

# Revision des Atomgewichtes des Calciums.

## I. Die Analyse des Calciumbromids

von

**Theodore William Richards und Otto Höning Schmid.**

Aus dem chemischen Laboratorium der Harvard Universität in Cambridge, U. S. A.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juli 1910.)

In den letzten fünfzig Jahren ist das Atomgewicht des Calciums wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen, jedoch nach Ansicht Brauners<sup>1</sup> sind nur die von Richards<sup>2</sup> und von Hinrichsen<sup>3</sup> unabhängig ausgeführten Versuche als einwandfrei anzusehen. Richards begann die Neubestimmung des Atomgewichtes des Calciums mit der Analyse des Chlorids und bestimmte nur das Verhältnis von Calciumchlorid zu Silberchlorid, woraus sich für das Atomgewicht der Wert  $40 \cdot 082$  berechnet, wenn für Silber und Chlor die neuen Werte  $107 \cdot 88$  respektive  $35 \cdot 457$  gesetzt werden.

Hinrichsen dagegen ermittelte das Verhältnis: Calciumcarbonat zu Calciumoxyd und gelangte so zu dem Resultate  $\text{Ca} = 40 \cdot 139$ .

Diese große Differenz in den beiden Werten ließ eine Neubestimmung dieser wichtigen Konstante wünschenswert erscheinen, zumal Richards seinerzeit nicht das genauer zu ermittelnde Verhältnis von Calciumchlorid zu Silber bestimmt hatte.

---

<sup>1</sup> Brauner: Abegg's Handbuch, II, 2, 175.

<sup>2</sup> Richards: Ztschr. f. anorg. Ch. 31, 271 (1902); Journ. Amer. Ch. Soc. 24, 374 (1902).

<sup>3</sup> Hinrichsen: Ztschr. f. phys. Ch. 39, 311 (1902); 40, 746 (1902).

Wir begannen die Untersuchung mit der Analyse des Calciumbromids und bestimmten die beiden Verhältnisse  $\text{Ca Br}_2 : \text{Ag Br}$  und  $\text{Ca Br}_2 : \text{Ag}$ , welche für das Calcium zu einem noch ein wenig niedrigeren Werte führten als er von Richards auf Grund seiner vorläufigen Analysen ermittelt worden war, nämlich  $\text{Ca} = 40.070$ , eine Zahl, die von der von Hinrichsen erhaltenen ganz bedeutend abweicht.

Die Analyse des Calciumchlorids soll in nächster Zeit folgen.

Bevor wir zur Beschreibung unserer Versuche übergehen, sei es uns gestattet auch an dieser Stelle der Carnegie-Institution in Washington unseren Dank für die munifzente Unterstützung auszusprechen, vermöge deren es uns ermöglicht war, die kostspieligen Platin- und Quarzapparate, deren wir benötigten, zu beschaffen.

### Wage und Wägungen.

Zur Ausführung der Wägungen diente eine sehr gute, in früheren Untersuchungen ähnlicher Art erprobte Wage, die es gestattete  $0.05 \text{ mg}$  direkt abzulesen und Bruchteile davon aus dem Ausschlage zu schätzen. Aufeinanderfolgende Wägungen desselben Objektes differierten entweder gar nicht oder nur maximal um  $0.02 \text{ mg}$ .

Die vergoldeten Gewichte wurden nach der im hiesigen Laboratorium üblichen Methode geaicht und im Verlaufe der Untersuchung des öfteren überprüft. Alle Wägungen geschahen durch Substitution, indem als Gegengewichte ähnliche Objekte als die zu wägenden benutzt wurden. Objekt und sein Gegengewicht differierten stets nur um wenige Zehntelmilligramm, so daß die Differenz nur durch Verschiebung des Reiters ausgeglichen werden konnte und da die Oberfläche in beiden Fällen dieselbe war, Änderungen in den atmosphärischen Bedingungen keine Rolle spielten.

Zur Bestimmung der Vakuumkorrektur des Calciumbromids mußte zunächst dessen spezifisches Gewicht ermittelt werden, da die in der Literatur hiefür gegebenen Werte hinlänglich voneinander abweichen, um die Vakuumkorrektur wesentlich zu beeinflussen. Diese Bestimmung wurde mit dem

von Baxter<sup>1</sup> beschriebenen Pyknometer ausgeführt, welches es gestattet das geschmolzene Bromid mit Hilfe des hier üblichen Einfüllapparates in das Pyknometer einzuführen, ohne es an die Luft zu bringen. Als Pyknometerflüssigkeit benutzten wir Toluol, das über Natrium destilliert und dessen spezifisches Gewicht zu 0·8605 bei 25° C. bezogen auf Wasser von 4° C. als Mittel dreier Versuche ermittelt wurde.

Die Resultate der Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Calciumbromids selbst waren folgende:

Gewicht des CaBr <sub>2</sub> im Vakuum	Gewicht des verdrängten Toluols im Vakuum	Spezifisches Gewicht des CaBr <sub>2</sub>
2·09625	0·5378	3·354
2·9724	0·7629	3·3527
		Mittelwert: 3·353

Die anzubringenden Vakuumkorrekturen waren unter Zugrundelegung des spezifischen Gewichtes 8·3 für die Messinggewichte die folgenden:

	Dichte	Vakuumkorrektur pro Gramm
Silber .....	10·49	— 0·000030
Silberbromid .....	6·473	+ 0·000041
Calciumbromid .....	3·353	+ 0·000218

### Darstellung des Materials. Calciumnitrat.

Gelegentlich der früheren vor ungefähr fünfzehn Jahren ausgeführten Untersuchung betreffend die Bestimmung des Atomgewichtes des Calciums wurden verschiedene Versuche angestellt, die zum Zwecke hatten, die angemessenste Methode zur Reinigung des Calciumnitrats aufzufinden. Als schwer zu entfernende Verunreinigungen kamen da namentlich Magnesium und verwandte Elemente in Betracht.

Eine konzentrierte Lösung von Calciumnitrat, enthaltend einiges Magnesium, wurde mit Kalkmilch behandelt, für drei Tage stehen gelassen und dabei wiederholt geschüttelt. 100 *cm*<sup>3</sup> der überstehenden klaren Lösung, enthaltend ungefähr 25 *g* Calciumnitrat, wurden auf 300 *cm*<sup>3</sup> verdünnt und mit Ammoniak stark alkalisch gemacht. Hierauf wurden 50 *g* Ammonium-

<sup>1</sup> Baxter: J. Am. ch. Soc. 31, 220 (1904).

chlorid zugefügt und das Calcium in der Hitze mit überschüssigem Ammoniumoxalat vollständig ausgefällt. In dem Filtrate konnte mittels Phosphat absolut kein Magnesium nachgewiesen werden, woraus hervorgehen würde, daß die Behandlung mit Kalkmilch dem gewollten Zwecke vollkommen entspreche; doch die genannte Probe beweist keineswegs, daß wirklich alles Magnesium durch Kalk ausgefällt worden ist, denn Spuren desselben konnten immerhin mit dem Oxalat gefällt worden und so dem Nachweise entgangen sein. Im folgenden wollen wir zeigen, daß wiederholte Krystallisation des Nitrats das beste Mittel ist, um Spuren von Magnesium zu entfernen, falls solche vorhanden sind.

Zuerst wandten sich die Versuche der Lösung der Frage zu, ob es möglich sei, aus Calciumsalzen Barium und Strontium mit Hilfe von Schwefelsäure zu entfernen. Eine 20prozentige Lösung von Calciumnitrat wurde mit einer geringen Menge Schwefelsäure behandelt, die ausreichte, um einen kleinen Niederschlag zu erzeugen; dieser wurde sorgfältig auf Barium und Strontium untersucht, jedoch mit negativem Resultate. Weiterer dreimaliger Zusatz kleiner Mengen von Schwefelsäure hatte keinen besseren Erfolg, obwohl bekannt war, daß die Lösung ein wenig Strontium enthalte.

Diese Beobachtung ist nicht überraschend; sie findet ihre Begründung in der Tatsache, daß die Löslichkeit eines Elektrolyten in einer verschiedene Ionen enthaltenden Lösung so weit erhöht ist, daß die letzten Spuren in keiner Weise durch die gewöhnlichen Fällungsmethoden entfernt werden können. Um diesen Zweck zu erreichen, muß vielmehr die zu reinigende Substanz und nicht die Verunreinigung zur Ausscheidung gebracht werden.

Es wurde infolgedessen diese auf einem falschen Prinzipie beruhende Reinigungsmethode aufgegeben und die Krystallisation des Calciumnitrats studiert. Zu 200 g von ziemlich reinem Calciumnitrat wurden je 2 g der Nitrate von Barium, Strontium und Magnesium hinzugefügt. Die Lösung dieses M-Gemisches wurde konzentriert und beim Abkühlen etwa zwei Drittel des Calciumnitrats zur Ausscheidung gebracht. In der Mutterlauge konnten Barium, Strontium und Magnesium mit Leichtigkeit

nachgewiesen werden, während in den Krystallen die Reaktion auf diese Verunreinigungen ein viel schwächeres, wenn auch noch immer unzweifelhaftes Resultat gab. Die Krystalle wurden wieder gelöst und zweimal krystallisiert. Die dritte Mutterlauge gab mit Phosphatlösungen überhaupt keine Reaktion auf Magnesium, ließ auch im Spektroskope kein Strontium mehr erkennen, gab aber mit Schwefelsäure einen geringen Niederschlag, hindeutend auf die Anwesenheit von Barium. Die Krystalle enthielten viel weniger Barium.

Es ist klar, daß beim Umkrystallisieren des Calciumnitrats die anderen verunreinigenden Nitrats das Bestreben zeigen, in die Mutterlauge zu gehen. Es ist deshalb nicht überraschend, daß die nächste Krystallisation, die vierte, ein Produkt lieferte, in welchem mit den gewöhnlichen analytischen Proben keinerlei Verunreinigung nachgewiesen werden konnte. Wenn dieses Resultat durch vier Krystallisationen bei 3 Prozent Unreinheit erreicht werden kann, so ist es klar, daß, wenn das Ausgangsmaterial von Haus aus reiner ist, das Endprodukt außerordentlich rein sein muß, zumal nach noch zahlreicherem Umkrystallisieren; denn bei der Verteilung zwischen Krystallen und Mutterlauge strebt letztere den Löwenanteil an Verunreinigung zurückzuhalten. Wir haben deshalb sowohl in früheren wie auch in der vorliegenden Untersuchung als bequemste und beste Methode zur Reinigung des Materials wiederholte Krystallisation des Nitrats angewendet und werden dies auch in der Zukunft tun.

2 kg Marmor aus den Vorräten des Laboratoriums wurden in einem geringen Überschuß reiner käuflicher Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1.4) gelöst und die erhaltene Lösung zunächst zur Oxydation des Eisens mit Chlorwasser gekocht und sodann mit reinem Calciumoxyd bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Hiedurch wurden Eisen und Magnesium ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das klare Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das Calciumnitrat krystallisiert aus konzentrierten Lösungen verhältnismäßig leicht, wenn mit einer Spur reinen Salzes geimpft wird. Es wurde nun zunächst fünfmal in Porzellanschalen aus reinem Wasser umkrystallisiert und mit Hilfe der energisch wirkenden

Porzellanzenrifuge von Mutterlauge befreit. Diesen ersten fünf Krystallisationen folgten weitere fünf, bei welchen ausschließlich Platingefäße zur Verwendung kamen. Calciumnitrat I.

Zur Darstellung einer zweiten Probe von Calciumnitrat diente als Ausgangsmaterial ein reines Calciumcarbonat, das gelegentlich einer früheren Untersuchung im hiesigen Laboratorium in folgender Weise gewonnen worden war. Marmor wurde in reinster frisch destillierter Salpetersäure gelöst, Eisen ausgefällt und das Calciumnitrat zweimal umkrystallisiert, schließlich in Wasser gelöst und mit Ammoniumcarbonat gefällt.

Das Carbonat war durch wiederholte Dekantation gewaschen und zentrifugiert. Es wurde nun neuerlich in reinster Salpetersäure gelöst und das Nitrat viermal aus reinstem Wasser in Platingefäßen krystallisiert und in der Platinzenrifuge abgeschleudert. Dieses Calciumnitrat war das Ausgangsprodukt für die Darstellung des zu allen Analysen mit Ausnahme von Nr. 16 und 17 verwendeten Calciumbromids. Calciumnitrat II.

### Calciumcarbonat.

Aus der Lösung des reinen Calciumnitrates wurde das Carbonat mit Hilfe von Ammoniumcarbonat gefällt.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des notwendigen reinen Ammoniumcarbonats diente E. Merck's »Amm. carb. puriss.«, welches aus wässriger Lösung mittels Platinkühlers destilliert wurde. Das Destillat wurde in einem mit dreimal destilliertem Wasser beschickten und mit Eis gekühltem Platinkolben gesammelt. Als Destillationsgefäß diente ein Jenenser Rundkolben mit eingeschnürtem Hals, so daß bei dem Apparate alle Kautschuk- oder Korkverbindungen vermieden waren.

Die Fällung des Calciumcarbonats wurde in der Siedehitze gleichfalls in einer Platinschale vorgenommen, der Niederschlag wiederholt durch Dekantation mit reinstem Wasser gewaschen und sodann in der Platinzenrifuge energisch abgeschleudert. Aufbewahrt wurde das reine Carbonat in einer Platinschale im Exsikkator über Marmoralk.

**Bromwasserstoff.**

Brom. Das benötigte Brom wurde nach der Reaktion  $5 \text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 6 \text{Br} + 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$  dargestellt.

Die Ausgangsmaterialien, nämlich das Bromat und Bromid waren eigens für die Darstellung von reinstem Brom in einer Fabrik<sup>1</sup> in Michigan mit besonderer Sorgfalt hergestellt und durch oftmalige Krystallisation gereinigt worden. Sie waren absolut frei von Chlor und enthielten nur Spuren von Jod. Zur Zersetzung wurde die reinste konzentrierte Schwefelsäure des Laboratoriums verwendet. Die Operation wurde in folgender Weise ausgeführt: Als Zersetzungsgefäß diente ein Glaskolben, in welchen mittels Glasschliff ein Tropftrichter und das Gasableitungsrohr eingeführt waren. Der Kolben wurde zunächst mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumbromid beschickt und die berechnete Menge Bromat als festes Salz zugefügt. Das Gasableitungsrohr wurde in eine mit reinstem Wasser gefüllte und mit Eis gefüllte Flasche eingeführt und die Reaktion durch Zutropfen der Säure und gelindes Erwärmen eingeleitet. In dem Maße als die Zersetzung fortschritt wurde mit dem Zusatz von Säure fortgefahren. In jeder Operation wurden nur 50 g Brom dargestellt, im ganzen zirka 1000 g. Zur weiteren Reinigung wurde es in einer konzentrierten Lösung von Calciumbromid gelöst und daraus nochmals abdestilliert. Dieses Calciumbromid war nach Stas aus reinem, halogenfreiem Calciumoxyd und dem in vorbeschriebener Weise dargestellten Brom bereitet worden.

Der Bromwasserstoff wurde durch direkte Vereinigung der Komponenten unter katalytischer Beschleunigung durch Platinasbest gewonnen. Der Wasserstoff, bereitet durch Zersetzung von »Hydron«, einer Bleinatriumlegierung mit Wasser, passierte zunächst einen mit Stangenkali gefüllten Trockenapparat, sodann eine mit Brom beschickte Gaswaschflasche und gelangte schließlich in ein Jenenser Hartglasrohr, in welchem der Platinasbest mittels eines elektrischen Ofens auf zirka 400° erhitzt wurde. Der gebildete Bromwasser-

<sup>1</sup> Herrn H. H. Dow in Midland, Michigan, der uns diese Salze zur Verfügung stellte, statten wir an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank ab.

stoff wurde in eisgekühltes Wasser eingeleitet. Da die verdünnte Lösung stets überschüssiges Brom enthielt, so wurde dieses zunächst ausgekocht, wobei die letzten Spuren etwa vorhandenen Jods entweichen mußten, die Säure sodann mittels Quarzkühler abdestilliert und das Destillat in einem Quarzkolben gesammelt.

### Calciumbromid.

In dieser reinen Bromwasserstoffsäure, welche nach der Destillation nicht mit Glas in Berührung gekommen war, wurde das Calciumcarbonat gelöst. Zu diesem Zwecke wurde es zunächst auf einem elektrischen Heizer genügend hoch erhitzt, um es vollständig zu trocknen und von den zurückgebliebenen Ammonsalzen zu befreien. Wenn trotzdem noch Spuren derselben hinterbleiben sollten, so stören sie doch die weitere Analyse des Bromids nicht, da sie noch unterhalb des Schmelzpunktes des letzteren absublimieren. Das Carbonat wurde dann partienweise in die im Quarzkolben befindliche Säure eingetragen, so lange überhaupt noch eine Gasentwicklung stattfand, die Lösung ganz schwach angesäuert, in eine Quarzschale übergeführt und auf einem elektrischen Heizer zur Konzentration eingedampft. Dabei trat stets Gelbfärbung auf, herrührend von Brom, welches durch Spuren von zurückgebliebenem Nitrat zur Ausscheidung gebracht wurde.

Bei den folgenden Krystallisationen des Bromids wurde Gewicht darauf gelegt, möglichst kleine und somit von Einschlüssen freie Kryställchen zu erhalten, was durch kräftiges Rühren der eisgekühlten Lösung mit einem Platinspatel leicht erreicht wurde. Das Salz wurde neunmal umkrystallisiert, wobei natürlich der größte Teil desselben in den Mutterlaugen blieb und nur eine für zwei Analysen (Nr. 16 u. 17) ausreichende Menge gewonnen wurde. Calciumbromid I aus Calciumnitrat I.

Ein zweites Bromidpräparat, stammend aus Nitrat II wurde in gleicher Weise hergestellt, jedoch nur viermal krystallisiert. Es diente für alle Analysen mit Ausnahme der obgenannten Nr. 16 u. 17.

Die gesammelten Mutterlaugen von Calciumbromid I wurden konzentriert und das daraus erhaltene Bromid viermal



krystallisiert. Dieses Präparat diente für Vorversuche, die den Zweck hatten, die Analysenmethode zu studieren. Vor der letzten Filtration wurde in allen Fällen die Lösung durch einen Platin-Munroetiegel filtriert, was wichtig ist, da trotz aller angewandten Sorgfalt während der vielen mit dem Krystallisieren und Filtrieren verbundenen Manipulationen Staub aus der Laboratoriumsluft in die Lösung gelangt. Das krystallisierte Bromid wurde immer in Platintrichtern mit Hilfe einer elektrisch betriebenen Zentrifuge von Mutterlauge befreit. Alle Operationen, wie Auflösen, Konzentrieren der Lösung und Einfüllen des festen Salzes in die Platintrichter der Zentrifuge, wurden in einem großen Glashause vorgenommen, das aus einigen Glasscheiben hergestellt worden war, die nur von außen durch ein leichtes Holzgerüst zusammengehalten wurden. Die Kanten der Glasscheiben waren sorgfältig mit der Feile abgerundet und überdies noch mit der Länge nach aufgeschnittenem Kautschukschlauch überzogen, um ein Absplittern von Glaspartikelchen zu verhindern. Die Konzentrierung der Lösungen wurde stets auf einem elektrischen Heizer vorgenommen, da bei Verwendung von Gasheizung eine Verunreinigung der Präparate durch Schwefelverbindungen befürchtet werden mußte. Zur Herstellung dieses Heizers wurde eine dünne quadratische Quarzplatte von 10 *cm* Seitenlänge mit Nichromband umwickelt, dieser eigentliche Heizkörper mit einer zweiten Quarzplatte bedeckt und das Ganze in ein aus »Eternit« gefertigtes Kästchen eingebaut, dessen etwa 5 *cm* hoher Hohlraum unterhalb der Quarzplatten mit Asbest ausgefüllt wurde. Zur Fixierung der Quarzplatten sowie zum Aufkitten der 5 *cm* hohen Glasfüße auf welchen der ganze Apparat ruhte, diente eine porzellanartige Masse, das sogenannte »Caementium«. Durch Anwendung dieses Heizers wurde es vermieden, blankes Metall in das Innere des Glashauses zu bringen.

#### **Entwässerung und Schmelzung des Calciumbromids.**

Das krystallwasserhaltige Salz mußte zunächst möglichst weit entwässert werden. Versuche, diese Entwässerung bei höherer Temperatur vorzunehmen, schlugen fehl. Das Bromid schmilzt schon bei zirka 38° in seinem Krystallwasser, verliert

den größten Teil desselben bei weiterer Erhitzung, wird dann wieder fest und bei neuerlicher Steigerung der Temperatur tritt Verspritzen ein. Vermieden wird dies, wenn das Salz zuerst bei möglichst niedriger Temperatur so weit entwässert wird, daß sein Schmelzpunkt oberhalb zirka  $200^{\circ}$  zu liegen kommt. Zu diesem Zwecke wurde es in einen Hempelschen Exsikkator gebracht, der mit reinem Marmoralkali beschickt und mit der Gerykpumpe vollständig evakuiert war. Das Salz befand sich dabei in einer flachen Platinschale. Nach achttägigem Stehen war es soweit verwittert, daß der Exsikkator nun in einem Thermostaten auf zirka  $50^{\circ}$  bis  $60^{\circ}$  erhitzt werden konnte, bei welcher Temperatur in weiteren acht Tagen die Entwässerung genügend weit fortgeschritten war, um das Salz gefahrlos schmelzen zu können.

Zur Schmelzung des Bromids diente ein umfangreicher Apparat, der es gestattete, das Salz in einem Strome von trockener Luft, Stickstoff oder Bromwasserstoff zu erhitzen. Durch einfaches Drehen von Glashähnen konnte jeder beliebige Gasstrom durch das Schmelzrohr geleitet werden.

Die Luft wurde zunächst in einem mit Glasperlen beschickten Turm mit alkalischer Permanganatlösung gewaschen, passierte sodann ein zirka 1 m langes und 4 cm weites Glasrohr, gefüllt mit frisch geschmolzenem Kali und schließlich ein langes U-Rohr mit im Sauerstoff sublimiertem Phosphorperoxyd. Die Trocknung durch das Kali war so energisch, daß selbst nach Beendigung der ganzen Untersuchung nicht einmal die zuerst mit der Luft in Berührung kommenden Partien des Phosphorperoxyds auch nur Spuren von Syrupbildung zeigten.

Der Stickstoff wurde nach dem alten Verfahren durch Überleiten eines mit Ammoniakdämpfen gesättigten Luftstromes über glühendes Kupfer hergestellt. Die mit Permanganatlösung gewaschene Luft passierte eine mit reinem konzentrierten Ammoniak gefüllte Waschflasche, dann die im Hartglasrohr auf elektrischem Wege zur Rotglut erhitzte Kupferspirale, weiter zwei große Waschflaschen mit 50 prozentiger Schwefelsäure, um den Überschuß des Ammoniaks abzugeben, und gelangte schließlich in den Trockenapparat. Dieser bestand aus drei Trockentürmen, die mit kleinen mit konzentrierter Schwefel-

säure berieselten Glaskugeln gefüllt waren und einem hinter die Türme geschalteten längeren Glasrohr, das mit in Drahtform gepreßtem metallischem Natrium beschickt war. Das Natrium war in einem Strome trockener Kohlensäure direkt in das Rohr gepreßt worden und bewahrte deshalb vollkommenen Metallglanz.

Der Bromwasserstoff wurde in schon vorbeschriebener Weise durch Überleiten von Bromdampf und Wasserstoff über erhitzten Platinasbest hergestellt und noch energisch mittels reinen, geschmolzenen Calciumbromids getrocknet. Alle Teile des Apparates waren aneinander geschmolzen oder, wo dies nicht möglich war, durch Glasschliffe verbunden. Zahlreiche elastische Glasfedern ermöglichten es, einzelne Teile des Apparates, die wiederholt frisch beschickt werden mußten, wie die Ammoniak-, Brom- und Schwefelsäureflaschen, gefahrlos herauszunehmen. Kautschukverbindungen waren bei dem ganzen Apparate absolut vermieden worden. Alle Glashähne waren mit Polierrot nachgeschliffen und wurden nur an den Rändern mit reinem Vaselin ein wenig geschmiert, wobei darauf geachtet wurde, daß der Mittelteil des Konus vom Schmiermittel frei blieb.

Die eigentliche Schmelzung wurde in dem in Harvard üblichen Schmelz- und Einfüllapparate vorgenommen, der es gestattet, die geschmolzene Substanz ins Wägerohr zu überführen, ohne sie an die feuchte Außenluft zu bringen. Das Schmelzrohr bestand aus durchsichtigem Quarz und gelangte in der neuen Form zur Anwendung, wie sie jüngst von Richards und Willard<sup>1</sup> beschrieben worden war. Zur Heizung diente wieder Nichromband, das direkt um das Quarzrohr gewickelt war. Wärmeverlust wurde durch eine Asbesthülle verhindert, die aus einem aus Asbestpappe fest gewickelten und der Länge nach durchschnittenen Zylinder bestand, dessen untere Hälfte mittels eines Trägers fest an das Schmelzrohr gepreßt wurde, während die obere mit einer Handhabe versehene Hälfte als abnehmbarer Deckel diente. Durch diese Einrichtung war es ermöglicht, jederzeit den Schmelzprozeß zu verfolgen. Zutritt von Feuchtigkeit aus der Außenluft in das Innere des Schmelzrohres war vollständig ausgeschlossen, da

---

<sup>1</sup> Richards und Willard: Journ. Am. ch. Soc. 32, 4 (1910).

das kleine Ansatzrohr desselben, durch welches allein die Kommunikation hergestellt wurde, mit geschmolzenem Calciumbromid beschickt war und überdies stets im Apparate durch Vorschaltung einer mit Kalilösung gefüllten Waschflasche ein Überdruck erzeugt wurde. Die Detailausführung des Schmelzprozesses gestaltete sich folgendermaßen. Das in einem Platinschiffchen enthaltene Bromid wurde in das Quarzrohr gebracht und nun zunächst während zirka  $1\frac{1}{2}$  Stunden ein Strom von trockenem Stickstoff hindurchgeleitet, um die Luft vollständig zu verdrängen. Dabei wurde die Temperatur allmählich gesteigert, und zwar in dem Maße als das Wasser verdampfte, jedoch nicht über 300 bis 350° hinaus. Bei dieser Temperatur wird fast vollständige Entwässerung erzielt, jedenfalls können nur mehr Spuren davon zurückbleiben, denn während des nachfolgenden Schmelzprozesses ist in den kälteren Teilen des Apparates keinerlei Kondensation von Wasserdampf zu beobachten.

Sobald die Erhitzung soweit vorgeschritten war, wurde durch Drehen eines Dreiweghahnes trockener Bromwasserstoff gemischt mit überschüssigem Wasserstoff durch das Schmelzrohr geleitet und gleichzeitig die Temperatur gesteigert. Bei Gelbglut trat ruhiges Schmelzen ein. Das Bromid wurde nun zirka 20 Minuten im Schmelzfluß erhalten und durch leichtes Beklopfen des Rohres von Gasblasen möglichst befreit. Hierauf wurde der Wasserstoff abgestellt und wieder Stickstoff eingeleitet und gleichzeitig die Temperatur durch Einschalten von Widerstand auf zirka 400° erniedrigt. War der Bromwasserstoff vollständig verdrängt, so wurde der Heizstrom ganz abgestellt und das Bromid im Stickstoffstrom abkühlen gelassen. Schließlich wurde der Stickstoff durch Luft verdrängt. Während dieser Operation wurde der rückwärtige Teil des Einfüllapparates, in welchem sich das Wägegglas befand, zeitweilig mit einer Gasflamme erwärmt, um etwa an den Glaswänden adhären den Bromwasserstoff zu entfernen. Schließlich wurde das Schiffchen mittels eines langen Glasstabes in das Wägegglas geschoben, letzteres verschlossen und in den Exsikkator gebracht.

### Wägung und Auflösung des Calciumbromids.

Nachdem der Exsikkator mindestens fünf Stunden in der Nähe der Wage gestanden hatte, wurde gewogen, und zwar unter Verwendung eines Gegengewichtes, bestehend aus Wägeglasten, Schiffchen von gleicher Größe und gleichem Gewichte wie die Originalapparate. Zwei aufeinander folgende Wägungen des Bromids stimmten unter diesen Umständen stets innerhalb  $0.02 \text{ mg}$ . In gleicher Weise wurde auch das leere Schiffchen mit Wägeglasten gewogen und dabei die Vorsicht angewandt es vor der Wägung im Schmelzapparate im trockenen Luftstrom auszuglühen und somit auch das Wägeglasten mit trockener Luft zu füllen. In dieser Hinsicht waren also die Versuchsbedingungen bei beiden Wägungen dieselben.

Daß der Apparat in allen seinen Teilen tadellos funktionierte, war daran zu erkennen, daß in zwei Fällen, in welchen schon geschmolzenes und gewogenes Bromid nochmals geschmolzen wurde, bei nachfolgender Wägung keine oder wenigstens nicht einige wenige Hundertstel Milligramm überschreitende Gewichtsveränderung zu beobachten war. Das leere Platinschiffchen wurde ohne Wägeglasten jedesmal vor und nach dem Versuche gewogen und sein Gewichtsverlust, in vielen Fällen gleich Null, betrug niemals mehr als  $0.05 \text{ mg}$ .

Die Auflösung des Bromids wurde in einem 3 Liter fassenden Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel vorgenommen. Es war notwendig, den Stöpsel der neuen Kolben mit Polierrot oder mit Wasser allein nachzuschleifen, da sonst beim Ein- und Ausdrehen desselben leicht Glasstaub in die Lösung gelangen konnte. In diesen Kolben wurde das Platinschiffchen gebracht und mit zirka  $100 \text{ cm}^3$  Wasser übergossen. Mit diesem Wasser war zuvor das Wägeglasten ausgespült worden, da es ja immerhin möglich war, daß während der verschiedenen Manipulationen, die mit der Wägung verbunden sind, Splitter vom Bromid losgelöst worden sind. Nachdem das Bromid nach etwa halbstündigem Stehen in dem verschlossenen Kolben gelöst war, wurde die stets klare Lösung auf Neutralität geprüft. Da nämlich das Calciumbromid beim Erhitzen an der Luft sehr leicht Brom abspaltet im Gegensatz zu den

weit beständigeren Bromiden von Strontium und Barium, so war zu befürchten, daß während des Erhitzens im Stickstoffstrom durch Spuren von Sauerstoff, die immerhin darin vorhanden sein konnten, eine geringe Zersetzung stattgefunden habe. Andererseits war es auch möglich, daß das geschmolzene Bromid überschüssigen Bromwasserstoff zurückhalte. In dieser Vermutung wurden wir durch die Tatsache bestärkt, daß die ersten Analysen, zwar nicht mit reinster Substanz, aber mit aller Sorgfalt ausgeführt, schwankende Resultate gaben, welche Differenzen bis zu 1·5 Einheiten der zweiten Dezimale des Atomgewichtes aufwiesen. Da wir der Zuverlässigkeit der Analysenmethode sicher waren und alle anderen denkbaren Versuchsfehler ausgeschaltet hatten, blieb nur die eine Erklärung übrig, daß das geschmolzene Bromid nicht immer vollkommen neutral sei, vielmehr manchmal einen Überschuß oder ein Manko an Brom aufweise. Da es nun möglich erschien, daß das Calciumbromid in wässriger Lösung hydrolytische Spaltung erfahre, konnte die Anwendung von Indikatoren nicht ohne weiteres Aufschluß über die Neutralität der Lösung geben, es war vielmehr notwendig, eine Vergleichslösung zu Hilfe zu nehmen. Dieses zu Vergleichszwecken dienende Bromid wurde in gleicher Weise wie das Originalpräparat aus reinen Materialien hergestellt und aus neutraler Lösung in Quarzschalen fünfmal umkrystallisiert und in der Platinzentrifuge sehr sorgfältig abgeschleudert. Nachdem vor der ersten Krystallisation der Lösung ein paar Tropfen freier Säure zugesetzt wurden, war es unmöglich, daß etwa Carbonat in Lösung gehalten würde, andererseits genügten die fünf Krystallisationen sicherlich, um jede Spur überschüssiger Säure zu entfernen. Zur Herstellung der Standardlösung wurde die gleiche Menge wasserhaltigen Bromids, wie sie zur Analyse angewandt worden war, in dem gleichen Volumen Wasser gelöst. Wichtig war die Frage, welcher Indikator anzuwenden sei. Methylorange erwies sich als unbrauchbar, weil nicht genügend empfindlich und wir benutzten deshalb das weit empfindlichere Methylrot in gesättigter wässriger Lösung. Das Methylrot war vorher in Wasser umkrystallisiert worden und seine Lösung wurde im Nephelometer auf Chlor untersucht. Sie war vollständig chlorfrei. Zur

Ausführung der Neutralitätsprobe wurde in jede der zu vergleichenden Bromidlösungen  $10\text{ cm}^3$  des Indikators gebracht und die eintretende Färbung sorgfältigst verglichen. Es zeigte sich nun, daß die Bromidlösung in den seltensten Fällen neutral war, vielmehr erschien sie stets, mit Ausnahme von zwei Fällen, gelblich oder rötlich, allerdings war dabei der Farbenunterschied der beiden Lösungen so gering, daß er ohne Standard überhaupt nicht hätte ermittelt werden können. Damit war aber der Beweis für die Richtigkeit unserer Vermutung erbracht und es erübrigte nur noch, quantitativ durch Titration mit  $\frac{1}{2}$  n-100 Lösungen von Salpetersäure und Kalilauge die Menge des Calciumoxyds oder der freien Säure zu ermitteln, was unschwer mit großer Schärfe zu erreichen war. Gewöhnlich genügten 2 bis 3 Tropfen der Säure- oder Laugelösung, um Neutralität zu erreichen, doch in einigen Ausnahmefällen wurden hiezu bis zu 5 Tropfen benötigt. Diese Abweichungen von der Neutralität ließen die anfänglichen schwankenden Resultate verständlich erscheinen und bedingten größere Fehler, als sie bei der Genauigkeit der angewandten Analysenmethode erlaubt sind.

Nach der Neutralitätsprobe wurde die Lösung mit einem Liter reinsten Wassers verdünnt, das Schiffchen mittels eines starken, geeignet gebogenen Platindrahtes über das Flüssigkeitsniveau herausgehoben, mit Wasser von allen Seiten abgespült und sodann in ein Becherglas gebracht und daselbst nochmals wiederholt mit Wasser gewaschen. Die Waschwässer wurden natürlich zu der Lösung hinzugefügt.

Die Analyse des Bromids wurde nach zwei Methoden ausgeführt, und zwar zunächst nach der titrimetrischen zur Ermittlung der zur Fällung des Broms benötigten Silbermenge und dann gravimetrisch durch Wägung des gefällten Silberbromids.

### **Bestimmung des Verhältnisses von Calciumbromid zu Silber.**

Silber. Das für diese Versuche notwendige Silber war in der folgenden Weise hergestellt worden. Käufliches Silbernitrat wurde in Wasser gelöst und die konzentrierte Lösung in einer

Platinschale unter Eiskühlung mit reinster konzentrierter Salpetersäure gefällt. Die Säure war mittels Quarzkühlers destilliert worden und nur das letzte Drittel des Destillates wurde verwendet, das erste verworfen und das zweite für weitere Destillationen aufbewahrt. Das auskrystallisierte Silbernitrat wurde in der Platinzentrifuge abgeschleudert und in dieser Weise stets unter Verwendung von Plattingefäßen fünfmal umkrystallisiert.

Die Reduktion des Silbernitrats zu metallischem Silber wurde durch ameisensaures Ammonium bewirkt. Dieses Salz war aus frisch destillierter Ameisensäure und ebenfalls mittels Platinkühlers destilliertem und im Platinkolben kondensiertem Ammoniak hergestellt worden. Das Silbernitrat wurde in viel Wasser gelöst und allmählich mit der Ammoniumformiatlösung versetzt. Das gefällte pulverige Metall wurde nun durch Stehenlassen mit oft gewechseltem Wasser und Dekantation so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr die Neßlersche Reaktion auf Ammoniak zeigte. Sodann wurde das Silber in der Platinzentrifuge abgeschleudert und bei  $200^{\circ}$  in einem Strome trockenen Wasserstoffs getrocknet. Damit war es zum Schmelzen vorbereitet. Das Schmelzen selbst wurde in einem Porzellanrohr in mit reinstem Kalk ausgekleideten Porzellanschiffchen vorgenommen. Es ist vielleicht nicht unnötig, die Herstellung dieser Kalkschiffchen zu beschreiben, da sie für die Reinheit des Silbers von wesentlicher Bedeutung sind. Reinstes Calciumcarbonat, dessen Herstellung schon eingangs beschrieben worden war, wurde im Luftstrome bei zirka  $1000^{\circ}$  kalziniert. Diese Operation wurde in einem weiten Berliner Porzellanrohre vorgenommen, das auf elektrischem Wege mittels Nichromband erhitzt wurde. Die beiden offenen Enden des Rohres waren mit Hempelschen Stopfen verschlossen, welche vermöge ihrer Kühlvorrichtung ein Heißwerden des Kautschuks verhindern. Das reine Calciumoxyd wurde mit dem zehnten Teile seines Gewichtes an entwässertem reinem Calciumnitrat verrieben und neun Zehntel dieses Gemisches nochmals calciniert. Dabei zieht sich das Kalkgemisch stark zusammen, wird deshalb mit dem restierenden Zehntel innig vermischt und schließlich in die Schiffchen gebracht, so daß letztere damit fast



vollständig ausgefüllt sind. Durch Aufführung von Zwischenwänden werden in den Schiffchen drei bis vier flache Mulden hergestellt, die zur Aufnahme des Silbers bestimmt sind. Die so vorbereiteten Schiffchen werden nun nochmals bei möglichst hoher Temperatur im Luftstrom ausgeglüht. Die Kalkfüllung erscheint nach dem Abkühlen genügend fest, um mehrere Schmelzungen auszuhalten.

In diesen Schiffchen wurde nun das Silber im Wasserstoffstrom geschmolzen, und zwar in dem schon oben erwähnten elektrisch geheizten Porzellanrohre. Während des Schmelzens zieht es sich ganz in die Mulden hinein, darin zu Reguli von beliebiger Größe erstarrend. Es empfiehlt sich, ganz langsam abzukühlen, da sich sonst in den Metallkugeln kraterförmige Vertiefungen bilden, die unnützerweise die Oberfläche vergrößern und auch leicht Unreinheiten einschließen können. Die Metallreguli werden mit verdünnter Salpetersäure geätzt, mit Wasser gewaschen und bei  $200^{\circ}$  getrocknet. Aufbewahrt wird das Metall in einer bedeckten Glasschale im Exsikkator über Ätzkali. Vorgehende Versuche von Richards zeigen, daß so hergestelltes Silber den höchst erreichbaren Reinheitsgrad aufweist.

Fällung und Titration. Die zur Fällung des Broms benötigte Silbermenge wurde aus dem Gewichte des Bromids nach Anbringung der sich auf Grund der Neutralitätsprobe ergebenden Korrekturen berechnet. Als Grundlage für die Berechnung diente das in vorläufigen Analysen ermittelte angenäherte Atomgewicht des Calciums. Zur Auswägung des Silbers wurde das Metall direkt auf die Wagschale gebracht gegen eine Tara, die zuvor durch Auflegen geeichter Gewichte ermittelt worden war. Es bereitete keine Schwierigkeiten, die berechnete Silbermenge in Form verschieden großer Reguli aufzuliegen, eventuell wurden die letzten Zehntel Milligramm aus einer Standardlösung von bekanntem Gehalte zugefügt. Das Silber wurde in einen 1.5 l fassenden Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Kühlrohr gebracht, mit  $25\text{ cm}^3$  reinster destillierter Salpetersäure und der gleichen Menge Wasser übergossen und durch gelindes Erwärmen auf dem elektrischen Heizer gelöst. Die Lösung wurde zur vollständigen Vertreibung nitroser Dämpfe ausgekocht, wobei

natürlich jedes Blasenwerfen vermieden wurde und sodann auf einen Liter mit reinstem Wasser verdünnt.

Die Silberlösung wurde im Dunkelzimmer bei rotem Licht zu der Bromidlösung allmählich zugefügt, wobei letztere in möglichst fortwährender Bewegung erhalten wird. Diese Operation ist recht delikate, da natürlich die größte Vorsicht anzuwenden ist, daß nichts von der Silberlösung verloren geht. Dennoch ziehen wir es vor, die Fällung in dieser Weise auszuführen, als etwa einen Scheidetrichter mit Glashahn für die Einführung der Silberlösung zu benutzen, da der Glashahn sicherlich nur sehr schwer auszuwaschen ist und leicht eine Fehlerquelle darstellen kann. Der Silberkolben wurde natürlich stets sorgfältigst gewaschen und das letzte Waschwasser im Nephelometer auf Silber untersucht. Nach der Fällung hatte die Lösung stets ein Volumen von zirka  $2500 \text{ cm}^3$ . Sie wurde zunächst nur ganz wenig geschüttelt, um innige Mischung ohne dichtes Zusammenballen des Niederschlages zu bewirken und dann für 24 Stunden im Dunkelraum, bedeckt mit schwarzem Tuch, stehen gelassen. Es war zu erwarten, daß während dieser Zeit ein vollständiges Gleichgewicht sich einstellen, d. h. etwa vom Niederschlag okkludierte Lösung durch Diffusion ausgesaugt und somit völlige Fällung ermöglicht werde.

War dies erreicht, so wurde während zirka 20 Minuten energisch geschüttelt. Der Niederschlag ballte sich sehr gut zusammen und setzte sich nach kurzem Stehen so weit ab, daß nun mit der überstehenden klaren Lösung Partikelchen von Silberbromid, die oberhalb des Flüssigkeitsniveaus an den Kolbenwänden haften blieben, leicht heruntergespült werden konnten.

Im Lauf dieser Operationen wurde natürlich der Kolben niemals geöffnet und besondere Sorgfalt darauf verwandt, daß nicht Spuren von Niederschlag in dem konischen Zwischenraume zwischen dem unteren Ende des Stopfens und der Kolbenwand haften bleiben. Vor dem Verschließen des Kolbens war die im Innern befindliche Luft stets durch Auflegen der Handflächen erwärmt worden, was zur Folge hatte, daß beim Öffnen die Luft eingesaugt, nicht aber ausgepreßt wurde; andernfalls wären immerhin Verluste an Lösung, die sich zwischen Stopfen

und Glaswand festgesetzt hatte, möglich gewesen. Es wurde auch stets der Stopfen erst dann aufgesetzt, wenn durch leichtes Umschwenken des offenen Kolbens genügende Mischung des Inhaltes bewirkt war, so daß nahezu vollständige Fällung vorausgesetzt werden konnte.

War die Lösung nach wiederholtem Schütteln und mehrstündigem Stehen ganz klar abgesetzt, so konnte zur Titration geschritten werden. Der Kolben wurde mit kaltem Wasser abgekühlt, geöffnet und Glasstopfen sowie Kolbenhals sorgfältig mit reinstem Wasser abgespült. Sodann wurden mit einer Pipette zwei Proben der Mutterlauge von je  $25\text{ cm}^3$  entnommen und in die Nephelometerröhren gebracht. Die eine Probe wurde mit  $1\text{ cm}^3$  Silberlösung (1 : 1000) und die andere mit der gleichen Menge entsprechend konzentrierter Bromidlösung versetzt und beide mit zweckdienlich gekrümmten Glasstäben durchgerührt. Die Vergleichung der beiden Proben im Nephelometer gestattete es mit Leichtigkeit und absoluter Genauigkeit,  $0\cdot01\text{ mg}$  Silber, respektive Brom in  $1000\text{ cm}^3$  der Mutterlauge zu konstatieren. Je nach dem Ausfall der Nephelometerprobe wurde nun aus Standardlösungen (0·1 : 1000) die entsprechende Menge des fehlenden Fällungsmittels, sei es Brom oder Silber, zugesetzt und nach energischem Schütteln und Absitzenlassen eine neuerliche Prüfung vorgenommen. Dies wurde so oft wiederholt, bis das Nephelometer den Endpunkt der Reaktion anzeigte.

Die Nephelometerröhren wurden nach der Füllung und Durchmischung immer zirka  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden ruhig stehen gelassen. Es hatte sich nun als notwendig erwiesen, sie während dieser Zeit sowie auch während der Beobachtung im Apparate mit Glaskappen bedeckt zu halten um Eindringen von Staub zu verhindern, der in Anbetracht der geringen Mengen des Niederschlages leicht eine Erhöhung der Trübung und somit Fälschung der Beobachtungsergebnisse verursachen konnte. Diese Glaskappen waren aus etwa  $5\text{ mm}$  langen weiten Glasröhren und mit Siegellack aufgeklebten planparallelen Glasplatten hergestellt worden.

Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate von sechs Analysen wieder. Wir legen besonderen Wert darauf,

daß dieselben eine komplette Analysenserie darstellen, ausgeführt mit wechselnden Mengen zweier verschiedener Bromidproben. In dieser Serie wurde nur eine Analyse verworfen, die nicht zu Ende geführt werden könnte, da infolge eines Schreibfehlers bei der Berechnung der erforderlichen Silbermenge ein Dezigramm Silber zu viel angewandt worden war, wodurch die Durchführung der Titration unmöglich gemacht wurde.

Nummer der Analyse	Gewicht des CaBr <sub>2</sub> im Vakuum	Gewicht des Ag im Vakuum	Ca Br <sub>2</sub> : Ag	Atomgewichte des Ca Ag 107·88
11	4·20860	4·54252	0·926490	40·068
12	4·58644	4·95025	0·926507	40·071
14	5·34866	5·77303	0·926491	40·068
15	7·23724	7·81126	0·926514	40·073
16	4·67673	5·04779	0·926491	40·068
17	7·41636	8·00455	0·926518	40·074
	<u>33·47404</u>	<u>36·12940</u>	<u>0·926502</u>	<u>40·0703</u>

Aus diesen sechs Analysen ergibt sich demnach für das Atomgewicht des Calciums der Wert 40·0703, falls Silber gleich 107·88 in Rechnung gesetzt wird. Die Analysenresultate geben als weiteste Grenzen, zwischen denen das Atomgewicht des Calciums liegen sollte, 40·068 und 40·074. Der »wahrscheinliche Fehler«, berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate, beträgt 0·0007.

Es ist besonders wichtig, daß zwei verschiedene Bromidpräparate nahezu identische Resultate gaben. Neunmal krystallisiertes Bromid, verwendet zu den Analysen Nr. 16 und 17, gab als Mittelwert 40·071 und viermal krystallisiertes Bromid, verwendet zu den Analysen 11 bis 15, gab 40·070. Dies zeigt, daß beide Präparate wirklich rein waren, denn es ist nicht anzunehmen, daß, wenn wirklich Verunreinigungen vorhanden wären, ein neunmal krystallisiertes Produkt keine Differenzen in den Analysenresultaten zeigen würde gegenüber einem nur viermal krystallisierten, besonders wenn die energisch wirkende Zentrifuge zur Anwendung gebracht worden war.

### Bestimmung des Verhältnisses von Calciumbromid zu Silberbromid.

Zur Fällung der Bromidlösung wurde das erforderliche Silber abgewogen, und zwar 0·02 bis 0·03 g mehr als der theo-

retischen Menge entsprach, in Salpetersäure gelöst und die Lösung auf einen Liter verdünnt. Die Fällung und Nachbehandlung der Lösung wurden in gleicher Weise ausgeführt wie in den vorgehenden Titrationsversuchen beschrieben worden war, bis zu dem Punkte, wo vollständige Klärung eingetreten war. Die klare überstehende Lösung wurde immer im Nephelometer auf überschüssiges Silber untersucht und sodann zur Filtration geschritten.

Zur Filtration dienten Platin-Munroetiegel in der neuen von Richards<sup>1</sup> angegebenen Form, die sich im hiesigen Laboratorium bei früheren Untersuchungen sehr bewährt hatten. Die Reinigung der Tiegel wurde durch Cyankaliumlösung bewirkt, die man einmal unter ihrem eigenen Druck durch die poröse Schicht hindurchlaufen ließ. Hierauf wurden die Tiegel mit ganz verdünnter Salpetersäure ausgekocht und an der Wasserstrahlpumpe mit zirka einem Liter reinsten Wassers sorgfältig gewaschen. Da selbst 5prozentige Cyankaliumlösung, wie sie zur Reinigung angewandt wurde, den Platinschwamm allmählich zerstört, so war es von Zeit zu Zeit notwendig, die Filterschicht durch Aufsaugen von feinst verteiltem Platin zu reparieren. Die gereinigten Tiegel wurden über Nacht bei 190° getrocknet und die Filterschicht mit einer perforierten Platinplatte bedeckt, welche eine leichtere Entfernung des Niederschlages ermöglicht.

Zum Zwecke der Filtration wurde zunächst die klare Lösung durch den Filtriertiegel gegossen und der verbleibende Niederschlag nun zirka sieben bis zehn Mal mit je 100  $cm^3$  reinsten Wassers durch Dekantation gewaschen und schließlich mit Hilfe eines hydrostatisch wirkenden Spülapparates auf den Tiegel gebracht. Niemals wurden mehr als 1500  $cm^3$  Waschwasser verwendet. Mutterlauge und Waschwasser wurden separat aufbewahrt und im Nephelometer sorgfältig auf Bromgehalt untersucht. Die Filtration wurde stets unter einem Glasdach ausgeführt, welches den Zweck hatte, zu verhindern, daß Staub in den Tiegel gelange. Nachdem sie vollendet war, wurde der Tiegel sorgfältig äußerlich mit chemisch reinem Leinen

---

<sup>1</sup> Richards: J. Am. ch. Soc. 31, 1146 (1909).

abgetrocknet, in den elektrischen Trockenofen gebracht und daselbst während 16 Stunden bei zirka  $200^{\circ}$  belassen. Während dieser Zeit wurden das Fällungsgefäß, Mutterlauge und Waschwasser auf Bromgehalt untersucht. Der Fällungskolben wurde mit reinstem frisch destillierten konzentrierten Ammoniak ausgespült, wodurch etwa haften gebliebenes Silberbromid in Lösung gebracht wurde. Nach Neutralisation mit reiner Salpetersäure wurden  $25\text{ cm}^3$  in die Nephelometerröhre gebracht und mit überschüssiger Silberlösung versetzt. Durch Vergleich mit Standardlösungen, die in gleicher Weise durch Auflösen bekannter Mengen Silberbromid in Ammoniak und Neutralisation mit Säure hergestellt waren, konnte die im Kolben zurückgebliebene Menge Silberbromid genau ermittelt werden. Sie betrug niemals mehr als  $0.25\text{ mg AgBr}$ , meist weniger als  $0.1\text{ mg}$ , Mutterlauge und Waschwasser wurden separat in ähnlicher Weise untersucht. Sie wurden beide mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak geschüttelt, neutralisiert und nach Zusatz von Silberlösung im Nephelometer mit Standardlösungen verglichen.

Es geht absolut nicht an, den Standard einfach durch Fällung einer Bromidlösung von bekanntem Gehalt mit Silbernitrat herzustellen, da in diesem Falle das Aussehen des Silberbromids ein anderes ist, als wenn es aus ammoniakalischer Lösung mittels Säure gefällt worden ist. Infolgedessen wurde eine Lösung, enthaltend die  $0.1\text{ mg}$  Silber entsprechende Menge Kaliumbromid mit überschüssigem Silber gefällt, der Niederschlag in Ammoniak gelöst und diese Lösung nun als Standard benutzt. Die Mutterlauge erwies sich stets frei von Silberbromid. Nur in einem Falle enthielten  $2500\text{ cm}^3$  derselben  $0.51\text{ mg}$  Silberbromid und da konnte nachträglich bei der Untersuchung des Tiegels konstatiert werden, daß die Filtriermasse undicht geworden war. Die Waschwässer hingegen enthielten stets  $0.15$  bis  $0.2\text{ mg AgBr}$  pro Liter. Wir sahen davon ab, einen Mittelwert für diese Korrektur anzunehmen, sondern bestimmten dieselbe für eine jede einzelne Analyse in sorgfältigster Weise, da Zeit und Temperatur einen wesentlichen Einfluß auf die Quantität des gelösten Silberbromids ausüben. Der getrocknete Niederschlag wurde gewogen, in einen Porzellantiegel

übergeführt, was sich leicht bewerkstelligen ließ, da er stets zu einem kompakten Block zusammengesintert war, nochmals samt Tiegeldeckel gewogen und geschmolzen. Zu diesem Behufe wurde der Tiegel bedeckt in einen größeren Porzellantiegel gebracht und letzterer so hoch erhitzt, daß das Bromid langsam zusammenschmolz. Ein Spritzen während des Schmelzens wurde niemals beobachtet. Während des Abkühlens wurden die Tiegel in geneigter Stellung langsam gedreht, so daß das Bromid an den Tiegelwänden in dünner Schicht erstarrte und dabei den etwa vorhandenen Spuren Wasser reichliche Gelegenheit zur Verdampfung geboten wurde. Das geschmolzene Silberbromid war stets gelb gefärbt und vollkommen durchsichtig. Der Schmelzverlust betrug niemals mehr als  $0.2 \text{ mg}$  pro  $5 \text{ g}$  Ag Br, meist weniger.

Die Resultate der gravimetrischen Bestimmungen, welche nur als eine Bestätigung der mit weniger Fehlerquellen behafteten Titrationsergebnisse anzusehen sind, werden in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Auch diese sechs Analysen stellen eine fortlaufende Serie dar, ausgeführt nachdem eine vollständige Beherrschung der in Betracht kommenden Analysenmethode erlangt worden war.

Nummer der Analyse	Gewicht des Ca Br <sub>2</sub> im Vakuum	Gewicht des Ag Br im Vakuum	Ca Br <sub>2</sub> : Ag Br	Atomgewichte des Ca Br <sub>2</sub> Ag 107.88
18	10.18591	19.13778	0.532241	40.073
19	7.92400	14.88810	0.532237	40.072
20	6.78048	12.73961	0.532236	40.072
21	6.45970	12.13702	0.532231	40.070
22	5.95390	11.18684	0.532225	40.067
23	5.15998	9.69513	0.532225	40.067
	<hr/> 42.46397	<hr/> 79.78448	<hr/> 0.5322325	<hr/> 40.0702

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, daß die darin wiedergegebenen Zahlen eine volle Bestätigung der in ganz anderer Weise erhaltenen Resultate der ersten Tabelle darstellen. Aus den zur Fällung des Bromids notwendigen Silbermengen wurde geschlossen, daß das Atomgewicht des Calciums  $40.0702$  sein müsse und aus den neuen Resultaten ergibt sich der identische Wert  $40.0703$ . Auch diese letzte Zahl zeigt nur einen

kleinen »wahrscheinlichen Fehler« von 0·0007. Eine Erscheinung, die in jeder Analysenserie beobachtet werden kann, sollte erwähnt werden; nämlich die, daß in jedem Falle, in welchem größere Substanzmengen zur Verwendung kamen, die Resultate ein wenig höher sind. Die Tatsache mag rein zufällig sein; immer sind die Differenzen sehr klein und man hat derzeit das Recht anzunehmen, daß das Atomgewicht des Calciums sehr nahe sei dem Werte 40·07, wenn Silber gleich 107·88 angenommen wird. Für Silber gleich 107·87 wird Calcium gleich 40·066.

Berechnet aus diesen zwei Resultaten ergibt sich das Atomgewicht des Broms zu 79·916, wenn Silber gleich 107·88 ist, ein Wert, der identisch ist mit dem in anderen hiesigen Untersuchungen gefundenen. Dies zeigt, daß das Calciumbromid nahezu frei sein müsse von Okklusionen irgendwelcher anderer Salze.

#### **Zusammenfassung.**

Im folgenden seien in Kürze die wichtigsten in der vorliegenden Untersuchung erreichten Resultate wiedergegeben.

Es wurden Methoden zur Darstellung, Dehydrierung und Schmelzung von reinem Calciumbromid ausgearbeitet.

Calciumbromid erwies sich beim Schmelzen weniger beständig als die entsprechenden Barium- und Strontiumsalze. Durch Vergleich mit reinem krystallisiertem Salz konnten die geringen Abweichungen des geschmolzenen Bromids von der Neutralität nachgewiesen werden.

Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Calciumbromids wurde zu 3·353 bei 25° bestimmt. 33·47404 g des Calciumbromids verbrauchten 36·12940 g Silber zur vollständigen Ausfällung des Broms entsprechend einem Atomgewicht des Calciums gleich 40·070. Weiters gaben 42·46397 g Calciumbromid bei der Fällung 79·78448 g Silberbromid, woraus sich für das Atomgewicht der Wert 40·070 berechnet. Diese Zahl möge das Atomgewicht des Calciums repräsentieren, wenn für Silber der internationale Wert 107·88 gesetzt wird.

---