ihrer sehr ausführlichen Mitteilung geben sie zunächst eine Kritik der bisher angewandten Reinigungs- und Bestimmungsmethoden. Sie reinigen ihr Material in folgender Weise: Drei Proben von metallischem Tellur von verschiedener Herkunft und Reinheit wurden zunächst im Vakuum destilliert und dann in das Tetrachlorid übergeführt. Letzteres wurde 5—6-mal im Chlorstrom fraktioniert und nur der konstant siedende Anteil aufgefangen. Das Destillat wurde in HCl gelöst und im emaillierten Autoklaven bei 18—20 Atm. Druck mit SO₂ reduziert. Das so erhaltene amorphe Metall wurde gewaschen, getrocknet, zweimal im Vakuum destilliert, bei der Schmelztemperatur mit Wasserstoff behandelt und schließlich noch zweimal in Quarzröhren im Vakuum destilliert und im Wasserstoff geschmolzen. Die spektralanalytische Untersuchung der drei gereinigten Proben lieferte ein vollkommen reines, von jeder fremden Linie freies Tellurspektrum, in welchem sogar noch drei Linien fehlten, die man bisher dem Spektrum des Tellurs und dem des Selens gemeinsam zuteilte.

Zur Ausführung der Bestimmung wurde das gewogene Tellur in einem Jenakolben in Salpetersäure gelöst, die Lösung bei möglichst niedriger Temperatur im Luftstrom verdampft und das erhaltenen basische Nitrat durch Erhitzen auf 500—600° in einem sehr schwachen Strom von vollkommen reiner und trockener Luft in TeO₂ verwandelt, das geschmolzen wurde. Die abdestillierte Säure wurde in einer gewogenen Platinschale im Vakuumbad eingedampft und der verbleibende Rückstand, der wohl zum größten Teil aus basischem Tellurnitrat bestand, gewogen, nachdem er durch Erhitzen auf 360° in TeO₂ übergeführt worden war.

Die Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten bis auf 0.02 mg ausgeführt und auf das Vakuum reduziert (vergl. die Tabelle auf S. LXXIX oben).

Der Wert 127.513 bildet eine Bestätigung des in die internationale Tabelle aufgenommenen 127.5.

2. Bruylants und Michielsen¹⁾ haben das Atomgewicht des Tellurs durch Analyse des Tellurwasserstoffs TeH₂ in der Weise ausgeführt, daß sie das Gas durch Erhitzen zersetzen, den Wasserstoff durch Kupferoxyd verbrannten und einerseits das Tellur, andererseits das gebildete Wasser wogen. Als Darstellungsmethode für TeH₂ eignet sich das Verfahren von Ernyei²⁾, nach dem Schwefelsäure bei —15 bis —20° mit einer Kathode aus

¹⁾ Bull. Acad. Roy. de Belgique, Cl. des sciences 1919, 119

²⁾ Z. a. Ch. 25, 313 [1900].

Nr. der Analyse	Te	Te O ₂	Te : Te O ₂	Atomgew.
Probe A.				
1	4.46603	5.58683	0.799385	127.510
2	6.19861	7.75415	0.799393	127.516
3	6.61465	8.27460	0.799392	127.515
4	5.76199	7.20817	0.799368	127.497
5	6.03396	7.54818	0.799393	127.516
		I. Mittel	0.799386	127.510
Probe B.				
6	6.91214	8.64677	0.799389	127.512
7	6.66175	8.33351	0.799393	127.516
8	5.87323	7.34707	0.799398	127.520
9	6.18154	7.73286	0.799386	127.510
10	6.04458	7.56145	0.799394	127.517
		II. Mittel	0.799392	127.515
Probe C.				
11	6.90661	8.63959	0.799414	127.532
12	4.91463	6.14810	0.799374	127.501
13	5.41885	6.77876	0.799387	127.510
		III. Mittel	0.799387	127.514
		Gesamtmittel	0.799390	127.513

reinem Tellur und einem Platindraht als Anode unter Benutzung eines Diaphragmas aus Pergamentpapier elektrolysiert wird. Geringe Verunreinigungen von H₂S, H₂Se, H₂Sb wurden durch fraktionierte Destillation und Sublimation beseitigt. Das reine Gas wird in Glasröhren gewogen, in denen es dann bei 200—220° zersetzt wird. Diese Röhren werden dann mittels Hahnverbindung an den Verbrennungsapparat angeschlossen, der aus dem Rohr mit Kupferoxyd und einem gewogenen Phosphorpentooxyd-Rohr zur Aufnahme des Wassers besteht. Die Verbrennung geschieht in einem Strome reinen Sauerstoffs bei 450°

Te H ₂	Te	H ₂ O	H ₁ berechnet aus H ₂ O	H ₂ gef.
1.95150	1.91895	0.27096	0.03032	0.03255
0.79827	0.78501	0.11078	0.01239	0.01326
0.49887	0.49072	0.06945	0.00777	0.00815

Die Differenzen zwischen H₂ (gef.) und H₁ (aus dem H₂O ber.) sind nach Ansicht der Verfasser die Folge davon, daß ein Teil des TeH₂ unzersetzt bleibt. Es muß daher an dem Gewicht des Te eine Korrektur angebracht werden. Die endgültigen Resultate sind dann die folgenden:

Te	O	Te : O	Atomgewicht
1.92091	0.24061	7.98334	127.73
0.78576	0.09838	7.98741	127.80
0.49103	0.06167	7.96219	127.39

Wenn man nur die beiden ersten Bestimmungen berücksichtigt, die Verfasser für vertrauenswürdiger halten, so würde das Atomgewicht um 0.3 Einheiten höher sein, als bisher angenommen. Die Arbeit hat schon im Hinblick auf die wenigen Bestimmungen einen nur provisorischen Charakter.

Uran.

Hönigschmid¹⁾ hat seine vor kurzem ausgeführte Revision des Atomgewichts des Urans²⁾ durch Analyse des Urano-bromids in Gemeinschaft mit Horovitz wieder aufgenommen. Diese neue Untersuchung sollte einen Beitrag darstellen zur Entscheidung der Frage bezüglich der oft vermuteten Komplexität des Urans.

Die Autoren gingen von Uranoxyd aus, das aus dem krystallisierten Uranerz von Morogoro in Deutsch-Ostafrika isoliert worden war. Dieses Erz ist einerseits viel reiner als das Pecherz von St. Joachimsthal oder Cornwallis, das bisher wohl ausschließlich das Material für Atomgewichtsbestimmungen dieses Elementes geliefert hatte, andererseits ist es auch viel älter, wie sich aus dem Verhältnis Uran-Blei:Uran berechnen lässt. Es sollte festgestellt werden, ob dieses Uran aus reinem Erz ein anderes Atomgewicht besitzt als das gewöhnliche aus europäischem Pecherz.

Nach Abscheidung und Entfernung der seltenen Erden, des Eisens usw. wurde das Uran als Sulfid gefällt, dieses in Nitrat verwandelt und letzteres 10-mal aus Wasser umkristallisiert. Aus der Lösung des reinsten Anteils wurde das Oxalat gefällt und zu Oxyd verglüht. Dieses diente zur Gewinnung des Tetrabromids nach dem früher ausführlich beschriebenen Verfahren. Die Analyse wurde nach der üblichen Harvard-Methode ausgeführt. Es wurden wieder die beiden Verhältnisse $U\text{Br}_4:4\text{Ag}:4\text{AgBr}$ bestimmt und zwar in zwei Serien von Analysen. Für die erste Serie wurde das Uranobromid im Bromstrom geschmolzen und für die zweite im Stickstoffstrom. Die Resultate der I. Serie sind wieder zu niedrig, da hier eine Auflösung von Brom im geschmolzenen Bromid erfolgte, wie auch schon früher unter den gleichen Versuchsbedingungen festgestellt worden war. Die Autoren geben

¹⁾ M. 37. 185 [1916].

²⁾ M. 36. 51 [1915].

deshalb der zweiten Serie den Vorzug. Der dabei erhaltene Atomgewichtswert $U = 238.159$ stimmt innerhalb der Versuchsfehler mit dem früher für das Uran aus Pechblende gefundenen $U = 238.175$ überein.

1. Serie:
 $U\text{Br}_4 : 4\text{Ag}$.

$U\text{Br}_4$	Ag	$U\text{Br}_4 : 4\text{Ag}$	Atomgewicht
4.65837	3.60418	1.29249	238.071
3.99404	3.09028	1.29245	238.055
4.59078	3.55214	1.29240	238.031
4.43275	3.42969	1.29246	238.060
17.67594	13.67629	1.29245	238.054

$U\text{Br}_4 : 4\text{AgBr}$.

$U\text{Br}_4$	AgBr	$U\text{Br}_4 : 4\text{AgBr}$	Atomgewicht
4.65837	6.27409	0.74247	238.073
3.99404	5.37994	0.74239	238.011
4.59078	6.18353	0.74242	238.030
4.43275	5.97038	0.74246	238.058
17.67594	23.80794	0.74243	238.043

2. Serie:
 $U\text{Br}_4 : 4\text{Ag}$.

$U\text{Br}_4$	Ag	$U\text{Br}_4 : 4\text{Ag}$	Atomgewicht
5.28043	4.08466	1.29275	238.183
5.36124	4.14755	1.29263	238.130
5.90561	4.56818	1.29277	238.192
3.14043	2.42929	1.29273	238.177
4.40377	3.40682	1.29263	238.184
24.09148	18.63650	1.29270	238.163

$U\text{Br}_4 : 4\text{AgBr}$.

$U\text{Br}_4$	AgBr	$U\text{Br}_4 : 4\text{AgBr}$	Atomgewicht
5.28043	7.11092	0.74258	238.150
5.36124	7.22023	0.74253	238.113
5.90561	7.95237	0.74262	238.182
3.14043	4.22884	0.74262	238.181
4.40377	5.93036	0.74258	238.151
24.09148	32.44272	0.74258	228.155

Mittel dieser zehn Bestimmungen: 238.159.

Die Untersuchung ergibt eine Bestätigung für den Wert der internationalen Tabelle 238.2.

g) Siebente Gruppe des periodischen Systems.
Fluor.

Im Verlaufe ihrer großen Arbeit über das Atomgewicht des Bors (s. d.) haben Smith und van Haagen¹⁾ auch das Fluor an ihre Bestimmungsreihen angeschlossen. Ausgehend vom wasserfreien Borax, wurde die Borsäure als Methylester verflüchtigt; doch gelingt es hierbei nicht, durch Zusatz von Fluorwasserstoff-säure den Rückstand vollständig in Fluorid überzuführen, um so den Wert des Verhältnisses $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:2\text{NaF}$ zu ermitteln. Die Verfasser fanden aber, daß diese Umwandlung sich mit Erfolg durch Vermittlung des Formiats ausführen läßt. Bewirkt man die Bildung und das Abdestillieren des Esters bei Gegenwart von Ameisensäure, so kann man das Formiat leicht in Fluorid und dieses in Sulfat überführen. Man gewinnt so den Wert der Verhältnisse $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:2\text{NaF}$ und $\text{Na}_2\text{SO}_4:2\text{NaF}$. Kurze Angaben über die Ausführung findet man unter »Bor«. Für das Bor wurde das von den Verfassern bestimmte Atomgewicht 10.900 angenommen, für Schwefel 32.069, für Natrium 22.997.

NaF	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$2\text{NaF}:\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Atomgew.
0.29042	0.69695	0.416701	19.005
0.66757	1.60201	0.416688	19.004
0.83003	1.99197	0.416708	19.006
1.10329	2.64768	0.416701	19.005
	Na_2SO_4	$2\text{NaF}:\text{Na}_2\text{SO}_4$	
0.29042	0.49113	0.59133	19.006
0.66757	1.12889	0.59135	19.007
1.10329	1.86597	0.59126	19.002

Mittel 19.005

Die Übereinstimmung ist eine ausgezeichnete. Eine gute Stütze findet das Ergebnis dieser Arbeit in der von Moles und Batuecas²⁾ auf physiko-chemischem Wege durch Bestimmung der Normaldichte des Methylfluorids ausgeführten Untersuchung, die zu dem Endwerte $F = 19.002 \pm 0.004$ führt. Diese Übereinstimmung der Resultate, die nach zwei von einander völlig unabhängigen Methoden erzielt wurde, rechtfertigt es, statt der alten Zahl 19.0 für Fluor das Atomgewicht 19.00 in die Tabelle aufzunehmen.

¹⁾ Carnegie Instit. Publ. 267 [1918].

²⁾ siehe S. XXIV unter »physiko-chemischen Methoden«.

Jod.

Guichard¹⁾ führte eine Atomgewichtsbestimmung des Jods durch thermische Zersetzung des Jodpentoxyds aus, wobei Jod und Sauerstoff gewogen wurden.

In sehr eingehender Untersuchung unterwirft er alle Operationen und alle zu verwendenden Materialien einem genauen Studium. Er findet, daß Jena-Glasröhren bei hoher Temperatur im Vakuum kaum merkliche Mengen Gas abgeben, weshalb die Versuche zur Bestimmung des Atomgewichtes des Jods in Jena-glas ausgeführt werden konnten. Porzellanröhren verhalten sich sehr verschieden, undurchsichtiges Quarzglas gibt während langer Zeit im Vakuum beträchtliche Mengen von Gasen ab, kann also nicht verwendet werden, wenn es sich um genaue Messungen handelt.

Von festen Körpern können einige leicht von Gasen befreit werden, so J, P, Sn, Mg, Cd und Pb, während bei K und Zn die Entgasung sehr langsam erfolgt. Eine besonders genaue Untersuchung des Kupfers zeigt, daß die Menge der bei hoher Temperatur im Vakuum abgegebenen resp. noch zurückgehaltenen Gase abhängt von der Oberfläche und der Behandlung des Metalls. Am besten geeignet für die Zwecke der vorliegenden Untersuchung erwies sich ein Kupferdraht von 0.1 mm Durchmesser. Wenn dieser Draht in einer Serie von Versuchen mehrerermaß abwechselnd oxydiert und wieder mit Wasserstoff reduziert wird, erreicht man vollständige Entgasung, so daß bei der Oxydation des Kupfers keine Gasentwicklung mehr erfolgt.

Es zeigte sich, daß die Quecksilberdämpfe in den evakuierten Apparat diffundieren und das Jodpentoxyd angreifen. Um sie zu absorbieren, schaltet man zwischen Hg-Pumpe und den Reaktionsapparat ein Schutzrohr mit J_2O_5 ein und überdies ein U-Rohr, das genügend stark gekühlt wird. Hähne an dem evakuiert zu wägenden Apparat ersetzt man durch zugeschmolzene Capillaren, die durch Zerbrechen in Kautschukschläuchen geöffnet werden. Blindversuche ließen erwarten, daß diese Operation ohne Glasverlust ausgeführt werden könne.

Zur Darstellung von J_2O_5 benutzt Guichard die Oxydation von Jod mit Salpetersäure, nachdem Versuche betreffend die direkte Vereinigung von Jod mit Sauerstoff fehlgeschlagen waren. In Quarzgefäßen und bei sorgfältiger Vermeidung von Staub erhält man ein sehr reines Produkt. Verfasser studiert die Okklusion

¹⁾ A. ch. [9] 6, 279 [1916]; 7, 5 [1917].

von N und H₂O durch das Pentoxyd, die Einwirkung höherer Temperatur auf dasselbe und die Geschwindigkeit der Zersetzung. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß das Anhydrid sehr lange (bis zu 100 Stdn.) auf 250° erhitzt werden kann, ohne merklich zersetzt zu werden.

Zur Reindarstellung des Jods wurde KJ mit CuSO₄ gefällt, der aus J₂ und Cu₂J₃ bestehende Niederschlag zweimal mit Wasserdampf, dann mit KJ und noch ein viertes Mal wieder mit Wasser destilliert. Das Jod wurde auf Porzellanfiltern abtropfen gelassen und unter einer Glocke aufbewahrt. Zur Darstellung des Pentoxyds wurde das Jod in einen Quarzkolben gebracht und darauf Salpetersäure destilliert. Die Destillation wurde unter jedesmaligem neuen Zusatz von Jod mehrerermaß wiederholt und das Reaktionsprodukt auf 200° erhitzt. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Abdampfen und Erhitzen des Rückstandes auf 330° wurde das Pentoxyd von N befreit. Dabei findet partielle Zersetzung statt, wodurch dem Produkt etwas Jod beigemischt wird, das aber durch erneute Auflösung und Abdampfen bei 200° leicht ausgetrieben werden kann. Das so erhaltene Pentoxyd war weiß und enthielt keine Spur von Stickstoff oder Jod. Spuren von Wasser wurden später entfernt.

Das Pentoxyd wurde in ein kleines Quarzrohr gefüllt und dieses in den Zersetzungsapparat eingeschoben. Durch 12 Stdn. währende Erhitzung im Hochvakuum auf 220—240° wurde eine vollständige Entwässerung erzielt. Nach dem Abkühlen wurde der Apparat gewogen. Zur Zersetzung wurde im Vakuum rasch auf 350°, in 5 Stdn. auf 400° und schließlich auf 450° erhitzt. Das freie Jod wurde in einer mit Kohleinsäure-Schnee gekühlten Vorlage der gewogenen Glasapparatur kondensiert und der entwickelte Sauerstoff von auf 600° erhitztem Kupferdraht, der in ein U-Rohr gefüllt war, absorbiert.

Der Zersetzungsapparat wurde mit dem Jod gewogen, dann dieses durch Erhitzen vertrieben und der leere Apparat nochmals gewogen. Durch Wägung des Kupferrohrs vor und nach dem Versuche wurde das Gewicht des entwickelten Sauerstoffs ermittelt. Alle Wägungen wurden mit Gegengewichten aus gleichem Material ausgeführt.

Fünf endgültige Analysen einer ununterbrochenen Serie gaben die folgenden Resultate:

J_2O_5 zersetzt P_1	Jod frei gemacht P_2	Sauerstoff d. Cu gebund. P_3	$P_2 + P_3$	$P_1 - (P_2 + P_3)$
5.18051	8.93910	1.24183	5.18093	- 0.00042
7.80826	5.93688	1.87188	7.80826	0.00000
9.33281	7.09689	2.28687	9.33326	- 0.00045
6.23324	4.73922	1.49383	6.23255	+ 0.00069
7.08076	5.38441	1.69714	7.08155	- 0.00079

Diese Resultate, in dreifacher Weise kombiniert, geben 15 Werte für das Atomgewicht des Jods.

126.88	126.92	126.87
126.90	126.90	126.90
126.935	126.96	126.93
126.94	126.885	126.96
126.905	126.96	126.89
Mittel 126.912	126.925	126.91

Als Gesamtmittel aller Werte ergibt sich das Atomgewicht des Jods für $O = 16.000$ zu $J = 126.915$, also eine Bestätigung des Wertes der internationalen Tabelle 126.92.