

**174. O. Hönigschmid, L. Birckenbach und M. Steinheil:
Revision des Atomgewichtes des Quecksilbers.**

[Aus d. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. März 1923.)

Mit der vorliegenden Untersuchung verfolgen wir den Zweck, eine zuverlässige und genaue Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes des Quecksilbers auszuarbeiten, die es gestatten sollte, geringe Unterschiede in den Atomgewichten von Hg-Fractionen mit verschiedenem Mischungsverhältnis seiner Isotopen festzustellen.

Bei kritischer Betrachtung der bisher von anderen Forschern für die Bestimmung des Atomgewichtes des Quecksilbers angewandten Methoden kommt man zu dem Schluß, daß der Analyse der Halogenverbindungen durch Fällung mit Silber unbedingt der Vorzug zu geben sei. Man hatte ja verschiedentlich versucht, direkt das Verhältnis Hg:O durch Reduktion des Oxyds festzustellen; doch hat man dabei immer pulverförmiges Oxyd und metallisches Quecksilber zu wägen, beides Operationen, deren zuverlässige Durchführung die größten Schwierigkeiten bereitet. Auch die elektrolytische Abscheidung des Quecksilbers aus seinen Halogeniden und Cyaniden erscheint für den von uns gewollten Zweck wenig geeignet, da, wie die neuen Untersuchungen Baxters¹⁾ und seiner Schüler über die elektrolytische Metallabscheidung für Atomgewichtszwecke zeigen, eine vollkommen quantitative Abscheidung nicht möglich ist, sondern stets trotz öfterer Wiederholung der Elektrolyse kleine Mengen des Metalls in Lösung bleiben, deren Bestimmung immer einen Unsicherheitsfaktor dieser Methode bedeutet.

Die Analyse der Quecksilberhalogenide mit Silber sollte auch hier, wie in vielen anderen Fällen, zu dem gewollten Ziele führen. Das derzeit allgemein gültige Atomgewicht des Quecksilbers 200,6 wurde von Easley²⁾ nach dieser Methode und zwar durch Ermittlung der Verhältnisse $\text{Hg Cl}_2 : 2 \text{ Ag Cl}$ und $\text{Hg Br}_2 : 2 \text{ Ag Br}$ bestimmt; seine Untersuchungen haben jedenfalls dargetan, daß der von ihm eingeschlagene Weg der richtige ist, wenn auch seine Arbeitsweise noch in wesentlichen Punkten verbesserungsbedürftig erscheint. Die experimentelle Schwierigkeit bei der Analyse der Mercurihalogenverbindungen ist darin zu suchen, daß es infolge der geringen elektrolytischen Dissoziation derselben unmöglich ist, Halogen-Ion in Gegenwart von Mercuri-Ion quantitativ mit Silber zu fällen. Genaue Untersuchungen des chemischen Gleichgewichtes zwischen Mercurinitrat und Halogensilber haben ergeben, daß unter allen Versuchsbedingungen beträchtliche Mengen von Halogen-Ion in Form diverser Komplexe in Lösung bleiben. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, vor der Fällung mit Silber die Lösung von Quecksilber zu befreien, was durch Ausfällung desselben in irgend einer Form zu erzielen ist.

Hierzu erscheint besonders eine Abscheidung des Quecksilbers in metallischer Form geeignet, zumal die Reduktion des Mercurihalogenids zu Metall in verschiedener Weise unschwer bewirkt werden kann. Easley benutzte als Reduktionsmittel Hydroperoxyd oder Hydrazin in alkalischer Lösung. Er hatte dabei mit einigen Schwierigkeiten zu kämpfen, deren restlose Überwindung ihm nicht gelang. Zunächst war sein Ätzkali niemals halogenfrei und ebensowenig sein Hydrazin, resp. Hydroperoxyd, so daß er genötigt war, entsprechende Korrekturen anzubringen. Weiterhin ergab sich eine Schwierigkeit dadurch, daß bei seiner Arbeitsweise das metallische Quecksilber zum Teil in sehr fein verteilter Form abgeschieden wurde, und er nun oft genötigt war, durch mehrmalige Filtration das Metall von der Lösung zu trennen. Daß dabei Verluste nur schwer zu vermeiden sind, liegt auf der Hand. Schließlich wählte er zur Bestimmung des gesuchten Atomgewichtes das im vorliegenden Fall

¹⁾ z. B. Baxter und Wilson, Am. Soc. 43, 1230, 1242 [1921].

²⁾ Easley, Am. Soc. 31, 1207 [1909], 32, 1117 [1910]; Easley und Braun, Am. Soc. 34, 137 [1912].

völlig ungeeignete Verhältnis HgCl_2 resp. $\text{HgBr}_2 : 2 \text{AgCl}$ resp. 2AgBr . Es ist von vornherein wenig wahrscheinlich, daß eine quantitative gravimetrische Bestimmung des gefällten Halogensilbers zuverlässige und genaue Werte ergeben wird, da bei der stundenlangen Behandlung mit ätzalkalischer Hydroperoxyd- oder Hydrazin-Lösung in der Wärme das Glasgefäß sicher angegriffen wird und so gelöste Kieselsäure in die Lösung gelangt, die beim nachfolgenden Ansäuern wohl kolloidal in Lösung bleibt, bei der Fällung des Halogensilbers jedoch wenigstens zum Teil koaguliert wird.

Wir schlugen prinzipiell denselben Weg ein wie Easley, vermieden jedoch alle Fehlerquellen seiner Arbeitsweise, indem wir zunächst nur reine, halogenfreie Reagenzien, wie z. B. Hydrazin, verwandten, das Ätzkali durch frischdestilliertes, absolut reines Ammoniak ersetzten, und die Reduktion so leiteten, daß das metallische Quecksilber in Form eines einzigen großen Tropfens erhalten wurde, von dem die vollkommen klare Lösung ohne Filtration mittels eines Hebers abgezogen werden konnte. Ferner bestimmten wir mittels nephelometrischer Titration das Verhältnis von HgCl_2 resp. $\text{HgBr}_2 : 2 \text{Ag}$, das in keiner Weise durch die gelöste Kieselsäure beeinflusst werden kann. Es gelang uns so, die Analysenmethode soweit zu verfeinern, daß bei 20 Analysen die maximale Abweichung der Einzelwerte — von 2 Ausnahmefällen abgesehen — nur eine Einheit der 2. Dezimale des Atomgewichtes betrug, während in Easleys Bestimmungen die Einzelwerte zwischen den Grenzen 200.59 und 200.68 schwankten, also die maximale Divergenz der Einzelwerte 9 Einheiten der 2. Dezimale ausmachte.

Ausgangsmaterial.

Wir gingen von metallischem Quecksilber aus, das wir einer sorgfältigen Reinigung unterwarfen. Es wurde zunächst auf der Schüttelmaschine mit angesauerter Mercuronitrat-Lösung intensiv geschüttelt, dann wiederholt in dem von L. Meyer und Karsten angegebenen Apparat durch eine 1 m lange Säule von 5-proz. Salpetersäure in feinsten Verteilung geschickt und schließlich 3-mal im Vakuum destilliert, wobei jedesmal nur die Mittelfraktion verwendet wurde. So gereinigtes Quecksilber ist absolut frei von fremden Metallen und liefert ein vollkommen farbloses Chlorid oder Bromid, während sich geringste Verunreinigungen durch gefärbte Metallhalogenide an einer Verfärbung erkennen lassen und zwar auch dann noch, wenn sich die Verunreinigung, z. B. durch Eisen, analytisch überhaupt nicht mehr nachweisen läßt und auch so gering ist, daß sie das Atomgewicht des Quecksilbers nicht mehr beeinflusst.

Reagenzien.

Wasser: Das zu den Analysen verwendete Wasser war 3-mal destilliert, und zwar zunächst im großen Destillationsapparat des Laboratoriums, dann aus Glaskolben mit eingeschnürtem Hals, 1-mal mit alkalischem Permanganat und schließlich mit Bisulfat unter Verwendung eines Zinnkühlers. Aufbewahrt wurde es in gedämpften Jenaer Kolben.

Salpetersäure: Die Mercksche Salpetersäure »pro anal.« wurde mittels eines Quarkühlers fraktioniert und nur diejenige Fraktion des Destillats verwendet, die sich im Nephelometer frei von Halogen erwies.

Ammoniak: Konz. Ammoniak wurde in Jena-Schnürkolben mit aufsitzendem Platinkühler erhitzt und die Dämpfe in reinstem Wasser in einer mit Eis gekühlten Platinvorlage aufgefangen.

Silber: Das benutzte Silber war nach den besten Methoden der Harvard-Schule, wie schon öfter³⁾ beschrieben, dargestellt, und zwar sowohl aus durch Krystallisation mit Salpetersäure gereinigtem Niträt durch Reduktion mit Ammoniumformiat, als auch aus gereinigtem Chlorid durch Reduktion mit Formaldehyd in alkalischer Lösung. Beide Proben wurden noch durch elektrolytische Abscheidung aus salpetersaurer Lösung gereinigt, im Wasserstoff-Strom auf Schiffchen aus reinstem Kalk zu Reguli verschiedener Größe geschmolzen, diese geätzt, gewaschen und getrocknet.

Chlor: Das zur Darstellung des Quecksilberchlorids verwendete Chlor verdankten wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigs-hafen, die es uns in Stahlzylindern verflüssigt zur Verfügung gestellt hat. Es war durch fraktionierte Destillation gereinigt und vollkommen frei von Sauerstoff und den anderen Halogenen.

Brom: Das benötigte Brom reinigten wir selbst nach dem öfter beschriebenen Verfahren⁴⁾, ausgehend von dem reinen Brom »Kahlbaum« durch Destillation aus seiner Lösung in reinstem selbst bereitetem Calciumbromid, Umwandlung in Kaliumbromid durch Einwirkung auf Kaliumoxalat, Zersetzung des Bromids mit Bichromat und Schwefelsäure und schließlich nochmalige Destillation des elementaren Broms aus seiner Lösung in reinstem, selbstbereitetem Kaliumbromid.

Hydrazin: Reinstes Hydrazin wurde uns in liebenswürdigster Weise von Hrn. Prof. Dr. F. Raschig zur Verfügung gestellt. Wir destillierten es nochmals mittels eines Platinkühlers und fanden es bei nephelometrischer Untersuchung vollkommen halogenfrei.

Wasserstoffsuperoxyd: Das reinste Perhydrol (Merck) mit reinstem Wasser zu 3.34-proz. Lösung verdünnt, war vollkommen halogenfrei.

Stickstoff: Der zur Sublimation nötige Stickstoff wurde einer Stahlflasche entnommen. Er enthielt noch etwa 5% Sauerstoff und wurde deshalb über 2 je 25 cm lange Kupfernetz-Spiralen bei 400° geleitet.

Wage und Gewichte.

Wir benutzten eine Rueprecht-Wage mit einer Empfindlichkeit bis zu $\frac{1}{100}$ mg und einen Bergkrystall- resp. Platin-Gewichtssatz der nach der Methode von Richards geeicht war. Alle Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt, die in Material, Form und Gewicht den zu wägenden Originalapparaten vollkommen entsprachen. Zur Reduktion der Gewichte auf den luftleeren Raum dienten die folgenden Vakuum-Korrekturen:

	Spez. Gew.	Vak.-Korr. f. 1 g
Quarzgewichte . . .	2.65	—
Hg Cl ₂	5.41	—0.23 mg
Hg Br ₂	5.74	—0.24 »
Ag Cl	5.5	—0.24 »
Ag Br	6.47	—0.268 »
Ag	10.49	—0.338 »

Darstellung der Analysensubstanz.

Wir analysierten sowohl das Mercurichlorid wie auch das -Bromid. Zur Darstellung derselben diente der von dem einen von uns konstruierte

³⁾ z. B. Hönigschmid und Birckenbach, B. 54, 1873 [1921].

⁴⁾ z. B. Hönigschmid und Birkenbach, l. c.

und schon öfters beschriebene Quarzapparat⁵⁾). Dieser ermöglichte es, die Mercurihalogenide durch Erhitzen von Quecksilber in einem Strom des betreffenden Halogens darzustellen, sie ein zweites Mal in ein gewogenes Quarzröhrchen zu sublimieren, darin zu schmelzen und letzteres schließlich in sein Wägegias in einem vollkommen trocknen Luftstrom einzuschließen, ohne sie in Berührung mit der Außenluft zu bringen. Mittels eines umfangreichen Trockenapparates wurde die Luft durch geschmolzenes Ätzkali und im Sauerstoff-Strom sublimiertes Phosphorpentoxyd, der Stickstoff in Glastürmen mit konz. Schwefelsäure und durch Phosphorpentoxyd, das Chlor durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd und das Brom, von einem Stickstoff-Strom mitgeführt, durch Phosphorpentoxyd getrocknet.

Im Anfang der Untersuchung wurde das Halogenid für jede einzelne Analyse separat aus metallischem Quecksilber dargestellt. Die Einwirkung des Chlors geht bei etwa 300° unter grüner Feuererscheinung rasch vor sich, und das Sublimat sammelt sich an der gewollten und mit Wasser von außen gekühlten Stelle des Quarzapparates. Die glatte Durchführung dieser Operation erfordert einige Übung, wenn ein Zurückdiffundieren der Chlor-Dämpfe infolge eines zu langsamen Gasstroms resp. ein großer Materialverlust im gegenteiligen Fall vermieden werden soll. Wir fanden es deshalb im weiteren Verlauf der Untersuchung bequemer, zunächst in einem weiten Quarzrohr aus Quecksilber einen großen Vorrat von dem Mercurihalogenid darzustellen und für die Einzelbestimmungen entsprechende Mengen hiervon ein zweites Mal zu sublimieren. Dies läßt sich ohne größere Verluste und unter Vermeidung eines Rückdiffundierens bei entsprechender Erfahrung und Übung durchführen. Das Sublimat wurde immer in reinem Stickstoff geschmolzen, und zwar so rasch, daß keinerlei Dissoziation eintreten konnte. Etwaige Bildung von Kalomel mußte sich bei nachfolgender Behandlung mit Ammoniak durch Schwärzung zu erkennen geben, die aber bei den definitiven Analysen niemals zu beobachten war.

In dieser Weise konnte ein absolut farbloses, durchsichtiges Mercurichlorid oder -Bromid dargestellt und in seinem Wägegias zu sicherer Wägung gebracht werden.

Auflösung und Reduktion.

Das gewogene Mercurihalogenid sollte nun in Wasser gelöst und zur Abscheidung von metallischem Quecksilber reduziert werden. Wir stellten diesbezüglich verschiedene Versuche an, indem wir mehrere Verfahren ausprobierten, kamen aber zu dem Schluß, daß der auch schon von Easley begangene Weg der Reduktion mit Hydrazin in ätzalkalischer Lösung der sicherste und bequemste ist. Easley, der mit Hydrazin oder Hydroperoxyd und Natronlauge arbeitete, hatte aber mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß das abgeschiedene Quecksilber zum Teil in feinsten Verteilung in der Lösung schweben blieb und nur durch öfters wiederholte Filtration vollständig klare Lösungen zu erhalten waren.

Wir fanden durch Vorversuche, daß dem Hydrazin unbedingt der Vorzug vor dem Hydroperoxyd zu geben ist, und daß mit Vorteil das von Easley angewandte Natriumhydroxyd durch Ammoniak ersetzt wird.

Unsere Arbeitsweise gestaltete sich demnach folgendermaßen: Zur Auflösung und Reduktion diente ein Rundkolben aus Jenaglas von 1 l Inhalt, in dessen Hals ein

⁵⁾ Hönigschmidt und Birkenbach, l. c.

auch unten geschlossener Stopfen eingeschliffen war, durch welchen ein mit Glashahn versehener Tropftrichter durchgeführt war. Unterhalb des Hahnes war an das Trichterrohr ein Sicherheitsrohr mit 2 Kugeln angeschmolzen, durch welches die aus dem Kolben entweichenden Gase passieren mußten. Dieses Kugelrohr war überdies mit kleinen massiven Glasperlen gefüllt.

Das gewogene Quarzröhrchen wurde mittels eines Platindrahtes aus seinem Wägegias herausgehoben und in den Reduktionskolben gebracht, das Wägegias nachgespült und das Präparat mit ca. 100 ccm Wasser überschichtet. Nunmehr wurde der Kolben verschlossen, das Sicherheitsrohr mit Wasser gefüllt und durch den Tropftrichter wenig mehr als die berechnete Menge Ammoniak zufließen gelassen. Das Mercurihalogenid verwandelte sich wenigstens oberflächlich rasch in Präzipitat, und nun erst wurde die verdünnte Hydrazin-Lösung in ganz geringem Überschuß zugefügt. Die Reduktion setzt sofort ziemlich lebhaft unter Stickstoff-Entwicklung ein, um aber in der Kälte bald träge zu werden. Hatte die Stickstoff-Entwicklung nachgelassen, so setzte man den Kolben auf das Wasserbad, woselbst er unter öfterem Schütteln so lange verblieb, bis die Reduktion vollendet war und das metallische Quecksilber sich zu einem einzigen großen Tropfen vereinigt hatte. Nach 2-tägigem Erhitzen war dies gewöhnlich erreicht.

Eine Frage, die bei dieser wichtigen Operation, von deren Gelingen ja die Brauchbarkeit der von uns gewählten Bestimmungsmethode abhängt, besondere Beachtung verdiente, betraf die Menge des angewandten Hydrazins. Ein Überschuß desselben war selbstverständlich nötig, wenn man die Sicherheit für vollkommene Reduktion haben wollte. Je größer dieser Überschuß war, desto rascher ging die Reduktion und damit die Vereinigung des Quecksilbertropfens vor sich. Es fragte sich nun, ob das überschüssige Hydrazin die nachfolgende Titration mit Silbernitrat nicht stören würde. Baxter⁶⁾, der bei seiner Revision des Verhältnisses von J:Ag sein gewogenes Jodpentoxyd mit beträchtlichem Überschuß von Hydrazin reduzierte, ist der Meinung, daß dasselbe unschädlich sei. Wir beobachteten nun bei Vorversuchen, zu welchen ein größerer Überschuß an Hydrazin verwendet wurde, daß bei der Filtration des aus salpetersaurer Lösung gefällten Silberhalogenids, obgleich dieses keine Spur von Reduktion zeigte, der Platin-Neubauer-Tiegel an der Unterseite des Siebbodens versilbert erschien. Es war zweifellos bei der Filtration der überschüssiges Silber und Hydrazin enthaltenden Lösung, trotz der Gegenwart von Salpetersäure, durch Kontaktwirkung des Platinmohrs eine Reduktion des Silbernitrats erfolgt. Wir verfolgten diese Reaktion quantitativ, um die Größe des möglicherweise so entstehenden Fehlers festzustellen.

Zu diesem Zweck versetzten wir eine Silbernitrat-Lösung, die etwa 0.3 g Silber in 1000 ccm enthält, mit Salpetersäure und wechselnden geringen Mengen unserer Hydrazin-Lösung von 2 g in 1000 ccm. Eine solche Lösung bleibt beliebig lange vollkommen klar, ohne daß die geringste Reduktion zu beobachten wäre; filtriert man sie aber langsam durch einen gewogenen Platin-Gooch-Tiegel, so zeigt derselbe nach gutem Auswaschen und Trocknen stets eine Gewichtszunahme. In der folgenden kleinen Tabelle sind die Resultate einiger solcher Blindversuche zusammengestellt:

Menge Hydrazin	Menge Salpetersäure	Gewichtszunahme des Tiegels
3 ccm	25 ccm	0.00520 g
3 »	10 »	0.00170 »
3 »	50 »	0.00035 »
3 »	20 »	0.00220 »
2 »	10	0.00035 »

⁶⁾ Baxter und Tilley, Am. Soc. 31, 201 [1909].

Nur bei Abscheidung größerer Mengen Silbers war die Versilberung des Platintiegels makroskopisch zu erkennen. Doch konnten wir auch in jenen Fällen, wo es sich um eine Gewichtszunahme von nur wenigen Zehntelmilligrammen handelte, leicht nachweisen, daß dieselbe durch metallisches Silber bedingt war, indem wir den Tiegel mit Salpetersäure behandelten und diese Lösung nach Zusatz von Halogen-Ion im Nephelometer prüften.

Diese Versuche zeigten uns, daß hochverdünnte Lösungen von Hydrazin Silbernitrat in Gegenwart von Salpetersäure unter gewöhnlichen Bedingungen nicht reduzieren, unter katalytischer Wirkung von Platinmohr jedoch eine Reduktion leicht eintritt. Dieser Erscheinung scheint bisher nicht genügend Beachtung geschenkt worden zu sein.

Jedenfalls empfiehlt es sich unter allen Umständen, den Überschuß an Hydrazin so klein als möglich zu halten, oder noch besser ihn durch Oxydation mittels Hydroperoxyds zu zerstören. Dies taten wir auch jedesmal, sobald die Reduktion vollendet und das abgeschiedene Quecksilber zu einem Tropfen vereinigt war. Es wurde zunächst das Quarzröhrchen mittels eines Platindrahtes herausgehoben und abgespült, dann der eingeschliffrne Aufsatz wieder in den Kolben eingefügt, durch den Tropftrichter etwas mehr als die zur Zerstörung des überschüssigen Hydrazins notwendige Menge 3-proz. Hydroperoxyd-Lösung zufließen gelassen und noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei wird auch das Hydroperoxyd zersetzt, denn die Lösung entfärbt nachher nicht mehr eine verd. Permanganat-Lösung. Die über dem Quecksilber stehende Ammoniumchlorid-Lösung war vollkommen klar und konnte mittels eines geeignet gebogenen Hebers gefahrlos und vollkommen quantitativ in den Fällungskolben — einen 3-l-Erlenmeyer-Kolben mit eingeschlifffenem Stopfen — übergeführt werden. Der Heber reichte bis auf den Boden des Rundkolbens, war aber unten abgehogen, so daß der Quecksilbertropfen während des Abhebens der Lösung ruhig liegen blieb. In gleicher Weise erfolgte ohne große Schwierigkeit das Nachwaschen des Reduktionskolbens. Das erste Ansaugen des Hebers geschah mittels eines rechtwinklig gebogenen Glasrohrs, dessen unteres Ende U-förmig aufgebogen war und genau auf die Auslauföffnung des Hebers paßte. Die Lösung, deren Volumen nunmehr ca. 1500 ccm betrug, wurde mit Salpetersäure angesäuert und war damit zur Fällung bereit. Da der Zersetzungskolben durch das stundenlange Erhitzen mit der alkalischen Lösung immer angegriffen wurde, und ebenso die Glaskugeln im Sicherheitsrohr nach kurzer Zeit matt erschienen, war es klar, daß Kieselsäure in die Lösung gelangt sein mußte. Es war anzunehmen, daß sie bei der Fällung des Halogensilbers in saurer Lösung koaguliert werde, und daher verzichteten wir auf die Bestimmung des Verhältnisses Mercurihalogenid/Halogensilber und beschränkten uns auf die Ermittlung des durch nephelometrische Titration genau zu fassenden Verhältnisses Mercurihalogenid/Silber.

Fällung und Titration.

Es wurde die zur Fällung des Halogen-Ions in dem gewogenen Mercurihalogenid benötigte Silbermenge berechnet, indem bei den ersten Versuchen das internationale Atomgewicht des Quecksilbers als Basis diente. Das Silber wurde dann genauest ausgewogen, im Erlenmeyer-Kolben mit eingeschlifffenem Kugelrohr in ca. 34-proz. Salpetersäure gelöst und nach der Vertreibung der nitrosen Gase auf ca. 750 ccm verdünnt. Im

Dunkelzimmer erfolgte dann bei gelbem Lichte die Fällung in üblicher Weise vollkommen quantitativ unter sorgfältigem Nachwaschen des Silberkolbens. Zu wiederholten Malen stellten wir durch die Nephelometerprobe fest, daß keine Spur der Silberlösung im Kolben zurückgeblieben war. Unter mehrmaligem intensiven Schütteln blieben die Kolben einige Tage stehen, und zwar wurden sie bei den Chlorid-Analysen tagelang in Eis gekühlt, um die Löslichkeit des Silberchlorids herabzudrücken, da der nephelometrische Vergleich erfahrungsgemäß um so schärfer ist, je geringer die erzeugten Trübungen sind. In üblicher Weise wurde mit Hilfe des Nephelometers der Endpunkt der Titration festgestellt, indem der Überschuß des einen oder andern Ions durch Zusatz gemessener Mengen einer verd. Standardlösung des entgegengesetzten Ions kompensiert wurde. Die hier verwendeten Standardlösungen enthielten 0.1 g Silber resp. die äquivalente Menge Halogen-Ion in 1000 ccm, so daß 1 ccm der Lösung 0.1 mg Silber entsprach.

Die Resultate der ausgeführten Analysenserien sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Ag 107.88		Verhältnis HgCl ₂ : 2 Ag		Cl 35.457
Nr.	HgCl ₂ i. Vak.	Ag i. Vak.	HgCl ₂ :2 Ag	At.-Gew. d. Hg
1	2.13713	1.69819	1.258475	200.61
2	3.85034	3.05962	1.258437	200.61
3	1.68604	1.33978	1.258445	200.61
4	4.51718	3.58910	1.258583	200.64
5	4.45234	3.53761	1.258573	200.64
6	1.75819	1.39716	1.258403	200.60
7	5.21426	4.14336	1.258462	200.61
8	3.26948	2.59801	1.258456	200.61
9	5.56053	4.41849	1.258468	200.61
10	3.40487	2.70561	1.258448	200.61
11	6.63476	5.27207	1.258473	200.61
12	5.88367	4.67531	1.258456	200.61
	48.36879	38.43431	1.258473	Mittel 200.61
Verhältnis		$\frac{42.36879}{38.43431} = 1.258479$, woraus Hg = 200.61.		

$$P = 1:3.93. \quad \Delta = 1.95:10000. \quad \Delta_1 = 0.57:10000. \quad \Delta_2 = 0.17:10000^7).$$

Aus diesen 12 Bestimmungen des Verhältnisses HgCl₂:2 Ag ergibt sich das Atomgewicht Hg = 200.61 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.006 .

Ag = 107.88		Verhältnis HgCl ₂ : 2 Ag		Br = 79.916
Nr.	HgBr ₂ i. Vak.	Ag i. Vak.	HgBr ₂ :2 Ag	At.-Gew. d. Hg
1	3.97757	2.38097	1.670567	200.61
2	5.05162	3.02390	1.670565	200.61
3	3.01322	1.80372	1.670559	200.61
4	4.42861	2.65096	1.670568	200.61
5	5.17631	3.09854	1.670564	200.61
6	3.93433	2.35515	1.670522	200.60
7	3.14061	1.87997	1.670564	200.61
8	6.41435	3.83957	1.670591	200.61
	35.13662	21.03278	1.670563	Mittel 200.61

⁷⁾ P = extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen, Δ = maximale Abweichung der Einzelresultate, Δ_1 = mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen, Δ_2 = mittlerer Fehler des gefundenen Mittelwertes.

$$\text{Verhältnis } \frac{35.13662}{21.03278} = 1.670564, \text{ woraus } \text{Hg} = 200.61.$$

$$P = 1 : 2.128. \quad \Delta = 0.75 : 10000. \quad \Delta_1 = 0.2 : 10000. \quad \Delta_2 = 0.07 : 10000.$$

Diese 8 Analysen ergeben aus dem Verhältnis $\text{HgBr}_2 : 2\text{Ag}$ als Mittelwert für das gesuchte Atomgewicht $\text{Hg} = 200.61 \pm 0.00$.

Die Resultate der beiden unabhängigen Analysenserien von insgesamt 20 Einzelbestimmungen stimmen vollkommen überein, so daß wir uns für berechtigt halten, den ermittelten Wert

$$\text{Hg} = 200.61$$

als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Quecksilbers anzusehen, wenn $\text{Ag} = 107.88$, $\text{Cl} = 35.457$ und $\text{Br} = 79.916$ angenommen werden. Dieser Wert stimmt mit dem derzeit gültigen internationalen Atomgewicht des Quecksilbers vollkommen überein.

Zusammenfassung.

Es wurden Mercurichlorid und -Bromid aus vollkommen reinem Quecksilber in einem Quarzapparat dargestellt, 2-mal sublimiert und geschmolzen. Gewogene Mengen der beiden Halogenide wurden in ammoniakalischer Lösung zwecks Abscheidung des Quecksilbers mit halogenfreiem Hydrazin reduziert, und in der vom Quecksilber getrennten Ammoniumchlorid- resp. -bromid-Lösung wurde durch nephelometrische Titration das Halogen-Ion und damit das Verhältnis HgCl_2 resp. $\text{HgBr}_2 : 2\text{Ag}$ bestimmt. In 12 Analysen verbrauchten 48.36879 g HgCl_2 insgesamt 39.43431 g Ag. Das Verhältnis beträgt demnach 1.258473, woraus sich das Atomgewicht $\text{Hg} = 200.61$ berechnet. Andererseits benötigten 35.13662 g HgBr_2 in 8 Analysen zur Fällung des Brom-Ions 21.03278 g Ag. Aus dem so ermittelten Verhältnis 1.670563 ergibt sich das Atomgewicht 200.61. Der Mittelwert der gesamten 20 sehr gut übereinstimmenden Analysen $\text{Hg} = 200.61$ ist demnach als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Quecksilbers anzusehen.

175. O. Hönigsmid und L. Birckenbach: Zur Kenntnis der Atomgewichte der Quecksilber-Isotopen.

[Aus d. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 27. März 1923.)

Nachdem Aston¹⁾ mit Hilfe der Massen-Spektroskopie die komplexe Natur des Quecksilbers erwiesen hatte, versuchten Brönsted und Hevesy²⁾ die Trennung der Isotopen dieses Elements nach mehreren prinzipiell verschiedenen Methoden. Die besten Erfolge erzielten sie durch sogenannte ideale Destillation im hohen Vakuum bei niedriger Temperatur. Der Fortgang der Trennung ließ sich am bequemsten durch Bestimmung des spez. Gew. der Hg-Fractionen feststellen, die hier leicht mit großer Genauigkeit ausführbar ist. Die Dichten der extremen Fractionen waren 1.00023 resp. 0.99974, wenn die Dichte des gewöhnlichen Quecksilbers gleich 1.00000 gesetzt wird. Dieser Dichtenunterschied des schwersten und leichtesten Quecksilbers, der ca. 0.49% beträgt, entspricht einer Änderung von 0.1 Einheiten im Atomgewicht der beiden Fractionen. Die Ver-

¹⁾ Aston, Phil. Mag. May [1920].

²⁾ Brönsted und Hevesy, Ph. Ch. 99, 189 [1921].