

monwasserstoff bei Zimmertemperatur stundenlang unzersetzt hält, so sind eben die entgegengesetzten Angaben des Hrn. Olszewski falsch, und wir haben sie mit Fug und Recht als irrtümlich bezeichnet. Wir haben bei unseren weiteren Versuchen festgestellt, dass die Trocknung mit Chlorcalcium, die Hr. Olszewski anwandte, durchaus ungenügend ist, um ein wasserfreies Gas zu erhalten, und dass ein derartig mangelhaft getrockneter Antimonwasserstoff allerdings weit unter seinem Siedepunkte Zersetzung erleidet. Diesem Vorhandensein von Feuchtigkeit viel mehr als der Einwirkung der Luft schreiben wir es heute zu, dass es Hrn. Olszewski vor 16 Jahren nicht gelang, reinen, gasförmigen Antimonwasserstoff darzustellen.

364. A. Ladenburg: Ueber das Atomgewicht des Jods.

(Eingegangen am 24. Mai 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

Es kann wohl kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass unter den allgemeinen Gesichtspunkten, von denen aus man neuerdings die anorganische Chemie betrachten kann, das periodische Gesetz einer der wichtigsten ist. Wenn es auch in einzelnen Fällen versagt hat, und wenn auch die bisher gefundenen Thatsachen nicht immer in den Rahmen jenes Gesetzes hineinpassen, so ist doch die allgemeine Bedeutung desselben und die Förderung, welche die Wissenschaft im Ganzen durch dasselbe erfahren hat, nicht zu bestreiten.

Das Gesetz enthält aber eine Forderung, welche von den Thatsachen nicht bestätigt wird, und welche deshalb schon lange die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen hat, nämlich die Forderung, dass das Atomgewicht des Jods grösser als das des Tellurs sei, während gerade das Umgekehrte gefunden wurde.

Mendelejeff, in seiner kühnen, durchgreifenden Art, nahm 1871, als er seine Gedanken und Ansichten zum ersten Male vollständig darlegte, das Atomgewicht des Tellurs zu 125 an, obgleich sowohl Berzelius¹⁾, wie auch v. Hauer²⁾ dasselbe zu 128 bestimmt hatten.

Freilich sagt er, dass »neue Experimente erforderlich seien, um zu einem Begriff über den Grad der Anwendbarkeit des periodischen Gesetzes zur Correction der Atomgewichtsgrössen zu gelangen«³⁾.

¹⁾ Pogg. Ann. 28, 395 [1833].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 73, 93 [1858].

³⁾ Ann. d. Chem. Suppl. 8, 210 [1872].

Diese Versuche unternahm zunächst Wills¹⁾, der aber zu zwischen 126.8 und 127.8 schwankenden Resultaten kam. Dann hat sich Brauner sehr eingehend diesem Gegenstande gewidmet, ohne indessen zu einem endgültigen Ergebniss zu gelangen. Zunächst allerdings glaubte er, aus seinen Resultaten den Schluss ziehen zu dürfen, dass 125, also die von Mendelejeff angenommene Zahl, das richtige Atomgewicht sei²⁾, aber später findet er sehr viel höhere Zahlen, die er durch eine Verunreinigung des Tellurs glaubt erklären zu können³⁾.

Gegen diese Vermuthung sind verschiedene Chemiker aufgetreten, von denen ich namentlich Staudenmaier⁴⁾ nenne, der aus den Untersuchungen über Tellursäure die Ueberzeugung gewann, dass Tellur ein einheitliches Element sein müsse.

So etwa lagen die Verhältnisse, als ich meine Versuche begann⁵⁾.

Schon lange hatte ich den Wunsch, durch eigene Untersuchungen einen Ausgleich herzustellen zwischen dem oben erwähnten Widerspruch, und zwar dachte ich dies durch eine Revision des Atomgewichts des Jods zu ermöglichen. Allein, an der Ausführung meines Vorsatzes hinderte mich die nähere Bekanntschaft mit Stas' Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen. Ich musste mir sagen, dass es mir nicht möglich sei, Stas an Genauigkeit zu erreichen, geschweige denn zu übertreffen.

Erst als ich vor wenigen Jahren Jod nach Stas durch Verwandlung in Jodstickstoff reinigte und sich das daraus abgeschiedene Jod als zweifellos chlorhaltig erwies (womit übrigens nicht gesagt sein soll, dass dies bei Stas auch der Fall war), während Stas dasselbe als chemisch rein zu seinen Atomgewichtsbestimmungen benutzte, fasste ich den Muth, mit den Versuchen zu beginnen.

Da ich mir darüber klar war, dass ich Stas hinsichtlich der Genauigkeit und Sicherheit des Experimentirens nicht erreichen würde, so konnte ein besseres, d. h. der Wahrheit näher kommendes Resultat nur durch Anwendung einer besseren, resp. einfacheren Methode der Atomgewichtsbestimmung gewonnen werden, und Letzteres schien mir auch möglich. Wenn man die Arbeit von Stas liest, so staunt man nicht nur über die ganz ungewöhnliche Sicherheit des Experimentirens und geradezu verblüffende Uebereinstimmung zwischen den verschiedenen Versuchen, sondern fast ebenso sehr über die Anforderungen, die der Experimentator an seine Geduld, an seine Kunst und an seine Instrumente stellt. Dass ich ihm auf diesen Wegen nicht zu folgen ver-

1) Journ. Chem. Soc. 1879, 705. 2) Diese Berichte 16, 3055 [1883].

3) Monatsh. für Chem. 10, 448 [1889].

4) Zeitschr. für anorgan. Chem. 10, 189 [1895].

5) Auf die Arbeit von Rydberg komme ich erst weiter unten zu sprechen.

mochte, war mir von vorn herein klar. Wenn man sich den Apparat vergegenwärtigt, in welchem Stas sein Silber in Salpetersäure löst, und der so eingerichtet ist, dass die dabei entweichenden Gase aufgefangen und wieder in den Apparat zurückgeführt werden, wenn man hört, dass der Apparat als Ganzes oder in seinen einzelnen Theilen wiederholt gewogen wird, ohne dass auch nur eine Zu- oder Abnahme von 0.0001 g beobachtet wird, wenn man ferner hört, dass das gesammte Silbernitrat durch Schwefelsäure in Sulfat verwandelt wird, »weil die Anwesenheit von Jodwasserstoff und schwefliger Säure, die doch zu dem Versuch nothwendig waren, mit der gleichzeitigen Anwesenheit von, selbst sehr verdünnter, Salpetersäure unvereinbar sind, da sich sonst Stickstoffdioxyd bildet, welches die geschlossenen Gefässe, in denen man das Gemisch zu erhalten sucht, zersprengt«¹⁾, wenn man ferner die Art der Fällung des Jodsilbers verfolgt, hört, dass das Auswaschen 60 Stunden continuirlicher Arbeit in einem dunklen, geschlossenen Raum erforderte, dass der ganze Versuch mehrere Monate in Anspruch nahm etc., so vergeht Einem die Lust an der Wiederholung derartiger Versuche.

Bei dem Suchen nach einer möglichst einfachen Methode der Atomgewichtsbestimmung für das Jod kam ich zunächst auf den Gedanken, Jodsilber durch Wasserstoff in Silber zu verwandeln und aus der Differenz das Atomgewicht zu bestimmen. Allein diese Reaction geht so schwierig vor sich, dass es mir vorläufig nicht möglich scheint, sie für solche Zwecke nutzbar zu machen. Ich dachte dann daran, sie in 2 Phasen auszuführen: zunächst das Jodsilber durch Chlor in Chlorsilber zu verwandeln und dieses dann zu Silber zu reduciren. Beim Studium dieser Reactionen zeigte es sich, dass die erste derselben sehr leicht und glatt verläuft, die zweite dagegen auch wieder sehr schwierig. Um die Reduction vollständig zu gestalten, bedarf es schliesslich so hoher Temperaturen, dass das Silber zu sublimiren beginnt. Ich habe daher vorläufig nur die erste Reaction verwendet, die auch eine Ableitung des Atomgewichts des Jods gestattet, allerdings unter der Annahme, dass die Atomgewichte von Silber und von Chlor feststehen. Dadurch steht also die von mir gewählte Methode hinter der von Stas zurück, der nur das Atomgewicht des Silbers als bekannt voraussetzen musste.

Ich habe zunächst eine Reihe von Versuchen nach dieser Methode gemacht, ich möchte sie Vorversuche nennen, die zwar mit aller Sorgfalt ausgeführt, doch keine genau übereinstimmenden Zahlen gaben, weil, wie sich später herausstellte, das Jodsilber nicht ganz rein war, die Waage nicht genau genug functionirte und vielleicht

¹⁾ Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques etc., p. 124 (möglichst wortgetreue Uebersetzung).

auch bei den Wägungen kleine Fehler vorkamen. Ich werde hier auf die Cautelen, die ich bei der Methode anwandte, nicht eingehen, weil ich diese nachher im Zusammenhang beschreiben werde, und will nur die Resultate dieser ersten Versuche mittheilen, indem ich dabei bemerke, dass die angewandten Jod- und erhaltenen Chlor-Silbermengen auf den luftleeren Raum umgerechnet sind.

- I. AgJ = 31.2558, AgCl = 19.0817, J = 126.93.
- II. AgJ = 33.7357, AgCl = 20.5930, J = 126.96.
- III. AgJ = 49.88229, AgCl = 30.4525, J = 126.94.
- IV. AgJ = 47.8830, AgCl = 29.2262, J = 126.98.
- V. AgJ = 60.1435, AgCl = 36.7154, J = 126.95.
- VI. AgJ = 41.3649, AgCl = 25.2448, J = 127.01.
- VII. AgJ = 50.8916, AgCl = 31.0664, J = 126.95.
- VIII. AgJ = 41.3233, AgCl = 25.2200, J = 126.98.
- IX. AgJ = 80.8139, AgCl = 49.3181, J = 127.02.
- X. AgJ = 89.5071, AgCl = 54.6367, J = 126.96.

Als Mittel aus diesen 10 Bestimmungen folgt

$$J = 126.97,$$

während Stas bekanntlich das Atomgewicht des Jods zu

$$J = 126.85$$

gefunden hat. Während aber bei meinen 10 Versuchen der Fehler etwa ± 0.04 beträgt, ist er bei Stas' 8 Versuchen nur ± 0.005 , also 8-mal geringer. Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass diese hier angegebenen Versuche nicht im Stande sind, die von Stas gefundenen Resultate in den Schatten zu stellen oder zu verdrängen.

Immerhin aber schien es nach diesen Versuchen sehr wahrscheinlich, dass das Atomgewicht des Jods grösser ist, als von Stas angegeben wurde, doch waren neue Versuche nöthig, um diese Vermuthung zu prüfen. Diese Versuche habe ich angestellt und zwar unter Anwendung aller nur möglichen Vorsichtsmaassregeln. Ich werde die Versuche im Folgenden beschreiben.

1. Die Waage und die Gewichte. Die Waage war ganz neu und von Bunge bezogen. Bei einer Belastung von 300 g, die während meiner Versuche niemals erreicht wurde, konnte man mit grosser Sicherheit Differenzen von 0.0001 g bestimmen, ja man konnte sogar durch eine einfache Vorrichtung, der Waage die 10-fache Genauigkeit geben. Die Waage hatte eine Fernrohrablesung und stand in einem Raum mit möglichst gleichmässiger Temperatur. Die zu wägenden Gegenstände wurden vorher 1—2 Stunden in die Waage oder daneben gesetzt, und meist wurde jede Wägung zweimal ausgeführt.

Die Gewichte waren auch ganz neu und ebenfalls von Bunge bezogen. Sie erwiesen sich bei der Controlle als sehr genau.

2. Silber. Das Silber war als chemisch rein von Heräus bezogen. Es löste sich in verdünnter Salpetersäure unter Hinterlassung einer Spur eines schwarzen festen Rückstandes, der sich bei näherer Untersuchung als Kohle erwies. Zur Bestimmung der Menge des im Silber enthaltenen Kohlenstoffs wurden je 5 g Silber angewandt und der Rückstand auf einem getrockneten Filter gewogen. Es wurden als Mittel aus 2 Versuchen 0.007 pCt. Kohle gefunden mit einem Fehler von ± 0.003 . In einem späteren Versuch wurde eine Correction, dieser Kohlenstoffmenge entsprechend, angebracht.

Weiter wurde das Silber auf Blei untersucht, wobei folgende Methode in Anwendung gebracht wurde. 5 g des Silbers wurden in Salpetersäure gelöst, dann die Säure möglichst vollständig verdampft, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Dann wurde das Chlorsilber filtrirt und ausgewaschen, sodass das Filtrat etwa 500 g betrug und sicher das ganze Chlorblei enthielt. Nach dem Verdampfen auf ein kleines Volumen wurde in die Flüssigkeit längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch eine gelinde Trübung entstand. Der Niederschlag wurde auf einem gewogenen Filter bestimmt. Er betrug 0.0005 g, was einem Gehalt von 0.01 pCt. Blei entsprechen würde.

Um die Zuverlässigkeit der Methode zu prüfen, wurde derselbe Versuch wiederholt, nachdem dem Silber (9 g) 0.0149 g Bleinitrat zugesetzt war. In dem Filtrat (660 g) vom Chlorsilber fanden sich diesmal 0.0117 g, während 0.0107 g PbS dem zugesetzten Bleinitrat entsprechen. Die Differenz ist offenbar Schwefelsilber, da nach Kohlrausch und Rose¹⁾ im Liter etwa 0.0017 g Chlorsilber löslich sind.

Auch der oben erwähnte, zunächst als PbS angesprochene Niederschlag aus dem reinen Silber muss demnach als Schwefelsilber angesprochen werden und das Silber erwies sich daher als frei von Blei.

Uebrigens würde ein Gehalt von 0.01 pCt. Blei im Silber bei einer Atomgewichtsbestimmung des Jods nur eine Differenz von 0.0003 des Atomgewichts bedingen, also zu vernachlässigen sein.

Zur Prüfung des Silbers auf Kupfer wurde zunächst der von Stas angegebene Weg benutzt²⁾, d. h. das Metall wurde im Knallgasgebläse geschmolzen und zum Sieden erhitzt. Es entstanden keine Flecken und kein gefärbter Dampf, während nach Stas selbst bei Spuren von Kupfer der Dampf gefärbt sein soll.

Bei der Probe auf nassem Wege wurde als Indicator die Blaufärbung der Kupfersalze durch Ammoniak benutzt. Diese Reaction

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 12, 234.

²⁾ Vergl. Bull. Acad. Belg. 1860, 392.

gestattet noch den Nachweis von weniger als 0.003 pCt., da 0.0025 g Kupfersalz in 100 g Wasser gelöst, durch Ammoniak eine deutliche Blaufärbung zeigten.

Als nun 11 g Silber in Salpetersäure gelöst und die Letztere durch Verdampfen entfernt war, dann das Silber als Chlorsilber ausgefällt, abfiltrirt und das Filtrat auf 12 g eingedampft war, entstand durch Ammoniak keine Blaufärbung. Das Silber enthielt also zweifellos weniger als 0.003 pCt. Kupfer. Ein solcher Gehalt könnte aber das Atomgewicht des Jods nur um 0.0009 pCt. verändern.

Nach diesen Versuchen glaubte ich das Silber als für meine Zwecke genügend rein betrachten zu können.

Jod. Zur Reindarstellung von Jod kann man den in meiner Mittheilung¹⁾ über »Reines Jod« angegebenen Weg einschlagen. Ich habe dies auch wiederholt gethan, dann das Jod durch schweflige Säure in Jodwasserstoff verwandelt und damit das Silbernitrat gefällt. Das Letztere muss aber dann sehr vorsichtig geschehen, weil eventl. Silbersulfat ausfallen kann, das nur sehr schwer auszuwaschen ist. wendet man dagegen bei der Fällung einen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure an, so kann sich etwas Jodsilber lösen, das darin ziemlich leicht löslich ist. Da es andererseits auch nicht ganz leicht ist, schweflige Säure darzustellen, die ganz chlorfrei ist, was mir freilich schliesslich gelungen ist, so habe ich das Jodsilber zumeist aus Silbernitrat und Kahlbaum'schem Jodkalium dargestellt, nachdem ich den Chlorgehalt des Letzteren festgestellt hatte²⁾. Bei der Atomgewichtsbestimmung durch Synthese des Jodsilbers (s. u.) wurde dann dieser Chlorgehalt, der 0.007 pCt. betrug, in Rechnung gebracht, während bei den Atomgewichtsbestimmungen, die auf der Verwandlung des Jodsilbers in Chlorsilber beruhen, das ausgefällte und sorgfältig ausgewaschene Jodsilber durch Schütteln mit Ammoniak vom Chlorsilber befreit und von Neuem gewaschen wurde.

Verwandlung von Jodsilber in Chlorsilber.

Das wie oben dargestellte, vom Chlorsilber befreite Jodsilber wurde in einem geräumigen Porzellantiegel aus Berliner Porzellan bis zur vollständigen Gewichtsconstanz getrocknet. Der Porzellantiegel war vorher mit Chlor bei höherer Temperatur behandelt worden, wobei keine Gewichtsveränderung stattfand. Mit dem Tiegel wurde gleichzeitig ein durchlöcherter Deckel gewogen, weil vielfach bei der Chlorirung etwas Jod- resp. Chlor-Silber nach oben spritzt. Die Verwandlung des Jod- in Chlor-Silber geschah in der bekannten vielfach beschriebenen Weise durch Einleiten von Chlor bei mässiger Wärme. Die Reaction ist eine sehr glatt verlaufende und führt sehr bald zu vollständiger Ge-

¹⁾ Diese Berichte 35, 1256 [1902]. ²⁾ Vgl. diese Berichte 35, 1256 [1902].

wichtsconstanz. Das Chlor wurde aus reinem, bichromsaurem Kalium und reiner Salzsäure dargestellt und das dabei in kleinen Mengen auftretende Chromoxychlorid in einer leeren Flasche zurückgehalten. Es wurde dann vollständig getrocknet und durch ein kleines Rohr aus schwerschmelzbarem Glas in den Tiegel geleitet. Auch dieses Rohr wird vor und nach dem Versuch gewogen, da bisweilen kleine Mengen von Chlorsilber daran spritzen. Das Anwärmen und das Abkühlen des Tiegels muss sehr allmählich geschehen, da die grossen Porzellantiegel, die wegen der grossen Menge von Jodsilber gewählt werden müssen, gegen Temperaturveränderungen sehr empfindlich sind und bisweilen sprangen. Die Reaction tritt schon bei niederer Temperatur ein, was an dem Entweichen der Joddämpfe erkannt wird, später wird die Temperatur gesteigert und erhitzt, bis keine Spur von Jod mehr entweicht, dann wird in einem Strom von trockenem Kohlendioxyd allmählich abgekühlt, wodurch das Chlor auch aus dem geschmolzenen Chlorsilber, welches kleine Mengen davon absorbiert (vergl. Stas, l. c.), entfernt wird, und schliesslich das Kohlendioxyd durch Luft verdrängt. Dann wird unter Anwendung der schon erwähnten Vorsichtsmaassregeln gewogen und von neuem Chlor eingeleitet etc. und dies so oft wiederholt, bis gar keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

So wurden 3 Versuche ausgeführt, die unter einander eine sehr befriedigende Uebereinstimmung zeigen. Die Gewichte wurden sämtlich auf den luftleeren Raum umgerechnet und aus der Differenz zwischen Jod- und Chlor-Silber das Atomgewicht des Jods berechnet, indem für die Atomgewichte von Silber und Chlor die üblichen Zahlen

$$\text{Ag} = 107.93, \text{Cl} = 35.45$$

zu Grunde gelegt wurden.

Die Versuchsdaten sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Angewandtes AgJ	Auf den luftleeren Raum be- rechnet	Er- haltenes AgCl	Auf den luftleeren Raum be- rechnet	Atom- gewicht des Jods.
I. 62.6608	62.6658	38.2496	38.2526	126.957
II. 63.8351	63.8402	38.9656	38.9687	126.961
III. 74.7516	74.7576	45.6288	45.6324	126.963

Als Mittel folgt

$$J = 126.960$$

mit einem Fehler von ± 0.0003 .

Da die Uebereinstimmung der einzelnen Versuche eine sehr gute ist, mindestens so gut wie bei Stas, da ferner die angewandte Me-

thode sehr einfach ist und constante Fehler so gut wie ausgeschlossen sind¹⁾, so meine ich, dass man den Stas'schen Werth

$$J = 126.85$$

durch den oben gefundenen ersetzen sollte.

Ich habe übrigens, um die Stas'schen Methoden aus eigener Anschauung kennen zu lernen, und weil bei der Atomgewichtsbestimmung des Jods durch die Synthese des Jodsilbers fast jeder Fehler einen Verlust und damit eine Verkleinerung des Atomgewichts des Jods bedeutet, auch nach dieser Methode gearbeitet. Ich glaubte so, eine untere Grenze für das Atomgewicht des Jods erhalten zu müssen.

Was die Ausführung der Methode betrifft, so habe ich sie wesentlich einfacher gestaltet als Stas, schon weil ich der Meinung war, dass durch Anwendung grösserer Vorsichtsmaassregeln und dadurch grösserer Complication, wenigstens bei meiner Art zu arbeiten, mehr Fehler entstehen als vermieden werden.

Von den verschiedenen Versuchen, die ich anstellte, um aus der Gewichtssynthese des Jodsilbers das Atomgewicht des Jods zu bestimmen, führe ich nur einen und zwar den letzten an, weil ich bei den ersten Versuchen, wo ich die Ausführung der Methode noch nicht genau kannte, kleine Fehler machte, die, wie ich glaube, im letzten Versuch vermieden sind.

Ich muss hier ferner hervorheben, dass ich diese Versuche fast ohne Hilfe ausführte und namentlich alle Wägungen selbst machte, und gehe dann zur Beschreibung der Methode über.

Der ganze Versuch mit sämmtlichen Wägungen (mit Ausnahme der für die kleinen Correctionen nothwendigen) wurde in einem und demselben Gefäss und zwar in einem Becherglas aus Jenenser Glas ausgeführt. Dieses Becherglas wurde zunächst längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, wobei keine Gewichtsveränderung eintrat, dann wurde dasselbe nach längerem (24-stündigem) Trocknen gewogen, und dann das zu dem Versuch benutzte Silber, aus dem Silberblech durch Schneiden in kleine Stücke gewonnen, hinein gebracht und abermals gewogen. Das Silber wurde nun in verdünnter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.1 zunächst in der Kälte und dann in gelinder Wärme auf dem Wasserbade gelöst. Dabei stand das Becherglas stets auf einem Uhrglas, um durch Versprützen von Wasser entstehende Verunreinigungen des Bodens des Glases zu verhüten, ferner war dasselbe mit einem passenden Uhrglas bedeckt, um Verluste zu vermeiden. Die Salpetersäure war aus sogenannter reiner,

¹⁾ Wäre die Reaction nicht vollständig, d. h. hielte das Chlorsilber etwas Jodsilber zurück, so würde das Atomgewicht des Jods zu klein gefunden werden, während ich es grösser als Stas finde. Ein zu grosses Atomgewicht könnte nur durch Verunreinigung des Chlors durch Fluor erklärt werden, was ich für ausgeschlossen halte.

käuflicher Salpetersäure durch mehrfache Destillation über Silbernitrat gewonnen. Sie gab nicht die geringste Trübung durch Silbernitrat und verdampfte ohne eine Spur eines Rückstandes zu hinterlassen. Die Lösung geschah in der Weise, dass das Silber mit reinem Wasser überschichtet wurde, und zwar war die Menge des Wassers so gewählt, dass, wenn die zur Lösung des Silbers berechnete Menge reiner concentrirter Salpetersäure zugesetzt wurde, eine Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.1 entstehen musste. Die Salpetersäure wurde dann nach und nach in kleinen Portionen zugefügt, zuerst in der Kälte, dann in der Wärme. Das Silber löste sich klar auf unter Hinterlassung von der schon erwähnten kleinen Menge von Kohle, die aber in Rechnung gesetzt, d. h. von dem Silber und von dem Jodsilber abgezogen wurde. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade mehrfach bis zur vollständigen Vertreibung der Salpetersäure abgedampft.

Das entstandene Silbernitrat wurde nun in Wasser gelöst und die warme Lösung durch eine warme, mässig concentrirte und berechnete Menge einer Jodkaliumlösung gefällt¹⁾. Die Fällung, sowie die ganze weitere Behandlung des Jodsilbers, die viele Tage dauert, geschieht in einem dunkeln, nur durch schwaches, rothes Licht erleuchteten Raum. Diese Vorsicht, welche Stas sehr dringend empfiehlt, könnte, wie ich glaube, ohne wesentlichen Fehler zu begehen, vermieden werden, da Jodsilber durch schwaches Tageslicht, wie wir es im Winter zu haben pflegen, kaum verändert wird. Bei der Fällung wird fortwährend gerührt und das Jodkalium nach und nach zugegeben. Lange bevor alles Jodkalium zugesetzt ist, giebt die über dem Jodsilber stehende klare Flüssigkeit keine Trübung mehr mit weiterem Jodkalium. Hebt man aber die Mutterlauge ab, setzt Wasser zu dem Niederschlag und rührt einige Zeit, so erzeugt jetzt Jodkaliumlösung wieder einen deutlichen Niederschlag, und dies wiederholt sich 3—4 Mal. Darauf ist also bei der Fällung wesentlich zu achten. Wenn in der richtigen Weise operirt wird, setzt sich das Jodsilber sehr bald ab, und die überstehende Flüssigkeit wird klar. Es ist aber besser, noch längere Zeit zu rühren. Dana wird die überstehende Flüssigkeit durch einen Heber mit Hahn in eine Glasschale aus Jenenser Glas gehoben und dort eingedampft. Zu dem Niederschlag setzt man mässig warmes Wasser, rührt längere Zeit und lässt in gelinder Wärme 5—6 Stunden absitzen²⁾. Dann wird wieder abge-

¹⁾ Bei der Berechnung wird $\text{Ag} = 108$ und $\text{J} = 127$ angenommen und ein kleiner Ueberschuss von Jodkalium angewandt.

²⁾ Wenn man zu heisses Wasser anwendet, bildet sich zuweilen der milchige Zustand des Jodsilbers, den auch Stas beschreibt, aus dem sich das Jodsilber nur sehr schwer und selten wieder abscheidet. Es ist dann besser, den Versuch als verloren aufzugeben.

hoben etc. und dies 30—40 Mal wiederholt, bis das Waschwasser keine Spur von Blaufärbung mit Diphenylamin und Schwefelsäure zeigt. Der im Becherglas bleibende Niederschlag wird dann auf dem Wasserbade eingetrocknet und alsdann im Luftbade bei 100° 24—48 Stunden erwärmt, gewogen und wieder getrocknet, bis zur vollständigen Gewichtskonstanz. Die Waschwässer werden auf ein kleines Volumen verdampft, dann das abgeschiedene Jodsilber auf ein bei 100° getrocknetes Filter filtrirt, getrocknet und gewogen.

Die Versuchsdaten waren die folgenden:

Angewandtes Silber	50.3195
Abzug für vorhandene Kohle	0.0035
	50.3160
Auf den luftleeren Raum berechnet	50.3147
Erhaltenes Jodsilber	109.3227
Aus den Waschwässern	0.1024
Correctur wegen Anwesenheit von 0.07 pCt. Chlor- kalium im Jodkalium	0.0298
Jodsilber im Ganzen	109.4549
Abzug für vorhandenen Kohlenstoff	0.0035
	109.4514
Auf den luftleeren Raum berechnet	109.4608

Daraus berechnet sich das Atomgewicht des Jods

$$J = 126.87,$$

während Stas $J = 126.85$ gefunden hatte.

Wenn auch die von mir gefundene Zahl mit der von Stas ermittelten in mässiger Uebereinstimmung ist, so glaube ich doch nicht, dass man diese Zahl mit den oben angegebenen zusammenstellen und daraus etwa das Mittel nehmen darf. Denn zweifellos ist diese Methode der Synthese des Jodsilbers mit viel grösseren Fehlern behaftet als die oben benutzte, und alle Fehler tragen dazu bei, das Atomgewicht des Jods zu verkleinern.

Ich möchte also vorschlagen, den schon oben angegebenen Werth

$$J = 126.96$$

vorläufig als Atomgewicht des Jods festzusetzen.

Was die eingangs erörterte Frage, d. h. die Stellung des Jods im periodischen System betrifft, so bleibt diese vorläufig eine offene, da inzwischen, d. h. während der Ausführung dieser Versuche eine ganze Reihe von Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs erschienen sind, von denen die zuverlässigsten¹⁾ dafür sprechen, dass das Atomgewicht des Tellurs weit über 127 liegt.

¹⁾ Vergl. besonders Köthner, *Ann. d. Chem.* 319, 1.

Es bleibt daher vorläufig nichts anderes übrig, als einen Ausweg zu wählen, wie ihn etwa Rydberg¹⁾ vorschlägt.

Bei diesen Versuchen wurde ich in dankenswerther Weise von meinem Assistenten Dr. Bach unterstützt.

365. W. Marckwald: Ueber das radioactive Wismuth (Polonium).

[Vorläufige Mittheilung.]

(Aus dem II. Chem. Univers.-Labor., vorgetr. in d. Sitzung vom Verfasser.)

Veranlasst durch die schönen Beobachtungen Becquerel's über die eigenthümliche Strahlung der Uranmineralien und Uranpräparate haben im Jahre 1898 P. und S. Curie²⁾ die Pechblendes einer eingehenden, chemischen Untersuchung unterzogen. Dabei fanden sie in äusserst geringer Menge in diesen Mineralien zwei überaus interessante Bestandtheile, welche sich in weit höherem Maasse als die Uranverbindungen radioactiv zeigten.

Die zuerst aufgefundene Substanz zeigte alle chemischen Reactionen des Wismuths und unterschied sich von diesem eben nur durch die Radioactivität, welche diejenige des Uranpecherzes um etwa das Hundertfache übertraf. Durch partielle Sublimation des Sulfids, partielle Fällung des Nitrats durch Wasser u. s. w. konnte das Metall in Form der betreffenden Verbindungen einerseits in inactive Wismuthderivate, andererseits in noch um das Vierfache stärkere Verbindungen des radioactiven Wismuths zerlegt werden. Obwohl die Entdecker nicht darüber in Zweifel waren, dass das Endproduct noch immer zu seinem wesentlichsten Theile aus Wismuth bestände, so gelang es ihnen doch nicht, eine weitere Anreicherung des activen Bestandtheiles zu bewirken. Indessen brachten sie für das als Ursache der Activität vermuthete, noch unbekanntes Element den Namen Polonium in Vorschlag.

Der Entdeckung des radioactiven Wismuths folgte sehr bald diejenige des Radiums. Bei den Versuchen, diesen Stoff von seinem Begleiter, dem Baryum, zu trennen, sind die Autoren bekanntlich glücklicher gewesen. Denn es ist ihnen durch Umkrystallisiren der Chloride gelungen, das Radium, wenn nicht ganz rein darzustellen, so doch nahezu von Baryum zu befreien. Wie man durch ein geeignetes Krystallisationsverfahren aus dem radiumhaltigen Baryumchlorid das Baryum beliebig weit entfernen kann, habe ich kürzlich³⁾ beschrieben.

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 14, 66.

²⁾ Compt. rend. 127, 175 [1898]. ³⁾ Chem. News 84, 190 [1901].