

Revision des Atomgewichtes des Calciums.

II. Analyse des Calciumchlorids¹

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 13. Oktober 1910.)

In einer früheren Abhandlung, die gleichfalls der Revision des Atomgewichtes des Calciums gewidmet war, berichteten wir über die Durchführung und die Resultate der quantitativen Analyse des Calciumbromids. Diese machten es wahrscheinlich, daß das Atomgewicht des Calciums etwas niedriger sei als der internationale Wert $40\cdot09$, nämlich ungefähr $40\cdot07$. Zwei Reihen von je sechs Analysen, nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt, hatten jede als Mittelwert diese Zahl ergeben.

Eine analoge Untersuchung eines zweiten Calciumsalzes mußte, wenn zu dem gleichen Werte führend, als eine wesentliche Stütze unserer Zahl gelten. Sollte sie jedoch abweichende Resultate ergeben, so war zu erwarten, daß es gelingen würde, etwa vorhandenen konstanten Fehlern, welche imstande waren, die Resultate einer der beiden Untersuchungen zu fälschen, auf die Spur zu kommen. Unter den in Betracht kommenden Calciumsalzen erschien am geeignetsten das Chlorid, dessen Analyse der eine von uns schon vor Jahren durch Ermittlung des Verhältnisses Calciumchlorid zu Silberchlorid begonnen hatte.

Wir bestimmten zunächst das Verhältnis von Calciumchlorid zu Silber durch gravimetrische Titration einer Lösung des reinen geschmolzenen Calciumsalzes mit Silberlösung von bekanntem

¹ Auch bei dieser Untersuchung hat uns die Carnegie-Institution in freigebigster Weise unterstützt.

Gehalt, eine Methode, die namentlich bei Chloridanalysen etwas zuverlässiger ist und zu genaueren Resultaten führt als die auf Wägung des gefällten Silberchlorids beruhende Methode. Eine Serie von sieben Titrationen des Chlorids ergab Resultate, welche in befriedigender Weise die bei der Bromidanalyse erhaltenen bestätigen.

Wie wohl stets bei den in Harvard ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen, soweit es sich um die Untersuchung von Halogeniden handelt, diese nach den beiden bekannten Methoden durchgeführt wird, so mußten wir uns diesmal doch nur mit einer einwandfreien Serie von Titrationen begnügen, da das Ende des Schuljahres und die damit verbundene Abreise des einen von uns unserer Arbeit ein Ziel setzte.

Wägungen und Vakuumkorrekturen.

Die Wägungen geschahen mit derselben Wage und in gleicher Weise, wie schon gelegentlich der Bromidanalyse besprochen wurde.

Zur Bestimmung der Vakuumkorrektur des Calciumchlorids wurde das spezifische Gewicht desselben mit Hilfe des von Baxter angegebenen Pyknometers bestimmt und bei 25° C. zu 2·152 gefunden.

Da das spezifische Gewicht der vergoldeten Messinggewichte 8·3 betrug, so ergaben sich folgende Vakuumkorrekturen:

	Dichte	Vakuumkorrektur für 1 g
Silber	10·49	—0·000030
Silberchlorid	5·56	+0·000071
Calciumchlorid	2·15	+0·000415

Darstellung der Materialien.

Als Ausgangsmaterial dienten zwei verschiedene Proben von Calciumcarbonat, die uns von der Bromiddarstellung übriggeblieben waren. Der leichteren Übersicht halber sei die Geschichte beider Proben kurz wiederholt.

Calciumcarbonat I wurde aus Nitrat gewonnen, das durch Auflösen von Marmor in reinsten Salpetersäure dargestellt und zehnmal umkrystallisiert worden war. Fünf dieser Krystallisationen wurden in Porzellan und die letzten fünf in Platin vorgenommen, wobei jedesmal die Mutterlauge mittels der Zentrifuge energisch abgeschleudert wurde. Im Marmor vorhandenes Eisen und Magnesia waren vor der ersten Krystallisation mittels Calciumoxyd ausgefällt worden. Die Lösung des reinen Nitrats wurde schließlich mit frisch destilliertem Ammoniumcarbonat gefällt.

Calciumcarbonat II war in folgender Weise gewonnen worden: Ein reines Calciumcarbonat aus den Vorräten des Laboratoriums, hergestellt aus zweimal umkrystallisiertem, eisen- und magnesiafreiem Calciumnitrat, wurde nochmals in reinsten Salpetersäure gelöst, das Nitrat viermal aus Platin unter Verwendung der Platinzentrifuge umkrystallisiert, in Wasser gelöst und mit frisch destilliertem Ammoniumcarbonat gefällt.

Zur Darstellung des Chlorids wurde das Calciumcarbonat in gereinigter Salzsäure gelöst. Reine Salzsäure des Handels wurde zunächst wiederholt mit kleinen Mengen Permanganat gekocht und sodann zweimal unter Zuhilfenahme eines Quarkühlers in einen Kolben aus gleichem Material destilliert. Vor der Auflösung wurde das Calciumcarbonat in einer Platinschale auf elektrischem Wege genügend hoch erhitzt, um es von Wasser und anhaftendem Ammoniumnitrat zu befreien. Die Chloridlösung wurde zur Konzentration eingedampft, das Chlorid dreimal krystallisiert und jedesmal mit Hilfe der Platinzentrifuge von Mutterlauge vollständig befreit.

So wurden zwei Proben von Calciumchlorid erhalten, die im folgenden, entsprechend dem Carbonat, das zu ihrer Darstellung diente, als Chlorid I und II bezeichnet werden.

Die Mutterlaugen von diesen beiden Chloriden wurden gesammelt, konzentriert und das erhaltene Salz viermal krystallisiert. Dieses stellt also ein Gemisch der beiden Chloride dar und diente als Chlorid III für mehrere Analysen.

Die Entwässerung des krystallisierten Chlorids ging schneller vor sich als die des Bromids. Ein vierzehntägiges Stehen im Hempel'schen Exsikkator genügte, um es so weit

verwittern zu lassen, daß es gefahrlos für Schmelzversuche verwendet werden konnte. Es hat dann schon so viel Wasser verloren, daß es auf 200 bis 300° erhitzt werden konnte, ohne zu verspritzen. Bei dieser Temperatur findet nahezu vollständige Entwässerung statt.

Schmelzen des Calciumchlorids.

Zur Schmelzung des Chlorids diente ein Apparat, der ähnlich konstruiert war wie derjenige für den gleichen Zweck bei der Bromidanalyse angewandte. Er gestattete, das Produkt in einem Strom von trockener Luft, Stickstoff oder reinem Chlorwasserstoff zu erhitzen. Die Trocknungsapparate für Luft und Stickstoff wurden schon in der ersten Mitteilung beschrieben und es erübrigt nur, ein paar Worte über den Chlorwasserstoffapparat zu sagen. Erzeugt wurde das Gas aus konzentrierter reiner Salzsäure, in welche konzentrierte Schwefelsäure zutropfen gelassen wurde. Aus dem als Generator dienenden Rundkolben, der mit eingeschliffenem Glasstopfen versehen war, gelangte es in den Trockenapparat, bestehend aus fünf mit kleinen Glaskugeln gefüllten Türmen. Diese wurden bis zu einem Drittel Höhe mit ausgekochter konzentrierter Schwefelsäure beschickt, so daß das Gas unter beträchtlichem Drucke durch das Trockensystem hindurchgepreßt wurde und die Möglichkeit einer ausreichenden Trocknung geboten war. Alle Teile des Apparates waren selbstverständlich aneinander geschmolzen und jede Kautschukverbindung vermieden.

Die eigentliche Schmelzung wurde in dem in Harvard üblichen Einfüllapparat ausgeführt, dessen Schmelzrohr natürlich wieder aus Quarz bestand und elektrisch geheizt wurde. Das im Exsikkator vorgetrocknete Chlorid wurde in einem gewogenen Platinschiffchen in das Quarzrohr gebracht und während ungefähr einer Stunde erhitzt, wobei die Temperatur langsam auf zirka 400° gesteigert wurde. Diese Zeit reicht aus, um den Apparat vollständig mit Stickstoff zu füllen und andererseits ist auch die Temperatur zur nahezu vollständigen Entwässerung des Salzes ausreichend. Sodann wurde durch

Drehen des Dreiweghahnes der Füllapparat mit dem Chlorwasserstoffgenerator verbunden und sobald aller Stickstoff verdrängt war, d. h. das austretende Gas in einer vorgelegten Waschflasche vollständig absorbiert wurde, konnte nunmehr die Temperatur bis zum Schmelzpunkt des Chlorids gesteigert werden. Nachdem dieses geschmolzen war, wurde noch zirka 15 Minuten weiter erhitzt, hierauf der Chlorwasserstoff abgestellt und Stickstoff eingeleitet, wobei aber das Chlorid so lange im Schmelzfluß erhalten wurde, bis der größte Teil des Chlorwasserstoffs verdrängt war. Erst dann wurde die elektrische Heizung abgestellt und das Produkt möglichst rasch im Stickstoff abkühlen gelassen.

Während des Abkühlens wurde eine auffallende Erscheinung beobachtet. Das im Moment des Festwerdens ganz glasig durchsichtige Produkt zeigte bald einzelne weiße Flecken, die sich allmählich, oft über die ganze Oberfläche ausbreiteten. Diese Flecke waren dadurch hervorgerufen, daß das glasig erstarrte Chlorid bei tieferer Temperatur in kleine Kryställchen zerfiel, welcher Zerfall manchmal direkt explosionsartig erfolgte, so daß Substanzpartikel aus dem Schiffchen herausgeschleudert wurden. Es hatte den Anschein, als ob man es hier mit einem Umwandlungsvorgang zu tun hätte, der an eine bestimmte Temperatur gebunden ist, und deshalb versuchten wir, möglichst rasch abzukühlen, um schnell über den Umwandlungspunkt hinwegzukommen. Der gewünschte Erfolg blieb jedoch aus. Hingegen konnte der Zerfall des Schmelzproduktes hintangehalten werden, wenn es durch längere Zeit im Stickstoffstrom geschmolzen erhalten wurde. Dies deutet darauf hin, daß offenbar Chlorwasserstoff von dem geschmolzenen Chlorid gelöst und beim Abkühlen wieder abgegeben wird, eine Erscheinung, die dem Spratzen des Silbers an die Seite zu stellen wäre. Jedenfalls ist der Zerfall von erheblicher Volumvergrößerung begleitet, was schon daran zu sehen ist, daß in einem Falle, in welchem ein dünnwandiges Platinschiffchen Verwendung fand, dieses so weit aufgetrieben wurde, daß es nicht mehr ohne Gewaltanwendung in das Wägegglas zurückgebracht werden konnte, was natürlich den Verlust des Versuches zur Folge hatte.

Nachdem das geschmolzene Chlorid vollständig abgekühlt und der Apparat wieder mit trockener Luft gefüllt war, wurde das Schiffchen in das Wägegglas zurückgebracht und im Exsikkator mindestens 6 Stunden in der Nähe der Wage stehen gelassen. Erst dann wurde in gewöhnlicher Weise die Wägung durch Substitution vorgenommen.

Das Platinschiffchen wird von dem geschmolzenen Calciumchlorid stärker angegriffen als vom Bromid, doch betrug die Gewichtsverluste des Schiffchens nie mehr als 0·00014, was bei den Titrationsmethoden weiter keine Rolle spielt.

Das gewogene Chlorid wurde nun in einen 3 l fassenden Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Glasstopfen gebracht und in zirka 100 cm^3 reinsten Wassers gelöst. Da uns schon die Untersuchung des Bromids gelehrt hatte, daß beim Schmelzen desselben nur in seltenen Fällen ein vollkommen neutrales Produkt erhalten werde, so war dies auch beim Chlorid nicht anders zu erwarten und wir nahmen hierauf gleich vom Anfang an Bedacht und titrierten die konzentrierten Lösungen mit $\frac{1}{100}$ normaler Salpetersäure, respektive Kalilauge unter Anwendung von Methylrot als Indikator. Auch diesmal waren die Abweichungen der Chloridlösungen von der Neutralität so gering, daß sie nur durch Vergleich mit einer Standardlösung sichergestellt werden konnten. Zur Herstellung der letzteren krystallisierten wir zunächst ziemlich reines Calciumchlorid einmal unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure und sodann weitere viermal aus reinstem Wasser um, wodurch mit Sicherheit alle Spuren von freier Säure entfernt worden waren, da natürlich stets die Krystalle energisch zentrifugiert wurden. Von diesem krystallwasserhaltigen Chlorid wurde eine dem Gewichte des Analysenpräparates entsprechende Menge abgewogen, in dem gleichen Volumen Wasser gelöst und beide Lösungen nach Zusatz der gleichen Menge der Indikatorlösung miteinander verglichen. In den meisten Fällen erschien die Lösung des geschmolzenen Chlorids gegenüber dem Standard sauer und nur wenn das Produkt längere Zeit im Stickstoffstrom im Schmelzfluß erhalten worden war, trat alkalische Reaktion auf. Ob man es da mit einer Oxydation durch Spuren von Sauerstoff, die im Stickstoff enthalten sein konnten, oder mit einer Reduk-

tion zum Subchlorid zu tun hat, bleibe dahingestellt. Da wir uns aber wegen Anbringung der Korrektur für eine der beiden Anschauungen entscheiden mußten, so nahmen wir den wahrscheinlicheren Fall an, nämlich daß die alkalische Reaktion durch teilweise Oxydation, d. h. durch Anwesenheit von freiem Calciumoxyd in dem geschmolzenen Chlorid verursacht werde. Demnach wurde in diesem Falle von dem Gewichte des Chlorids die dem Titrationsergebnis entsprechende Menge Calciumoxyd abgezogen und der Rest war dann reines Chlorid, welches allein bei der Titration mit Silber in Reaktion trat. Erschien die Lösung hingegen sauer, so enthielt das Chlorid sicherlich freie Chlorwasserstoffsäure gelöst und da diese mit dem Silber reagierte, mußte für den Fehlbetrag an Calcium die Korrektur durch Addition desselben angebracht werden.

Im folgenden seien die bei den weiter unten beschriebenen Analysen vorgenommenen Korrekturen angeführt:

Analyse VI, sauer, verbraucht $0.1 \text{ cm}^3 \frac{1}{100}$ normaler KOH, entsprechend $+0.00002 \text{ g Ca}$.

Analyse VII, sauer, verbraucht $0.3 \text{ cm}^3 \frac{1}{100}$ normaler KOH, entsprechend $+0.00006 \text{ g Ca}$.

Analyse VIII, neutral.

Analyse IX, sauer, verbraucht $0.2 \text{ cm}^3 \frac{1}{100}$ normaler KOH, entsprechend $+0.00004 \text{ g Ca}$.

Analyse X, neutral.

Analyse XI, neutral.

Analyse XII, alkalisch, verbraucht $0.7 \text{ cm}^3 \frac{1}{100}$ normaler HNO_3 , entsprechend -0.0002 g CaO .

Für die Analyse XII war das Chlorid zirka eine halbe Stunde im Stickstoffstrom im Schmelzfluß erhalten worden und blieb auch beim Abkühlen vollkommen glasig durchsichtig.

Das Verhältnis von Calciumchlorid zu Silber.

Silber.

Für diese Versuche waren drei verschiedene Proben von Silber verwendet worden.

Probe A. Reines käufliches Silbernitrat wurde fünfmal aus Wasser und Salpetersäure in Platinschalen umkrystallisiert

und jedesmal mittels der Zentrifuge in Platintrichtern getrocknet. Das Metall wurde dann durch Ammoniumformiat gefällt, das aus frisch destilliertem Ammoniak und Ameisensäure bereitet worden war. Nach sorgfältigem Waschen wurde es in Kalkschiffchen im Wasserstoffstrome geschmolzen, die Reguli mit Salpetersäure geätzt, gewaschen und bei 300° getrocknet. Dieses selbe Silber war auch für die Bromiduntersuchung verwandt worden.

Probe *B* war in ähnlicher Weise wie Probe *A* von Richards und Willard¹ dargestellt worden und hatte zur Bestimmung des Atomgewichtes des Lithiums Verwendung gefunden.

Probe *C* wurde von Dr. C. Moore dargestellt. Silberrückstände, bestehend aus den Halogeniden des Silbers, wurden mit Zink reduziert, das Metall gewaschen, in Salpetersäure gelöst und als Chlorid wieder gefällt. Letzteres wurde in Ammoniak gelöst, nochmals mit Salpetersäure gefällt und nach gründlichem Waschen mit Zuckerlösung reduziert. Das erhaltene Metall wurde nun auf Kalkblöcken mittels des Gebläses geschmolzen und die ziemlich großen Reguli mit Salpetersäure geätzt und als Anoden eines schwachen galvanischen Stromes in eine verdünnte Silbernitratlösung gehängt. Als Kathode diente ein reiner Silberdraht, auf dem sich das Silber in Form schöner Krystalle abschied. Diese wurden sorgfältig gewaschen und im Wasserstoffstrom in Kalkschiffchen geschmolzen. Die so erhaltenen Silberreguli von verschiedener Größe wurden geätzt und im Vakuum bei 500° getrocknet.

Für die einzelnen Analysen wurde das Silber durch Substitution mit den geeichten Gewichten direkt auf der Wagschale abgewogen.

Fällung und Titration.

Die abgewogene Silbermenge wurde in üblicher Weise in den mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Erlenmeyerkolben in reinster Salpetersäure gelöst und die Lösung nach Verjagung der nitrosen Dämpfe auf 1 l gebracht. Auch die Chloridlösung

¹ Richards und Willard: Z. anorg. Ch. 32, 4 (1910).

wurde nach der Neutralisationsprobe auf 1 l verdünnt. Sodann wurde im Dunkelzimmer die Fällung durch partieweisen Zusatz von Silberlösung vorgenommen, der Fällungskolben verschlossen und nach kurzem Schütteln, welches nur innige Mischung der beiden Lösungen zum Zwecke hatte, über Nacht ruhig stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurde energisch etwa 15 Minuten lang geschüttelt und sodann der Kolben in einen mit Eis gefüllten Thermostaten gebracht. Durch Abkühlung der Lösung wird die Löslichkeit des Silberchlorids in Wasser ganz bedeutend erniedrigt und dadurch die Genauigkeit der nephelometrischen Bestimmung sehr erhöht. Dies wurde schon gelegentlich der Untersuchung des Lithiumchlorids von Richards und Willard¹ erkannt, in deren diesbezüglicher Mitteilung auch alle näheren Details über diese Frage zu finden sind.

In dem Kühlapparate blieb die Chloridlösung unter wiederholtem Schütteln 24 Stunden stehen. Erst dann wurde die erste nephelometrische Probe angestellt. Die weitere Titration wurde dann in gleicher Weise, wie bei der Bromiduntersuchung beschrieben, durchgeführt.

Sieben Titrationsen gaben die folgenden Resultate:

Nummer der Analyse	Probe von		Gewicht des		Verhältnis von CaCl_2 : Ag	Atomgewicht des Ca für Ag 107·88
	CaCl_2	Ag	CaCl_2 im Vakuum	Ag im Vakuum		
VI	I	A	4·60350	8·94908	0·514410	40·075
VII	II	B	4·82401	9·37780	0·514407	40·074
VIII	II	C	4·81846	9·36688	0·514415	40·076
IX	II	C	5·29799	10·29911	0·514412	40·076
X	III	C	5·40550	10·50832	0·514402	40·073
XI	III	C	5·24539	10·19715	0·514398	40·073
XII	III	C	5·34110	10·38328	0·514394	40·072
			35·53595	69·08162	0·514405	40·074

¹ L. c.

Diese Analysen führen zu der Zahl 40·074 für das Atomgewicht des Calciums unter der Voraussetzung, daß das Atomgewicht des Silbers 107·88 und das Atomgewicht des Chlors 35·457 angenommen wird. Die maximalen Abweichungen vom Mittel betragen 0·002 im Atomgewichte des Calciums, was 1 Teil auf 55000 Teile Calciumchlorid entspricht. Dies ist für Atomgewichtsbestimmungen ein vollkommen befriedigender Grad von Genauigkeit.

Drei verschiedene Proben von Calciumchlorid und ebenso drei Proben von Silber verschiedener Provenienz gaben praktisch identische Werte für das gesuchte Atomgewicht, was aus obiger Tabelle leicht ersichtlich ist.

Zusammenfassung.

Als wichtigste Ergebnisse vorliegender Untersuchung sind die folgenden anzuführen. Es wurde aus zwei verschiedenen Proben reinsten Calciumcarbonats durch Auflösen in gereinigter Salzsäure Chlorid hergestellt. Beide Chloridpräparate, respektive noch ein drittes, welches ein Gemisch der erstgenannten darstellte, gaben bei der Analyse gut übereinstimmende Resultate, was die Reinheit des Analysenmaterials beweist. Die Analysen wurden nach der gravimetrischen Titrationsmethode ausgeführt, wobei 35·53595 g CaCl_2 genau 69·08162 g Ag fällten, woraus der Atomgewichtswert 40·074 folgt.

Atomgewicht des Calciums.

Die vorhergehende Mitteilung über die Untersuchung des Calciumbromids und die vorliegende enthalten drei mit moderner Genauigkeit bestimmte Verhältnisse, die zusammen das Atomgewicht des Calciums sicher festlegen.

Es wurden folgende Werte erhalten:

Aus dem Verhältnis	$\text{CaBr}_2 : \text{Ag}$	40·070
»	»	$\text{CaBr}_2 : \text{AgBr}$40·070
»	»	$\text{CaCl}_2 : \text{Ag}$ <u>40·074</u>
Mittelwert für das Atomgewicht des Calciums		40·071

Wahrscheinlich sind die Resultate der letzten der mitgeteilten drei Analysenserien die genauesten, weil bei ihrer

Ausführung uns die in der früheren Untersuchung erworbene Übung und die gemachten Erfahrungen zu statten kamen. Eine Stütze für diese Annahme findet sich in den respektiven »wahrscheinlichen Fehlern« der Mittelwerte. Der »wahrscheinliche Fehler« der Chloridserie ist nur $\pm 0\cdot 0004$ anstatt $\pm 0\cdot 0007$ wie im Falle des Bromids. Die ältere Harvarduntersuchung gab vor 15 Jahren ein etwas höheres Resultat $40\cdot 085$ mit einem noch größeren »wahrscheinlichen Fehler« ($\pm 0\cdot 0011$). Einige Fehler, die Stas unterlaufen und zu damaliger Zeit noch nicht entdeckt waren, haben gewiß das letzte Resultat bis zu einem gewissen Grade beeinflußt. Möglicherweise ist ein Mittelwert aller vier Resultate, nämlich $40\cdot 075$ der Wahrheit näher als irgendeiner von ihnen separat genommen. In jedem Falle ist die Differenz zwischen dieser Zahl und dem Mittelwert der drei neuen Zahlen so gering, daß sie derzeit vernachlässigt werden kann.

Wird Silber zu $107\cdot 871$ angenommen, so sinkt das Atomgewicht nur um $0\cdot 003$, indem es den Wert $40\cdot 068$ oder $40\cdot 072$ annimmt, je nachdem die älteren Resultate bei der Berechnung berücksichtigt werden oder nicht.

Demnach ergibt sich als wahrscheinlichstes Atomgewicht des Calciums der Wert $40\cdot 075$, wenn Silber gleich $107\cdot 88$ angenommen wird.