

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Atomgewichte für 1928. Der 8. Bericht der Deutschen Atomgewichtskommission¹⁾ bringt als praktisch wesentlichste Änderung die neue Festsetzung des Atomgewichts des Titans mit **47,90** anstatt bisher 48,10. Ausserdem sind noch folgende Änderungen vorgenommen: Argon **39,94** statt 39,88, Yttrium **88,9₃** statt bisher 89,0, Kalium **39,10₄** statt bisher 39,10.

Weiter ist für eine ganze Reihe von Atomgewichten, die auf den Silberwert zurückgehen, noch die zweite Dezimale als Subindex angegeben. Die sich so ergebende Tabelle der praktischen Atomgewichte für 1928 ist auf Seite 297 mitgeteilt.

Die Besprechung der in der Berichtsperiode erschienenen Arbeiten beschäftigt sich zunächst eingehend mit der Untersuchung von E. Moles²⁾ über die Genauigkeitsgrenzen der physiko-chemischen Atomgewichtsbestimmungen. Als Ergebnis dieser Arbeit ist festzustellen, dass das Litergewicht des Sauerstoffs mit $1,42892 \pm 0,00002$ nunmehr mit ausserordentlich grosser Genauigkeit bekannt ist. Die Schwierigkeiten, reinen Sauerstoff zu erhalten, ergeben sich aus einer Arbeit von A. Stock und G. Ritter³⁾, die mit Hilfe einer neu konstruierten Präzisionsschwebewaage wesentliche Unterschiede in der Dichte von Sauerstoff verschiedener Herstellung nachweisen konnten.

Für den Stickstoff liegen zwei neue Untersuchungen von E. Moles und J. M. Clavera⁴⁾ und von G. P. Baxter und H. W. Starkweather⁵⁾ vor, die im Mittel zum Atomgewicht **14,0082** führen.

Von den weiterhin besprochenen Einzeluntersuchungen sei die Arbeit von Moles über das Atomgewicht des Argons erwähnt, die zu der oben mitgeteilten Änderung des Wertes, also zu der in die Tabelle eingesetzten Zahl geführt hat.

Bei den nach chemischen Verfahren bestimmten Atomgewichten sind besonders die neuen von O. Hönigschmid und seinen Mitarbeitern ausgeführten Arbeiten über Silber, Chlor und Kalium von Interesse. O. Hönigschmid, E. Zintl und P. Thilo⁶⁾ bestimmten das Verhältnis Ag zu AgNO₃ auf analytischem Wege. Reinstes geschmolzenes Silbernitrat wurde gewogen, im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert und dieses wieder gewogen. Alle Wägungen wurden in evakuierten Wägegläsern vorgenommen. Das Schmelzen und die Reduktion des Silbernitrats durch elektrolytisch erzeugten Wasserstoff wurde in einem

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **61**, 1 (1928). — ²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **167**, 40 (1927). — ³⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **119**, 333 (1926). — ⁴⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **167**, 49 (1927). — ⁵⁾ Proc. Nat. Acad. Washington **12**, 703 (1926). — ⁶⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **163**, 65 (1927).

1928.

Praktische Atomgewichte.

Ag	Silber	107,88 ₀	Mn	Mangan	54,93
Al	Aluminium	26,97	Mo	Molybdän	96,0
Ar	Argon	39,94	N	Stickstoff	14,008
As	Arsen	74,96	Na	Natrium	22,997
Au	Gold	197,2	Nb	Niobium	93,5
B	Bor	10,82	Nd	Neodym	144,27
Ba	Barium	137,37	Ne	Neon	20,2
Be	Beryllium	9,02	Ni	Nickel	58,68
Bi	Wismut	209,0 ₀	O	Sauerstoff	16,000
Br	Brom	79,91 ₆	Os	Osmium	190,9
C	Kohlenstoff	12,00	P	Phosphor	31,04
Ca	Calcium	40,07	Pb	Blei	207,2 ₀
Cd	Cadmium	112,4 ₀	Pd	Palladium	106,7
Ce	Cerium	140,2	Pr	Praseodym	140,9 ₂
Cl	Chlor	35,45 ₇	Pt	Platin	195,2
Co	Kobalt	58,97	Ra	Radium	225,9 ₇
Cp	Cassiopeium	175,0	Rb	Rubidium	85,4 ₅
Cr	Chrom	52,01	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,8 ₁	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	121,7 ₆
Em	Emanation	222	Sc	Scandium	45,10
Er	Erbium	167,7	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152,0	Si	Silicium	28,06
F	Fluor	19,00	Sm	Samarium	150,4
Fe	Eisen	55,84	Sn	Zinn	118,7 ₀
Ga	Gallium	69,72	Sr	Strontium	87,6 ₃
Gd	Gadolinium	157,3	Ta	Tantal	181,5
Ge	Germanium	72,60	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,008	Te	Tellur	127,5
He	Helium	4,00	Th	Thorium	232,1 ₂
Hf	Hafnium	178,6	Ti	Titan	47,90
Hg	Quecksilber	200,6 ₁	Tl	Thallium	204,3 ₉
Ho	Holmium	163,5	Tu	Thulium	169,4
In	Indium	114,8	U	Uran	238,1 ₈
Ir	Iridium	193,1	V	Vanadium	51,0
J	Jod	126,92	W	Wolfram	184,0
K	Kalium	39,10 ₄	X	Xenon	130,2
Kr	Krypton	82,9	Y	Yttrium	88,9 ₃
La	Lanthan	138,9 ₀	Yb	Ytterbium	173,5
Li	Lithium	6,94	Zn	Zink	65,38
Mg	Magnesium	24,32	Zr	Zirkonium	91,2 ₅

rotierenden Apparat vorgenommen, so dass die Schmelze während des Erstarrens gleichmäßig an der Innenwand des als Reduktionsgefäß dienenden Quarzröhrchens verteilt werden konnte, wodurch ein Zerspringen der Röhrchen beim Erstarren der Schmelze vermieden wurde. Das reduzierte Silber konnte ohne Gewichtsänderung im Wasserstoff bis auf 800° erhitzt werden. Das geschmolzene Nitrat wie das metallische Silber liessen sich leicht auf konstantes Gewicht bringen. Prüfungen auf Nitrit und Ammoniumsalz verliefen völlig negativ. Aus der Gesamtzahl der ausgeführten 14 Analysen ergibt sich für das Atomgewicht des Silbers, bezogen auf N = 14,008, der Wert 107,879, womit der derzeitig geltende Atomgewichtswert des Silbers im Gegensatz zu dem von Th. W. Richards auf Grund seiner Arbeit mit H. H. Willard für wahrscheinlicher angesehenen Wert von 107,872 erneut gestützt ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Untersuchung von Richards und O. Forbes.

Zur Neubestimmung des Atomgewichts des Chlors wurde von O. Hönigschmid und S. Bedr Chan¹⁾ eine vollkommene Synthese von Chlorsilber ausgeführt, die zum Wert 35,457 für Chlor, bezogen auf Ag = 107,880 führte. Eine weitere Untersuchung von O. Hönigschmid und L. Birckenbach²⁾, die in der Weise ausgeführt wurde, dass eine gewogene und in Salpetersäure gelöste Silbermenge mit überschüssiger Salzsäure gefällt und das gebildete Chlorsilber gewogen wurde, führte zu genau demselben Wert. Als Salzsäure wurde reinste und von den beiden Forschern noch weiter gereinigte Säure des Handels, aus Chlornatrium durch Zusatz von Schwefelsäure selbst gewonnene Salzsäure, sowie durch thermische Zersetzung der Anfangs- und Endfraktion von weitgehend fraktioniertem Tetrachlorkohlenstoff hergestellte Salzsäure verwendet. Die Fraktionierung des Tetrachlorkohlenstoffs hatte H. Grimm zur Trennung der Chlorisotopen ausgeführt. Die Tatsache, dass sich bei Verwendung der Anfangs- und Endfraktion durch O. Hönigschmid und L. Birckenbach völlig derselbe Wert für das Atomgewicht des Chlors ergab, lässt darauf schliessen, dass auch durch die weitgetriebene fraktionierte Destillation des Tetrachlorkohlenstoffs keine Verschiebung des Isotopen-Verhältnisses im Chlor erzielt wurde.

Zur Bestimmung des Atomgewichts von Kalium ermittelten O. Hönigschmid und J. Goubeau³⁾ das Verhältnis KCl zu Ag zu AgCl. Die Untersuchungen wurden an 5 verschiedenen, überaus reinen Proben von Kaliumchlorid ausgeführt und ergaben im Mittel den Wert $39,104 \pm 0,0014$ für K, der dann auch in die Tabelle aufgenommen wurde, nachdem er inzwischen noch durch eine Untersuchung des Verhältnisses KBr zu Ag von O. Hönigschmid gestützt werden konnte.

Die bereits im letzten Bericht erwähnten Arbeiten über das Atomgewicht des Bors sind von H. V. A. Briscoe, P. L. Robinson und

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **163**, 315 (1927). — ²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **163**, 336 (1927). — ³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **163**, 93 (1927).

H. C. Smith¹⁾ fortgesetzt worden und haben anscheinend zu Differenzen in der zweiten Dezimale für kalifornisches und asiatisches Bor geführt.

Die Neufestsetzung des Wertes für Yttrium geht auf eine Arbeit von O. Hönigschmid und H. Auer v. Welsbach²⁾ zurück. Da ganz besonders reines, von W. Prandtl, hergestelltes Yttrium benutzt werden konnte, ist der neue Wert zuverlässiger als die früheren.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes von Titan analysierte G. P. Baxter gemeinsam mit A. Q. Butler³⁾ verschiedene Fraktionen von Titanetrachlorid. In Bestätigung der bereits im Bericht für das Jahr 1923 erwähnten Arbeit von G. P. Baxter und G. J. Fertig⁴⁾ ist durch diese Versuche nunmehr der niedrigere Wert **47,90** gegenüber früher 48,10 so sichergestellt, dass er in die Tabelle aufgenommen wurde.

Eine Untersuchung von K. Ramakrishnaiyer Krishnaswami⁵⁾ über das Atomgewicht von fünf aus ganz verschiedenen Fundorten stammenden Antimonproben lieferte sehr nahe beieinander liegende Werte, 121,744 bis 121,754, wonach die früher von S. D. Muzaffar⁶⁾ gefundenen weit grösseren Unterschiede für Antimon verschiedener Herkunft (121,444 bis 122,374) recht unwahrscheinlich erscheinen.

Den Schluss des Berichtes bilden Angaben über die Isotopenforschung. Es ist F. W. Aston⁷⁾ neuerdings gelungen, einen Massenspektrographen zu bauen, dessen Auflösungsvermögen fünfmal so stark ist wie das der früheren Apparate, so dass man die Massenbestimmungen auf 1:10000 genau vornehmen kann. Die Untersuchungen mit diesem Instrument haben zu manchen neuen Ergebnissen geführt. Vom Zinn sind jetzt 11 Isotope bekannt, deren Atomgewichtsunterschied bis zu 12 Einheiten beträgt. Beim Quecksilber wurde ein siebentes Isotop Hg₁₉₆ festgestellt, dessen Menge allerdings nur 0,04 % ausmacht. Beim Blei konnte festgestellt werden, dass es im wesentlichen aus den Atomarten 206, 207 und 208 besteht, die im Verhältnis 4:3:7 vorkommen, daneben ist noch etwas Pb₂₀₉ vorhanden und vielleicht auch ganz geringe Mengen der Isotopen 203, 204 und 205.

Weiterhin konnte Aston mit seinem neuen Apparat auch die Abweichungen von der Ganzzahligkeit näher studieren und gewisse Faktoren (Teilungsanteile genannt) aufstellen, die ein Maß für die Stärke der Bindung der Wasserstoffkerne und der dadurch bedingten Energie- und Masseverluste geben. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren kommt man für die Einzelatomgewichte der verschiedenen Isotopen der Ganzzahligkeit recht nahe. Eine Tabelle Atons ist in dem Bericht mit angeführt.

L. Fresenius.

¹⁾ Journ. of Chem. Soc (London) February 1927, S. 282. — ²⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. **165**, 284 (1927). — ³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 3117 (1926). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrift. **63**, 443 (1923). — ⁵⁾ Journ. of Chem. Soc. (London) October 1927, S. 2534. — ⁶⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 2009 (1923). — ⁷⁾ Proc. of the roy. soc. of London, Ser. A **115**, 487 (1927).