

ist wenig löslich in organischen Solventien und kann aus viel Eisessig, in welchem sie sich schwer löst, in feinen, farblosen Nadeln erhalten werden.

In Alkalien löst sie sich, doch dunkelt die Lösung stark nach; aus der Lösung in verdünnter Salzsäure wird durch starke Salzsäure das krystallinische Chlorhydrat gefällt.

Beim längeren Erhitzen im Salzsäurestrom wird unter Abspaltung der Carboxylgruppe salzsaures Amino-naphtol gebildet, das durch Oxydationsmittel in Naphtochinon übergeführt wird. In einfacherer Weise lässt sich diese Umwandlung durch Einwirkung der salpetrigen Säure bewirken, welche keine Diazoverbindung liefert, sondern unter Abspaltung von Kohlensäure zu Naphtochinon oxydirt.

Bei der Ausführung der Versuche wurde ich von Hrn. Bodmer, der auch die Analysen machte, bestens unterstützt.

Zürich, Chemisch-technisches Laboratorium des Polytechnicums.

---

**575. Theodore W. Richards und Arthur Staehler:  
Neubestimmung des Atomgewichtes des Kaliums.**

[Aus dem chemischen Institut der Harvard-Universität, Cambridge, Mass.]  
(Eingeg. am 10. October 1906; vorgetr. i. d. Sitzung von Hrn. A. Staehler.)

**Einleitung.**

Die ältesten Bestimmungen des Atomgewichtes von Kalium (Berzelius 1826, Marignac 1842 und 1846, sowie von Maumené 1846) haben nur noch historisches Interesse. Stas<sup>1)</sup> fand in seinen älteren Bestimmungen für das Verhältniss von Kaliumchlorid zu Silber aus fünf Versuchen das Durchschnittsverhältniss 69.1036:100 und aus achtzehn weiteren Versuchen das Verhältniss 69.1033:100; im Jahre 1882 fand er 69.1198 aus vier Bestimmungen, welcher Werth unter Berücksichtigung der Kieselsäure, die das Salz enthielt, auf 69.11903<sup>2)</sup> herabging. Noch später fand er die Zahl 69.1240 aus dreizehn Versuchen. Eine Bestimmung des Verhältnisses von Chlorkalium zu Chlorsilber ist von ihm nicht ausgeführt worden. Aus allen diesen Werthen berechnete dann Clarke<sup>2)</sup> das durchschnittliche Verhältniss KCl:Ag und bekam den Werth 69.1143:100, was einem Atomgewicht von K = 39.140 entspricht.

Neuerdings haben Richards und Archibald im Anschluss an die Bestimmung des Atomgewichtes von Cäsium auch eine vorläufige

<sup>1)</sup> Aronstein, Uebersetzung S. 250—257.

<sup>2)</sup> Clarke, Constants of Nature, Part V [1897], p. 43.

Bestimmung des Kaliums ausgeführt<sup>1)</sup>. Sie fanden aus über das Chlorplatinat gereinigtem Kaliumchlorid einen Werth von  $K = 39.139$  ( $Ag = 107.93$ ,  $Cl = 35.455$ ,  $O = 16.00$ ). Die durchschnittlichen Ziffern für das Verhältniss von Chlorkalium zu Chlorsilber waren 0.52022 zu 1 und für  $KCl:Ag = 69.115:1$ . Später hat dann Archibald<sup>2)</sup> allein weitere Bestimmungen ausgeführt und ein Kaliumchlorid analysirt, das über das Sulfat gereinigt war. Er fand das Verhältniss  $KCl$  zu  $AgCl = 52.028:100$  und  $KCl$  zu  $Ag = 69.114:100$ , woraus sich der Werth  $K = 39.139$  bzw.  $39.140$  berechnet ( $Ag = 107.93$ ,  $Cl = 35.455$  und  $O = 16.00$ ).

Die Neubearbeitung der Atomgewichte des Silbers, Natriums, sowie des Chlors im vergangenen Jahre durch Richards und Wells<sup>3)</sup> liessen es angebracht erscheinen, die dort erhaltenen Gesichtspunkte für eine Neubestimmung des Atomgewichtes des Kaliums zu verwenden. Die Einzelheiten dieser Arbeit werden im Vorliegenden mitgetheilt und weisen eine Reihe von werthvollen Ergänzungen der soeben erwähnten Arbeit von Richards und Wells auf.

## I.

### Darstellung des Ausgangsmaterials.

Zur Reindarstellung des Kaliumchlorides kamen verschiedene Wege in Betracht.

#### 1. Kaliumsulfat.

Mit Rücksicht auf die guten Resultate, die Richards und Wells anlässlich der Reindarstellung des Natriumchlorides erhalten hatten, indem sie von mehrfach umkrystallisirtem Natriumsulfat ausgingen und dieses mit reinem Chlorwasserstoffgas fällten, wurde zunächst versucht, beim Kalium in analoger Weise Kaliumsulfat zu verarbeiten. Dieser Weg wurde jedoch bald aufgegeben, da sich die Löslichkeitsverhältnisse des Kaliumsulfates weit weniger günstig erwiesen als die des Natriumsalzes.

Der von Archibald betretene Weg der Verwandlung des Kaliumsulfates in Chlorid durch Fällung mit Baryumchlorid erscheint etwas umständlich, da man in diesem Falle natürlich das Baryumchlorid ebenfalls sehr sorgfältig zu reinigen hat, was doppelte Arbeit bedeutet.

#### 2. Kaliumchlorat.

Das Kaliumchlorat, das schon von Stas (*loc. cit.*) zur Darstellung reinen Kaliummaterials verwendet worden war, eignet sich zur Trennung von Na-

<sup>1)</sup> Proc. Am. Acad. 38, 443 [1903].

<sup>2)</sup> Transact. Roy. Soc. Canada, Ser. 2, vol. 10, Sect. III, p. 47.

<sup>3)</sup> Published by the Carnegie Institution in Washington, April 1905; s. a. Zeitschr. f. organ. Chem. 47, 56 [1905].

trium recht gut; sowohl in der Löslichkeit, als auch in der Krystallform ist es von dem entsprechenden Natriumsalz erheblich verschieden.

	Löslichkeit in Wasser		Krystallform
	kalt	warm	
RbClO <sub>3</sub>	3 pCt. bei 5°	5 pCt. bei 19°	Säulen ?
CsClO <sub>3</sub>	?	?	? CsClO <sub>3</sub> regulär
NaClO <sub>3</sub>	100 Theile	333 Theile bei 120°	regulär
KClO <sub>3</sub>	6 Theile	50 Theile	monoklin.

Da aus dieser Tabelle, die nach den in der Literatur bekannten Eigenschaften der Alkalichlorate zusammengestellt worden ist, für die Reindarstellung des Kaliums in Gegenwart von Rubidium und Cäsium nichts hervorging, wurde ein blinder Versuch gemacht. Es wurden die vier Salze zusammengesetzt und eine qualitative Trennung durch Krystallisiren ausgeführt. Bei der dritten Krystallisation trat in der Mutterlauge die Cäsiumlinie ein wenig vor den übrigen Linien hervor. In den Krystallen konnte ein Hervortreten der Kaliumlinie zwar beobachtet werden, indess waren die übrigen Linien sämtlich noch in erheblicher Stärke vorhanden. Es wurde daher dieser Weg ebenfalls verlassen.

### 3. Kaliumnitrat.

Die Verwendbarkeit des Nitrates erschien von vornherein nicht ganz sicher, znmal auch Stas schon kein sonderlich reines Material auf diesem Wege erhalten hatte. Wir führen dies hauptsächlich auf den Umstand zurück, dass er das Umkrystallisiren in Glasgefässen vornahm, wodurch der von ihm beobachtete constante Gehalt an Kieselsäure verursacht wurde. Die Zusammenstellung der Eigenschaften ergab folgende Tabelle:

	Löslichkeit in Wasser		Krystallform
	kalt	warm	
RbNO <sub>3</sub>	20 Theile bei 0°	43.5 bei 10°	Nadeln
CsNO <sub>3</sub>	11.6 bei 3°	sehr löslich	tetragonal
NaNO <sub>3</sub>	84 bei 15°	200 bei 114°	rhomboëdrisch
KNO <sub>3</sub>	25 bei 14°	327 bei 114°	rhomboëdrisch und rhombisch.

Ein Versuch lehrte, dass ein Gemenge der vier Nitrate mit Kaliumnitrat in grossem Ueberschuss unter Anwendung der Centrifuge<sup>1)</sup> schon nach zwei Krystallisationen nahezu rein wurde. Vor allem wichtig war, dass die spectralanalytische Prüfung ein starkes Zurücktreten der Natriumlinie ergab. Dieser Weg schien daher sehr geeignet zur Darstellung reinen Kaliummaterials.

Reines Kaliumnitrat des Handels (Deutschland) wurde in wenig Wasser aufgelöst, von festen Substanzen durch Filtriren befreit und

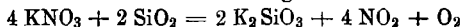
<sup>1)</sup> Richards, Journ. Amer. chem. Soc. 27, 105 [1905].

dann zunächst zweimal in Jenaglas-Gefässen umkrystallisirt. Das Salz wurde in einer Porzellankorbcentrifuge von der Mutterlauge befreit. Darauf wurde es noch vier Mal in Platingefässen umkrystallisirt und in einer Platintrichtercentrifuge abgeschleudert.

Das Material wurde nunmehr in zwei Theile getheilt. Ein Theil wurde im Vacuumexsiccator getrocknet, während der zweite weitere sechs Mal in Platingefässen umkrystallisirt wurde.

Die Frage war nunmehr, wie dieses Material am besten in das Chlorid verwandelt werden konnte. Der von Stas eingeschlagene Weg bestand im Erhitzen des Kaliumnitrates mit reinem Ammoniumchlorid. Er führte diese Operation in Platin aus, wobei natürlich die Gefahr bestand, dass das Metall bei der hohen Temperatur erheblich von dem Gemisch aus Stickoxyden und Chlor angegriffen wurde.

Ein günstigerer Weg schien zu sein, das Kaliumnitrat mit Salzsäure mehrere Male in Quarzschalen einzudampfen. Es zeigte sich jedoch hierbei, abgesehen davon, dass es schwer hält, Gefässe von einigermaassen erheblichen Dimensionen aus diesem Material herzustellen, dass die Flüssigkeit in hohem Maasse das Bestreben hatte, über die Gefässwände zu kriechen, wodurch natürlich das Material verunreinigt wurde. Ebenso wenig konnte Kaliumnitrat mit Ammoniumchlorid oder im Salzsäurestrom in Quarzgefässen erhitzt werden, da sich hierbei nach der Gleichung



das Kaliumnitrat in Silicat verwandeln würde, wie dies schon früher<sup>1)</sup> beobachtet worden ist.

Da nun Glasgefässe auf jeden Fall vermieden werden sollten, in Anbetracht dessen, dass Stas ausdrücklich angab, kein kieselensäurefreies Kaliummaterial erhalten zu haben, so blieb als einzige Eventualität übrig, das Kaliumnitrat in derselben Weise, wie früher das Natriumsulfat, in das Chlorid zu verwandeln, nämlich durch Fällen mit Chlorwasserstoff in einer Platinschale. Das hierbei auftretende Königswasser musste natürlich das Platin angreifen; wir zogen aber diese Verunreinigung der Kieselsäure vor und konnten ausserdem den Process so leiten, dass die Menge des gelösten Platins sehr gering war.

Bei Gegenwart grösserer Mengen von Kaliumsalzen löst nämlich Königswasser, zumal in der Kälte, nur sehr wenig Platin auf. So wurden z. B. bei einem Versuch, bei dem etwa ein halbes Kilogramm Kaliumnitrat mit Chlorwasserstoffgas behandelt worden war, nur 0.3 g Platin in die Form von Kaliumplatinchlorid übergeführt, welcher Betrag bei der zweiten Behandlung auf ein weit geringeres Maass reducirt wurde, denn schon bei der dritten Krystallisation war in der Regel die Diphenylaminreaction verschwunden. Die Fällung geschah in der folgenden Weise:

<sup>1)</sup> Richards und Archibald, loc. cit.

Das Kaliumnitrat wurde in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und diese Lösung in einer Platinschale, die in Eis gestellt war, langsam, um jede Erhitzung zu vermeiden, mittels aus reiner, rauchender Salzsäure durch Kochen ausgetriebenen Chlorwasserstoffgases gesättigt. Das Gas wurde durch einen Platintrichter eingeleitet. Das durch etwas Kaliumplatinchlorid gelb erscheinende Kaliumchlorid wurde dann in Platintrichtern centrifugirt und in wenig kaltem, reinstem Wasser aufgelöst. Von dem zurückbleibenden Kaliumplatinchlorid (dieses ist in der concentrirten Kaliumchloridlösung fast ganz unlöslich) wurde darauf durch ein in einem Platintrichter befindliches asche- und kiesel-säure-freies Filter gegossen und in das Filtrat von neuem in derselben Weise Chlorwasserstoff eingeleitet.

Beim dritten Mal war in der Regel das Kaliumchlorid farblos; bei grösseren Mengen sicher beim fünften Mal. Nach siebenmaligem Fällen wurde ein Theil der Substanz zurückbehalten, während der Rest noch weitere fünf Male gefällt wurde. Die Analysen ergaben bei allen Proben dieselben Resultate. Das so hergestellte Salz erwies sich unter dem Spectroskop als vollkommen frei von Natrium.

#### 4. Zusammenstellung des verwendeten Ausgangsmateriales.

a) Sechs Mal als Kaliumnitrat umkrystallisirt, dann sieben Mal mit Chlorwasserstoff in der geschilderten Weise behandelt. Das Salz wurde schliesslich noch ein Mal aus reinstem Wasser umkrystallisirt und bei 120° in einem elektrischen Widerstandsofen getrocknet. Das Salz war schneeweiss und gab eine klare Schmelze.

z) wie a). Das Ausgangssalz stammte aus einer anderen Quelle.

b) ebenso wie a) dargestellt; nur wurde die letzte wässrige Mutterlauge in einer Platinschale auf dem Dampf-bade eingedampft und so eine zweite Krystallisation gewonnen, die dann wie a) getrocknet wurde. Die Mutterlauge von b) wurde verworfen.

c) wie a). Die Fällung mit Chlorwasserstoff wurde zwölf Mal wiederholt.

d) wie c). Das Salz war aus der wässrigen Mutterlauge des Letzteren durch Einengen gewonnen worden.

e) Zwölf Mal als Kaliumnitrat umkrystallisirt und sieben Mal als Kaliumchlorid gefällt.

f) wie e); jedoch aus der wässrigen Mutterlauge der letzten Krystallisation gewonnen.

## II. Ausführung der Analyse.

### A. Bestimmung des Verhältnisses von KCl:AgCl.

Bei der Bestimmung des Verhältnisses von KCl:AgCl wurden alle Erfahrungen berücksichtigt, die Richards und Wells bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Natriums gemacht hatten. Es

wurde im wesentlichen den dort angegebenen Vorschriften gefolgt. In der Ausführung im einzelnen jedoch sind einige Hinzufügungen zu machen, die für die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes von Interesse sein dürften.

### 1. Die Vorbereitung des Kaliumchlorides zur Wägung.

Abgesehen von einigen vorläufigen Analysen, in denen das Kaliumchlorid in einem gewöhnlichen Platintiegel an der Luft geschmolzen wurde, wurde bei der genauen Ausführung aus weiter unten angeführten Gründen dieses Schmelzen durchweg in einem Porzellanrohr in einem Strome trocknen Stickstoffs, der durch Ueberleiten von einem Gemisch von Luft und Ammoniak über glühendes Kupfer dargestellt wurde, vorgenommen. Das Beschicken der Wägeflaschen geschah in dem schon mehrfach beschriebenen »Beschickapparat«. Alle Wägungen wurden nach der Substitutionsmethode<sup>1)</sup> ausgeführt.

Bei den ersten Analysen dieser Art wurde das Kaliumchlorid in einem Platinschiffchen, das in einer gläsernen Wägeflasche gegen ein Gegengewicht von genau demselben Gewicht und Volumen tarirt worden war, geschmolzen. Bei der Wägung solcher Flaschen zeigte es sich jedoch, dass sehr kleine Temperaturunterschiede, wie sie bei der Abwägung nie ganz zu vermeiden sind, merkliche Abweichungen im Gewicht der Flasche verursachten, sodass es stets eine geraume Zeit kostete, bis Gewichtsconstanz eingetreten war. Auch der Feuchtigkeitsgehalt der Luft gab zu Schwankungen Anlass. Um Zeit zu sparen, versuchten wir daher die Glasgefässe durch solche aus Quarz zu ersetzen, fanden jedoch merkwürdiger Weise, dass sich diese keineswegs besser verhielten; das Quarzglas schien sogar gegen Feuchtigkeit noch empfindlicher zu sein. Vielleicht spielt die von anderen Forschern beobachtete Durchlässigkeit des Quarzglases für Gase bei dieser Erscheinung eine Rolle.

Am besten haben sich in der Folgezeit Wägeflaschen von Platin bewährt, die mit einem Stopfen von Platin verschlossen werden konnten. Diese Stopfen passten zwar nicht ganz luftdicht, indess ist die Empfindlichkeit des Kaliumchlorides gegen Feuchtigkeit nicht so gross, um dadurch eine merkliche Veränderung während des Wägens zu erleiden. Immerhin ist das Salz doch so hygroskopisch, dass es nicht offen abgewogen werden darf, wie man an dem jedesmaligen Knistern erkennen konnte, wenn das geschmolzene Salz in das feuchte Becherglas gebracht wurde, in dem es aufgelöst wurde.

Als Tara wurde eine Platinwägeflasche benutzt, die genau dasselbe Volumen und Gewicht besass, wie die zum Schmelzen des Kaliumchlorides benutzte<sup>2)</sup>. Die Wägeflasche wurde mit dem Salz in

<sup>1)</sup> Richards, Zeitschr. für physikal. Chem. 33, 605 [1900]. Chem. Centralbl. 1900, I, 889.

<sup>2)</sup> Die Platinflaschen wurden vorher sorgfältig mit reinem, sublimirtem Ammoniumchlorid ausgeglüht, um das Eisen zu entfernen.

die geneigte Porzellanröhre gebracht und an einem Platindraht befestigt, um das Hinabgleiten zu verhindern. Nach dem Schmelzen und Abkühlen wurde sie mit dem Stopfen in einem trocknen Luftstrom verschlossen und nach mehrstündigem Verweilen im Wägezimmer gewogen.

Das Salz wurde nun in einem bedeckten und unter einer dicht schliessenden Glasglocke befindlichen Jena-Becherglas in reinstem Wasser aufgelöst.

Die Lösung war fast jedesmal vollkommen klar. Nur zwei Mal eignete es sich, dass eine winzige Menge Platinschwamm sich hierbei abschied. Als Ursache hierfür konnte festgestellt werden, dass der Stickstoff nicht ganz luftfrei gewesen war. In reinem Stickstoffstrom kann das Kaliumchlorid ohne irgend eine Gefahr des Angriffes des Platintiegels geschmolzen werden, wenigstens sobald das Erhitzen nicht über die Gebühr hinaus verlängert wird. Bei Anwesenheit von Sauerstoff bildet dagegen die geringe Menge freier Salzsäure, die in den Krystallen eingeschlossen ist und erst bei hoher Temperatur ausgetrieben wird, katalytisches Chlor, das dann auf Platin unter Bildung von Kaliumplatinchlorid einwirkt. Dieses wird dann wieder zersetzt und giebt Platin und Kaliumchlorid. Für den weiteren Verlauf der Analyse konnte daher diese Erscheinung keinerlei Gefahr bedeuten, zumal die Menge des in Betracht kommenden Platins nur 0.3 mg betrug. Um indessen allem Zweifel zu entgehen, haben wir doch vorgezogen, obige Substanz nicht für die Analyse zu verwenden.

Das Gewicht der Wägeflaschen war, abgesehen von der soeben angegebenen Unregelmässigkeit, sehr constant. Die Gesamtabnahme betrug bei vierzehn Schmelzungen nur etwa 0.3 mg, d. h. im Durchschnitt 0.02 mg für jeden Versuch. Das Erhitzen des Salzes wurde nur gerade bis zum Schmelzen ausgedehnt.

## 2. Silbernitrat.

Zur Fällung des Silberchlorides wurde Silbernitrat verwendet, das drei Mal umkrystallisirt und auf der Platincentrifuge abgeschleudert war. Die wässrige Lösung des Salzes wurde im Nephelometer<sup>1)</sup> auf einen etwaigen Gehalt an Chlorsilber geprüft und erwies sich als vollkommen frei davon. Dieses Silbernitrat wurde dann in einem Exsiccator über geschmolzenem Kaliumhydroxyd aufgehoben. Vor jeder Analyse wurde jedoch die Probe auf Chlorsilber wiederholt und im Falle der geringsten Trübung das Salz von neuem umkrystallisirt, bis es dieselbe nicht mehr gab. Das Silbernitrat wurde dann in der für eine abgewogene Menge Kaliumchlorid auf ein Milligramm berechneten Menge in etwa der 80-fachen Menge Wassers aufgelöst und

<sup>1)</sup> Richards und Wells, Amer. chem. Journ. 31, 235—243 [1904].

mit wenig reiner, frisch durch einen Platinkühler destillirter, vollkommen chlorfreier Salpetersäure versetzt.

### 3. Ausführung der Fällung.

Die Fällung des Chlorsilbers geschah in einem Erlenmeyer-Kolben aus Jenenser Glas, der mit einem nach der Angabe von Richards und Wells durch längeres Drehen in der Halsöffnung möglichst genau eingeschliffenen Glasstopfen versehen war. Das Platinröhrchen wurde, nachdem das herausgelöste Kaliumchlorid gründlich unter allen Vorsichtsmaassregeln in den Erlenmeyer-Kolben gespült worden war, in einem Platintiegel kurze Zeit erhitzt und das Gewicht von neuem vor jeder Analyse festgestellt. Das Volumen der Kaliumchloridlösung im Erlenmeyer-Kolben betrug in der Regel 1—1.3 Liter. Dazu wurde im Dunkelzimmer bei rothem Lichte die berechnete Menge Silbernitrat (0.5—0.7 Liter) in kleinen Portionen gegeben und bis zum Zusammenballen der Hauptmenge des Chlorsilbers kurze Zeit geschüttelt. Da kein Ueberschuss an Silbernitrat vorhanden war, war die Gefahr des Einschlusses dieses Salzes im Silberchlorid sehr gering. Am nächsten Tage war in der Regel die Lösung vollkommen klar abgesetzt, und erst jetzt wurde der zur vollständigen Ausfällung nöthige Ueberschuss von etwa 0.05 g Silbernitrat pro Liter hinzugegeben.

Diese Arbeitsweise erwies sich viel besser und bequemer, als wenn das Silbernitrat sogleich in einem Ueberschuss hinzugegeben wurde, da in diesem Falle das Chlorsilber nur durch sehr langes Waschen und intensives Schütteln frei von eingeschlossenem Silbernitrat erhalten werden konnte. Das beste Kriterium für die Beschaffenheit des Chlorsilbers war jedesmal sein Aussehen nach dem Schmelzen. Es war in allen Fällen, in denen obige Vorsichtsmaassregel getroffen worden war, klar und durchsichtig, während anderenfalls mitunter unklare Schmelzen erhalten wurden. Man konnte das Letztere als sicheren Beweis ansehen, dass das Auswaschen nicht richtig verlaufen war. Die Beschaffenheit und Berücksichtigung der Waschwässer für das Ergebniss der Analyse wird unter 5. besprochen werden.

### 4. Ausführung der Filtration des Chlorsilbers.

Anfangs bewerkstelligten wir die Filtration des Chlorsilbers durch Platin Gooch-Tiegel, die, wie in der Arbeit von Richards und Wells ausführlich angegeben ist, mit reinstem Asbest beschickt worden waren. Die Thatsache, dass hierbei stets eine nachträgliche Filtrirung der mitgerissenen Asbestfäden nöthig wurde, sowie der Umstand, dass die Tiegel für jede Analyse neu beschickt werden mussten, veranlasste uns,



mit Platinschwamm beschickte Platintiegel statt dessen zu versuchen, wie sie schon seit längerer Zeit für ähnliche Zwecke in Benutzung sind und neuerdings von der Firma Heräus unter dem Namen »Neubauer-Tiegel« in besonders haltbarer Form in den Handel gebracht werden. Es wurden zunächst einige vorläufige Versuche angestellt, um deren Brauchbarkeit für unsere Zwecke zu beweisen. In der That zeigte es sich, dass Tiegel dieser Art nicht ohne weiteres für alle Fälle in der quantitativen Analyse gebraucht werden können.

Der erste Versuch betraf die Flüchtigkeit des Platinschwamms. Es ergab sich, dass es nicht angängig ist, das fein vertheilte Platin über der freien Flamme zu glühen, da es sich hierbei merklich verflüchtigt. Wurde nach diesem Erhitzen Wasser hindurchgelassen und dann 2 Stunden bei 150° getrocknet, so erhielt man eine Gewichtszunahme von 0.15 mg.

Daraus geht hervor, dass Platinschwamm in hohem Maasse die Neigung zeigt, Wasser zurückzuhalten. Erhöht wurde diese Neigung noch, als an Stelle von Wasser eine Lösung von Silbernitrat, Kaliumnitrat und Salpetersäure hindurchgegossen und dann 5 Mal gewaschen und bei 150° getrocknet wurde. Der Tiegel hatte um 0.15 mg zugenommen. Durch intensives Waschen wurde jedoch das ursprüngliche Gewicht wieder hergestellt. Dadurch wurde bewiesen, dass eine befriedigende Auswaschung erzielt werden konnte, und verschiedene Versuche zeigten ausserdem, dass beim Trocknen auf 150° jedesmal constante Werthe erzielt wurden. Mechanisch wurde niemals Platin beim Filtriren abgerissen.

Eine weitere Frage war, ob das Chlorsilber quantitativ nach der Analyse herausgelöst werden konnte, um den Tiegel für die nächste Analyse wieder gebrauchsfertig zu haben.

Wir fanden, dass eine kürzere Behandlung mit Ammoniak nicht den erwünschten Erfolg hatte. Natriumthiosulfat wurde wegen der Gefahr, Schwefel in den Tiegel zu bekommen, garnicht erst versucht. Behandlung mit Kaliumcyanid löste zwar alles Chlorsilber heraus, indess hatte der Platintiegel dadurch erheblich an Gewicht (bis 1 mg) verloren, da Cyanide bekanntlich selbst in der Kälte an der Luft auf Platin merklich lösend einwirken.

Schliesslich wurde gefunden, dass 15—20-stündige Behandlung mit concentrirtem Ammoniak den gewünschten Erfolg hatte.

Makroskopisch konnte festgestellt werden, dass bei der starken Contraction des trocknenden Chlorsilbers stets eine winzige Menge des Schwammes im Innern des Tiegels abgetrennt wurde, die dann bei dem späteren Reinigen des Tiegels verloren ging und daher eine sehr geringe, ziemlich constante Abnahme desselben verursachte. Diese Abnahme trat jedoch erst nach dem Trocknen und Wägen des Chlorsilbers ein und war daher für den Ausfall der Analyse belanglos. Um diese Wirkung des Chlorsilbers möglichst zu vermeiden, wurde über

dem Boden des Tiegels ein Stück genau bineinpassenden, durchlöcher-ten Platinbleches gebracht. Von diesem löste sich nach dem Trocknen und Wägen das Chlorsilber ganz glatt ab und konnte dann in der üblichen Weise in tarirtem Porzellantiegel gewogen, geschmolzen und zur nochmaligen Wägung gebracht werden, um den beim Schmelzen eintretenden Gewichtsverlust zu bestimmen. Dieser wurde dann auf die gesammte Chlorsilbermenge umgerechnet und betrug in der Regel etwa 0.3—1 mg.

#### 5. Bestimmung des in den Waschwässern gelösten Chlorsilbers.

Das Auswaschen wurde im wesentlichen in derselben Weise bewerkstelligt, wie schon von Richards und Wells angegeben worden ist. Besondere Sorgfalt wurde in dieser Arbeit auf die richtige Anbringung der Correcturen, soweit sie durch die Löslichkeit des Chlorsilbers verursacht wurden, verwendet. Die Waschwasser wurden in drei verschiedenen Theilen aufgefangen, und zwar bestand in der Regel der erste Theil aus etwa 2 L der Mutterlauge und solchem Waschwasser, das zum Auswaschen der Kaliumsalze verwendet worden war und etwa dieselbe Concentration an Silbernitrat besass, wie die Mutterlauge. Dieser Theil war bis auf eine Analyse, die jedoch nicht in Rechnung gezogen wurde, stets frei von irgend welchen Mengen Chlorsilber, wie durch das Nephelometer genau festgestellt werden konnte. Die Beschaffenheit und Löslichkeit des gefällten Chlorsilbers ist nämlich, wie später noch gezeigt werden wird, in hohem Maasse von der Temperatur und dem Medium, aus dem es gefällt worden ist, abhängig. Um Schwankungen zu vermeiden, muss auf die durchaus gleiche Versuchsanordnung bei allen Chlorsilberfällungen ganz besonders geachtet werden.

Der zweite Theil der Waschwässer bestand gewöhnlich aus etwa 500—600 Millilitern einer Lösung von Chlorsilber, die die ersten Antheile Silbernitrat enthielt, die beim Auswaschen mit reinem Wasser entfernt worden waren. Dieser Theil enthielt zwar meist nur wenig Chlorsilber, wurde aber trotzdem jedesmal besonders untersucht, da man natürlich nicht wissen konnte, wieviel Silbernitrat in diesen Waschwässern vorhanden war und die Löslichkeit des Chlorsilbers davon abhing.

Der dritte und wichtigste Theil enthielt die Hauptmenge des gelösten Chlorsilbers. Er bestand aus einer sehr schwach salpetersauren wässrigen Lösung von Chlorsilber, das auf zwei verschiedene Weisen bestimmt wurde.

a) Bestimmung des gelösten Chlorsilbers durch directe Wägung.

Die Waschwässer wurden in zwei Theile getheilt und in dem etwa 90 pCt. der Gesamtmflüssigkeit betragenden Theil eine directe Bestimmung des Chlorsilbers durch Eindampfen und Filtriren ausgeführt. Diese Bestimmungen gaben nun zwar keine absolut sicheren Ergebnisse, ihre Citirung dürfte dennoch von Interesse sein, da dadurch eine gewisse Grenze festgelegt wurde, unter bezw über welche die Correcturen für die Löslichkeit des Chlorsilbers auf keinen Fall hinausgehen können. Fast alle Bestimmungen der Löslichkeit nach dieser Methode ergaben einen etwas zu hohen Werth, da bei dem Eindampfen des Waschwassers in Glasgefäßen einerseits die Gefahr bestand, feste Substanzen aus der Luft aufzunehmen, und andererseits auch das Jenenser Glas etwas angegriffen werden konnte.

Das Eindampfen wurde in einem Jenenser Kolben von zwei Litern Inhalt im Vacuum bei etwa 40° vorgenommen. Nach dem Eindampfen zur Trockne<sup>1)</sup> wurde dann mit ganz wenig frisch destillirtem, chlorfreiem Ammoniak der aus Chlorsilber bestehende Rückstand aufgelöst und in einen kleinen (100 ccm), mit einem eingeschliffenen Stopfen versehenen Erlenmeyer-Kolben hineingespült und die vollkommen klare Lösung mit etwas Silbernitrat und Salpetersäure bis zur sauren Reaction versetzt. Nach dem vollständigen Absitzen wurde dann das Chlorsilber in derselben Weise wie die Hauptmenge durch Platinschwamm filtrirt und nach dem Trocknen bei 150° gewogen.

Die Resultate dieser Bestimmungen finden sich weiter unten mit den durch das Nephelometer festgestellten Correcturen zusammengestellt.

b) Bestimmung des gelösten Chlorsilbers durch das Nephelometer.

Ueber den quantitativen Nachweis kleiner Mengen Silberchlorid ist vor kurzem eine Arbeit von Wells<sup>2)</sup> erschienen, die sich mit der Anwendbarkeit des Nephelometers beschäftigt. Wells empfiehlt als Vergleichsopaescenz eine mattirte Glasscheibe an Stelle der von Richards vorgeschlagenen Opaescenz einer bekannten Silberchloridlösung.

<sup>1)</sup> Bei einer Chlorsilbermenge von etwa 2 mg begann die Abscheidung des Chlorsilbers beim Eindampfen, wenn das Volumen auf etwa 200 ccm reducirt war, woraus hervorgeht, dass bei 40—50° die Löslichkeit etwa 10 mg im Liter beträgt. Hiermit stimmt eine neuere Beobachtung von Böttcher (Zeitschr. für physikal. Chem. 56, 93 [1906]) ganz gut überein, der aus der Leitfähigkeit für 100° etwa mehr als den doppelten Betrag ermittelt hat.

<sup>2)</sup> Amer. chem. Journ. 35, 99 [1906].

Wir können dem Vorschlage von Wells nicht zustimmen. In der vorliegenden Arbeit ist von uns von neuem bestätigt worden, was Richards schon früher betreffs der Anwendbarkeit des Nephelometers gesagt und neuerdings in einer kurzen Note wiederholt hat<sup>1)</sup>, nämlich die Thatsache, dass es unmöglich ist, irgend eine exacte quantitative Bestimmung des Chlorsilbers mit Hilfe des Nephelometers zu machen, wenn nicht in beiden Flüssigkeiten, d. h. sowohl in der zu untersuchenden, als auch in der als Vergleichsflüssigkeit dienenden, vollkommen analoge Fällungsbedingungen herrschen. Das durch überschüssige Silbernitratlösung ausgefällte Chlorsilber variiert nämlich ausserordentlich in seiner Färbung und Löslichkeit, und eine genaue Vergleichung des zu untersuchenden Rohres mit dem Normalrohr oder mit einer mattirten Glasscheibe ist daher unmöglich, wenn die Letzteren stets in unveränderlicher Form angewendet werden. Wir verfahren demnach in dieser Arbeit so, dass das Chlorsilber in beiden Rohren unter genau denselben Bedingungen ausgefällt wurde.

Die beiden Reagenzrohre enthielten dasselbe Volumen (25 ccm). In das eine wurden 15 Milliliter des Waschwassers gegeben, in das andere dieselbe Menge einer solchen Chlorkaliumlösung, welche ungefähr in der Chlorionen-Concentration mit der Chlorsilberlösung übereinstimmte. Darauf wurden zu beiden Rohren je 5 Milliliter einer Silbernitratlösung zugefügt, die im Liter ungefähr 0.5 g Silbernitrat enthielt. Die Flüssigkeit wurde dann in beiden Rohren mittelst sorgfältig mit Ammoniak und destillirtem Wasser abgespülter Platinrührer umgerührt. Nach 5 Minuten wurde in jedes Rohr 1 Milliliter frisch destillirten Ammoniaks gegeben, wieder umgerührt, zum Schluss mit verdünnter Salpetersäure bis zur sauren Reaction versetzt und bis zur schwarzen Marke aufgefüllt.

Bei dieser Arbeitsweise wurden durchweg constante Resultate erhalten. Bei kälterem Wetter betrug die Menge des gelösten Silberchlorides ungefähr  $1\frac{1}{2}$ —2, bei wärmerem Wetter dagegen 2— $2\frac{1}{2}$  mg im Liter.

Zusammenstellung einiger durch Eindampfen und durch das Nephelometer gefundenen Mengen Chlorsilber.

Versuch	Vol. ccm	AgCl durch Eindampfen mg	AgCl durch Nephelometer mg	Differenz mg
10	1450	3.96	3.12	— 0.84
11	1875	3.82	3.22	— 0.60
12	1175	2.59	1.97	— 0.62
13	900	1.70	1.35	— 0.35
14	1000	1.74	1.45	— 0.29

<sup>1)</sup> Richards und Wells, Amer. chem. Journ. 31, 242 [1904]; sowie Richards, ebendort 35, 510 [1906].

Interessant ist in dieser Zusammenstellung die constante Abnahme der Differenzen, was auf die Thatsache zurückzuführen sein dürfte, dass der Destillirkolben mit jedem Versuch eine geringere Tendenz der Angreifbarkeit zeigte — eine Bestätigung der Vermuthung, dass die Abweichungen in beiden Methoden grösstentheils auf der Angreifbarkeit des Glases beruhen.

Da aus den oben angeführten Gründen auf die durch das Nephelometer erhaltenen Ergebnisse grösseres Zutrauen gesetzt wurde, sind sie den Berechnungen des Atomgewichtes des Kaliums zu Grunde gelegt worden.

#### d) Ergebnisse der Bestimmung des Verhältnisses $KCl:AgCl$ .

Bei der endgültigen Aufstellung wurden solche Analysen, bei denen irgend eine der oben kritisirten Unregelmässigkeiten oder Fehlerquellen im Verlauf der Ausführung festgestellt werden konnte, fortgelassen, da ihre Ausführung Anlass zu falschen Vorstellungen geben könnte. Als wichtigstes Moment ist hierbei, wie schon erwähnt, die Farbe des erhaltenen geschmolzenen Chlorsilbers maassgebend. Sobald dieses in der Schmelze nicht ganz klar und durchsichtig war, konnte mit Sicherheit angenommen werden, dass es durch irgend eine Unregelmässigkeit verunreinigt worden war. Dieses konnte durch die kleinsten Staubpartikelchen, die sich den Waschwässern beim Filtriren beigemischen, oder durch eingeschlossenes Silbernitrat verursacht worden sein, da das Chlorsilber äusserst empfindlich diesen Stoffen gegenüber ist.

Verhältniss des Kaliumchlorides zu Silberchlorid.

No.	Präparat	Gramme $KCl$ im Vacuum	Gramme $AgCl$ im Vacuum	
9*)	z	3.88672	7.47271	[0.520122]
10*)	z	3.47292	6.67680	[0.520147]
11*)	z	8.75449	16.83071	[0.520150]
13	a	4.36825	8.39858	0.520118
14	a	5.56737	10.70384	0.520128
15	a	6.41424	12.33228	0.520120
20	b	3.27215	6.29126	0.520110
31	b	4.83028	9.28702	0.520111

Durchschnitt: 0.520118

d. h.:  $K = 39.114$

Für die Correction der Werthe auf das Vacuum wurde für das spezifische Gewicht des Kaliumchlorides der Werth 1.995 und für Chlorsilber 5.56 gesetzt. Der Berechnung wurde das Atomgewicht des Silbers zu  $Ag = 107.93$ , das des Chlors zu  $Cl = 35.473$  zu Grunde gelegt.

Die mit einem Stern (\*) bezeichneten Analysen möchten wir als vorläufige bezeichnen, da in ihnen die Ausführung der Methode noch nicht in allen Einzelheiten festgelegt war. Unter anderem ist in ihnen das Kaliumchlorid in Wägeflaschen aus Glas bzw. aus Quarz abgewogen worden, während bei allen übrigen Bestimmungen Platinwägeflaschen benutzt wurden.

### B. Bestimmung des Verhältnisses KCl:Ag.

Das zu diesen Analysen verwendete Silber wurde aus sechs Mal aus reinster verdünnter Salpetersäure umkrystallisiertem Silbernitrat hergestellt. Aus diesem wurde durch Ammoniumformiat zunächst sogenanntes molekulares Silber gefällt, das dann nach sorgfältigstem Auswaschen auf reinstem Calciumoxyd geschmolzen und aus concentrirter, durch Auflösen desselben Silbers in Salpetersäure erhaltener Silbernitratlösung elektrolytisch raffinirt wurde. Das so erhaltene Silber wurde dann in einem Strom elektrolytischen Wasserstoffes und schliesslich in einem Vacuum von 0.1 mm im Heräus-Ofen geschmolzen. Dieses Schmelzen wurde in einem Boot aus reinstem Calciumoxyd bewerkstelligt, und zwar wurde der Process so geleitet, dass die erhaltenen Stücke Silber je etwa drei Gramm wogen, wodurch das nachträgliche Zerkleinern fortfiel.

Im übrigen wurde so verfahren, wie Richards und Wells in der oben erwähnten Arbeit angegeben haben.

Bei der Reduction der Werthe auf den luftleeren Raum wurde für Silber das specifische Gewicht 10.49 angenommen.

Bestimmung 17 und 18 sind wegen der geringen Substanzmengen als vorläufige zu bezeichnen.

#### Verhältniss von KCl:Ag.

No.	Präparat	KCl im Vacuum g	Ag im Vacuum g	KCl: Ag = K: 1
17	a	2.35178	3.40295	0.691100
18	a	1.97348	2.85582	0.691038
19	a	3.88074	5.61536	0.691094
21	a	7.44388	10.77156	0.691068
24	c	5.00681	7.24514	0.691058
27	e	5.04833	7.30515	0.691065
30	e	8.19225	11.85412	0.691089
32	d	4.99795	7.23230	0.691060
33	f	5.16262	7.47042	0.691075

Durchschnitt: 0.691072

K = 39.114.

## III.

## Discussion der Ergebnisse.

Der aus dem Verhältniss  $KCl:AgCl$  ermittelte Werth für Kalium stimmt somit vollkommen mit dem aus dem Verhältniss  $KCl:AgCl$  ermittelten überein. In beiden Fällen erhalten wir, wenn wir für Chlor  $Cl = 35.473$  und für Silber  $Ag = 107.93$  setzen, für das Atomgewicht des Kaliums

$$K = 39.114.$$

Dieser Werth ist um 0 007 Einheiten niedriger als der von Archibald ermittelte. Um etwas mehr weicht der von Stas erhaltene Werth ab. Die letztere Abweichung ist hauptsächlich auf die Occlusion von Kaliumchlorid in dem gefällten Chlorsilber zurückzuführen, da Stas die Umsetzung mit festem Kaliumchlorid vornahm, ein Verfahren, das schon in der Arbeit von Richards und Wells eingehende Kritik erfahren hat.

Die vorliegende Arbeit wird fortgesetzt werden. In erster Linie soll noch bestimmt werden, ob und event. wieviel Kieselsäure in unserem Material vorhanden ist. Zwar glauben wir nicht, dass bei der ausschliesslichen Anwendung von Platingefässen irgend welche Mengen Kieselsäure in unserer Substanz noch vorhanden sein könnten, indess ist diese Frage durch eine positive Prüfung zu entscheiden. Zweitens wird beabsichtigt, ein Kaliumchlorid zu analysiren, das über das Kaliumplatinchlorid gereinigt wurde. Schliesslich ist im chemischen Institut der Harvard-Universität eine Untersuchung im Gange, die das entsprechende Verhältniss beim Kaliumbromid betrifft<sup>1)</sup>.

Zum Schluss ist es uns eine angenehme Pflicht, der Carnegie-Institution in Washington für ihre freigebige Unterstützung zu danken. Cambridge (Mass.) und Berlin, im August 1906.

---

<sup>1)</sup> Die Arbeit ist inzwischen dem Abschluss nahe gekommen und ergibt einen Werth, der dem unsrigen sehr nahe liegt.