

## 247. Josiah P. Cooke: Das Atomgewicht des Antimons.

Vorläufige Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Harvard College.]

(Eingegangen am 10. Mai; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

In meiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand (Proc. XII, 1) begründete ich meine, seitdem vollkommen bestätigte Ansicht, dass das Bromid des Antimons zur Zeit die geeignetste Verbindung zur Bestimmung des Atomgewichts dieses Elements ist. Die Resultate von 15 Analysen von 5 verschiedenen Präparaten des Bromids, welche damals veröffentlicht wurden, ergaben für das Atomgewicht des Antimons als Mittelwerth 120.00, als Grenzwerte aller 15 Analysen 119.4 und 120.4, und derjenigen 6, in welche ich das meiste Vertrauen setzte, 119.6 und 120.3. Das bei diesen Bestimmungen verwendete Antimonbromid war zuerst durch fraktionirte Destillation, dann durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt worden. In dem so gewonnenen Produkt wurde das Brom in der gewöhnlichen Weise gewichtsanalytisch als Bromsilber bestimmt. Obwohl die Resultate so übereinstimmend erschienen, als es unter den ungünstigen Bedingungen möglich ist, wie sie durch die Gegenwart einer grossen Menge Weinsäure in der Lösung des Antimonbromids nothwendig geschaffen werden, so war es doch einleuchtend, dass die Uebereinstimmung weit davon entfernt war, eine für die Bestimmung eines Atomgewichts wünschenswerthe zu sein, und mein grösstes Vertrauen in die Genauigkeit des Mittelwerthes — unabhängig von der bemerkenswerthen Uebereinstimmung mit früheren Resultaten — war in der Thatsache begründet, dass sich die bekannten Fehlerquellen gegenseitig aufhoben. Meine Schlüsse wurden daher mit grosser Vorsicht gezogen und die Hoffnung ausgesprochen, dass ich nach einer noch gründlicheren Behandlung des Gegenstandes im Stande sein würde, das Problem mit einer so vollkommenen Kenntniss der beregten Beziehungen wieder aufzunehmen, dass ich schärfere und zugleich entscheidendere Resultate erreichen könne, als sie damals möglich waren. Unglücklicher Weise hat diese Untersuchung aus unvorhergesehenen Gründen verschoben werden müssen.

In meiner letzten Abhandlung beschrieb ich einen einfachen Apparat, welchen ich zur Sublimation von Antimonjodid construirt hatte, und in einer Anmerkung zu dieser Abhandlung sagte ich, dass ich denselben Apparat zur Gewinnung von Antimonbromid verwendete und dass er vorzügliche Resultate verspreche. Meine in dieser Hinsicht gehegten Erwartungen sind vollkommen erfüllt worden; das

Produkt lässt, was Schönheit und Beständigkeit betrifft, nichts zu wünschen übrig. Die feinen, nadelförmigen Krystalle sind ganz farblos und zeigen den schönsten Seidenglanz. Bei Anwendung der gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln können sie beliebig lange Zeit aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern, und es ist daher leicht, das Gewicht des zu analysirenden Materials bis auf 0.1 mg genau zu bestimmen. Ich habe die Umstände sorgfältig studirt, welche bei der gewöhnlichen gewichtsanalytischen Bestimmung des Broms in einer wässrigen Lösung von Antimonbromid und Weinsäure zu Fehlern führen können. Diese Umstände sollen in einer späteren, ausführlicheren Abhandlung erörtert werden. In dieser vorläufigen Notiz habe ich nur Raum, um meine Ueberzeugung zu constatiren, dass die kleinen Differenzen in den neulich gewonnenen Resultaten nur in der analytischen Methode begründet sind, nicht aber von einer Unbeständigkeit des Materials herühren, und weiter, dass sich diese Fehlerquellen bis zu einem gewissen, sehr hohen Grad controliren lassen. Ueberdies habe ich gefunden, dass die volumetrische Bestimmung des Broms durch Silber von diesen Fehlerquellen kaum berührt wird. Ich habe daher eine Methode der Atomgewichtsbestimmung des Antimons ausgedacht, welche bei allen Vortheilen der früher angewendeten, gewichtsanalytischen Bestimmung frei von ihren Fehlern ist.

Wäre das Atomgewicht des Antimons 122, so würden 1.79 g Silber erforderlich sein, um das Brom von 2 g Bromid zu fällen, während, wenn wir 120 annehmen, 1.8 g Silber nöthig würden. Nun ist es leicht, volumetrisch  $\frac{1}{100}$  von dieser Differenz mit grosser Genauigkeit zu bestimmen. Ich habe daher mit aller Sorgfalt einen Regulus von reinem metallischen Silber hergestellt, welchen ich glühte und zu einem dünnen Band auswalzte. Dann wog ich 2—4 g in der beschriebenen Weise dargestelltes Antimonbromid ab, löste es in wässriger Weinräurelösung, brachte das Ganze in eine Literflasche und füllte diese bis auf etwa 500 ccm auf. Hierauf wog ich sehr genau eine etwas kleinere Quantität Silber ab, als sie sich für die vollständige Fällung des Broms berechnete. Dieses Silber wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockniss verdampft und das Silbersalz in die Flasche gespült, welche das Antimonbromid enthielt. Sobald sich die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit geklärt hatte, wurde die geringe, additionelle Menge normaler Silberlösung, welche zur vollständigen Fällung erforderlich war, aus einer Bürette zugesetzt und mit den üblichen Vorsichtsmassregeln gemessen. Ich benutzte keinen fremden Indicator, da es wichtig war, kein neues, möglicher Weise zerstörendes Element in das Experiment zu bringen und da bei der Titration von Brom mit Silber die normalen und uns geläufigen Erscheinungen, welche das Ende der Reaktion anzeigen,

grosse Schärfe besitzen. Die Einzelheiten einer dieser Bestimmungen waren folgende:

Das Gewicht des verwendeten Antimonbromids betrug 2.5032 g; zur Fällung des Broms aus der Lösung dieses Salzes wären 2.2404 g Silber nöthig gewesen, wenn das Atomgewicht des Antimons 122, dagegen 2.2529, wenn es 120 wäre. Ich wog mit einer Genauigkeit, wie wenn ich ein Gewichtsstück justiren wollte, die kleinere der angegebenen Quantitäten Silber ab, und nachdem ich das reine Metall in reiner Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand in Wasser aufgenommen hatte, gab ich das Ganze in die Literflasche, welche das Antimonbromid in der oben beschriebenen Weise gelöst enthielt. Es wurde dann gefunden, dass 12.4 ccm einer normalen Silberlösung (1 g Silber auf 1 l) nöthig waren, um die Fällung zu vollenden. Man sieht, dass die verbrauchten Gewichtsmengen Antimonbromid und Silber so mit absoluter Genauigkeit bestimmt werden konnten und ich setze das grösste Vertrauen in diese Werthe bis zu 0.1 mg. Ueberdies muss bemerkt werden, dass die volumetrische Methode nur angewendet wurde, um die Differenz zweier Atomgewichtsannahmen zu schätzen und dass, wenn die Methode nur bis auf  $\frac{1}{10}$  von der zu messenden Quantität genau wäre, sie uns das Atomgewicht innerhalb  $\frac{2}{10}$  einer Einheit genau geben würde; während wenn, wie wir annehmen dürfen, die Methode bis auf 1 pCt. genau war, das Atomgewicht innerhalb  $\frac{1}{100}$  einer Einheit bestimmt wurde.

Nach der eben beschriebenen Methode wurden die folgenden Resultate erhalten; die Buchstaben a und b bezeichnen Präparate verschiedener Darstellung.

Gew. des angew. SbBr <sub>3</sub>	Ag	pCt. Br	Ber. Atmgew. von Sb
a 1. 2.5032	2.2528	66.6643	120.01
a 2. 2.0567	1.8509	66.6620	120.02
a 3. 2.6512	2.3860	66.6644	120.01
b 4. 3.3053	2.9749	66.6696	119.98
b 5. 2.7495	2.4745	66.6653	120.01
	Mittelwerthe:	66.6651	120.01.

Mittelwerthe der 15 früher veröffentlichten Bestimmungen	66.6665
Sb = 120 verlangt . . . . .	66.6666
Sb = 122 verlangt . . . . .	66.2983.

Um die Resultate noch weiter zu controliren, sammelte ich die Bromsilberniederschläge der beiden letzten Bestimmungen, wusch sie mit allen den Vorsichtsmassregeln aus, welche die Erfahrung als nothwendig vorschreibt, und bestimmte ihre Gewichte zuerst nach dem

Trocknen bei 150° C., dann nach dem Erhitzen bis zur beginnenden Schmelze. In b 6 ergab sich bei der zweiten Wägung ein Verlust von 0.1 mg, in b 7 von 0.2 mg. Dies ist ein schlagender Beweis, dass die Niederschläge keine merklichen Mengen von Weinsäure oder weinsaurem Salz einschliessen konnten. Bei meinen Bestimmungen wurde übrigens, wie schon in der frühern Abhandlung gesagt ist, derselbe Tiegel häufig, obwohl nicht immer, gebraucht. Es ist auch ersichtlich, wie diese beiden letzten Bestimmungen zwei wesentlich verschiedene Atomgewichte liefern, obgleich das Material mit dem von b 4 und b 5 identisch war.

	Sb Br <sub>3</sub>	Ag Br	pCt. Br	Ber. Atmgew. von Sb
b 6.	3.3053	5.1782	66.665	120.01
b 7.	2.7495	4.3076	66.667	120.00
		Mittelwerthe:	66.666	120.00.

Endlich ist es offenbar, dass diese Gewichtsbestimmungen im Zusammenhang mit den entsprechenden, volumetrischen Bestimmungen mir den überzeugendsten Beweis sowohl von der Reinheit des verwendeten Silbers lieferten, als der des Broms im Antimonbromid, welches die Basis dieser Atomgewichtsbestimmungen ist. Bei einem Vergleich von b 6 und b 7, mit b 4 und b 5 erhielt ich die folgenden Resultate:

1. 2.9749 g Silber gaben 5.1782 g Bromsilber
2. 2.4745 g " " 4.3076 g " "

Daraus folgt das Verhältniss des Silbers zum Brom:

1.	108.00 Silber	zu	79.99 Brom
2.	108.00 " "	" "	80.01 " "
	Mittelwerthe:		108.00                      80.00.

Dies ist das Verhältniss des Atomgewichts des Silbers zu dem des Broms; es stimmt bis in die zweite Decimale mit den Bestimmungen von Stas und denen von Dumas überein.

Zum Schluss ist es mir ein Vergnügen, den HH. G. de N. Hough und G. M. Hyams, die mich bei dem experimentellen Theil dieser Untersuchung bestens unterstützt haben, meinen Dank auszusprechen.