V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht von Silber, Lithium und Chlor. Die Unsicherheit, die in bezug auf den Wert für das Atomgewicht des Silbers herrscht, haben Th. W. Richards und H. H. Willard¹⁾ veranlasst, eingehende Untersuchungen darüber anzustellen. Da sie hierbei vom Lithiumperchlorat auszugehen beabsichtigten, haben sie die Feststellung der Atomgewichte von Lithium und Chlor in ihre Arbeit mit einbezogen.

Mannigfache Erwägungen führten sie zu dem genannten Ausgangsmaterial. Perchlorate lassen sich durch Kristallisation reinigen, gut trocknen und einwandfrei zur Wägung bringen. Namentlich im Lithiumperchlorat, das aus dem Chlorid leicht durch Eindampfen mit überschüssiger Überchlorsäure hergestellt werden kann, ist das Verhältnis von Sauerstoff zu Lithium und Chlor ein für die Atomgewichtsbestimmung sehr günstiges, weil das Atomgewicht des Lithiums das kleinste unter den Metallen und das des Chlors das kleinste unter den Halogenen, welche sich mit Sauerstoff verbinden, ist, also beim Überführen des Chlorids in das Perchlorat eine verhältnismäßig grosse Menge Sauerstoff gebunden wird.

Die Darstellung der von den Verfassern angewandten Reagenzien übergehe ich hier, nur über die Gewinnung der Perchlorsäure und des Lithiumchlorids möchte ich folgendes anführen.

Eine gesättigte Natriumperchloratlösung wurde zu reiner konzentrierter Salzsäure gegeben und das entstehende Natriumchlorid nach kräftigem Umrühren absitzen gelassen. Die überstehende Flüssigkeit wurde von dem Niederschlag getrennt und eingedampft, bis sich Nebel von Perchlorsäure zu bilden begannen, ein sicheres Zeichen für die vollständige Entfernung jeglicher Spuren von Salzsäure. Die so erhaltene Säure war 70-prozentig und musste weiter gereinigt werden. Dies geschah durch Destillation zunächst bei 150—200 mm, schliesslich bei 15—20 mm Druck, und zwar unter Anwendung eines Quarkühlers, da sich ein Platinkühler dafür als nicht geeignet erwiesen hatte. In den Destillationskolben war ein Tropftrichter eingeschmolzen, durch welchen man immer neue Säure zutropfen lassen konnte; das Destillat

¹⁾ Zeitschrift f. anorg. Chemie 66, 229.

wurde in einem Quarzkolben aufgefangen. Nach viermaliger Destillation erwies sich die Perchlorsäure als so rein, dass der Rückstand der Destillation von 8500 g nur 0,0001 g Verunreinigung in Gestalt von Schwefelsäure enthielt.

Bei der Herstellung des Lithiumchlorids bot die Entfernung der letzten Spuren Natrium und Kalium die grösste Schwierigkeit. Dieser wurde dadurch begegnet, dass man durch Einwirkung von Ammoniumfluorid auf ein Lithiumsalz das Lithiumfluorid fällte. Da nun das Natriumfluorid 16mal und das Kaliumfluorid 340mal löslicher ist als das Lithiumfluorid, konnte letzteres auf diese Weise rein erhalten werden.

Um die letzten Spuren etwa noch vorhandenen Kalziums und Magnesiums zu entfernen, wurde das Lithiumfluorid in das Nitrat oder Perchlorat verwandelt. Mehrmaliges Auskristallisierenlassen dieser Verbindungen und Entfernen der Mutterlauge mit Hilfe der Zentrifuge genügte, um ein Produkt von ausserordentlicher Reinheit zu erhalten.

Jetzt wandten sich Richards und Willard der Darstellung des Lithiumchlorids zu.

Von dem Nitrat ausgehend, geschah dies in der Weise, dass dasselbe erst mit Hilfe von Ammoniumkarbonat in das Karbonat und letzteres durch Salzsäure in das Chlorid übergeführt wurde.

Bei dem Perchlorat musste anders verfahren werden. Man mischte es mit einer Lösung von Ammoniumchlorid und filtrierte die entstehenden Kristalle von Ammoniumperchlorat ab. Die Reinigung des Lithiumchlorids geschah durch Erhitzen in Platingefässen, und zwar in einer Wasserstoffatmosphäre, weil bei Zutritt von Luft das Platin durch das entweichende, aus dem Perchlorat stammende Chlor angegriffen wurde.

Aus dem so dargestellten Salz wurden die letzten Spuren Wasser durch Schmelzen im Platinschiffchen unter Überleiten eines trockenen Stromes von Chlorwasserstoffgas und Stickstoff vertrieben. Dann wurde es unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln gewogen, in Wasser gelöst und in der schon häufig beschriebenen Weise durch Hinzufügen von Silbernitratlösung als Silberchlorid gefällt.

Die so angestellten Versuche mit ganz einwandfreiem Material führten zu den in der folgenden Tabelle aufgeführten Zahlen.

Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silberchlorid.

Gewicht des geschmolz. LiCl im Vakuum	Gewicht des geschmolz. AgCl im Vakuum	LiCl AgCl	Atomgew. von Li Ag = 107,88
6,28662	21,25442	0,295779	6,9391
5,82076	19,67873	0,295790	6,9407
6,70863	22,68030	0,295791	6,9409
6,24717	21,12073	0,295784	6,9399
5,50051	18,59600	0,295790	6,9407
8,34521	28,21438	0,295779	6,9391
6,65987	22,51564	0,295789	6,9406
45,56877	154,06020	Mittel: 0,295786	6,9401

Der sich daraus ergebende Mittelwert für das Atomgewicht des Lithiums = 6,9401 ist mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,0002 behaftet¹⁾.

Während bei den genannten Versuchen das Silberchlorid zur Wägung gelangte, wurde bei den folgenden die Menge Silber festgestellt, die dazu nötig war, das Chlor in der angewandten Menge Lithiumchlorid zu fällen, und zwar mit den folgenden Ergebnissen:

Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber.

Gew. des geschmolz. LiCl im Vakuum	Gewicht des Ag im Vakuum	LiCl Ag	Atomgewicht von Li Ag = 107,88
5,82422	14,82035	0,392988	6,9386
6,28662	15,99687	0,392991	6,9389
5,82076	14,81122	0,392997	6,9396
6,70863	17,07038	0,392998	6,9397
6,24717	15,89620	0,392998	6,9397
7,75349	19,72977	0,392984	6,9382
7,99108	20,33415	0,392988	6,9386
46,63197	118,65894	0,392992	6,9390

Der jetzt erhaltene Mittelwert für das Atomgewicht des Lithiums ist etwas niedriger als der vorige. Er beträgt 6,9390 und zwar mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,0002.

Der nächste Teil der Aufgabe, die sich die Verfasser gestellt hatten, war die Feststellung des Verhältnisses von Sauerstoff zu Lithiumchlorid und zwar durch Umwandlung des letzteren in Perchlorat.

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 50, 206 (1911).

Dies geschah in der Weise, dass eine gewogene Menge reinsten Lithiumchlorids in einem geringen Überschuss von Perchlorsäure gelöst wurde. Dann wurde durch Verdampfen und gleichzeitiges Überleiten eines Stromes von erst trockener und dann feuchter Luft die überschüssige Chlorwasserstoffsäure und die überschüssige Perchlorsäure entfernt. Nachdem dies erreicht war, wurde auf 250° und schliesslich 5 Stunden auf $280-300^{\circ}$ in trockener Luft erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Die Dichte des Lithiumperchlorats wurde in Toluol zu 2,428 ermittelt.

Von Verunreinigungen wurden in dem so dargestellten Perchlorat nur ganz minimale Mengen von Chlorid und Chlorat gefunden, für welche eine Korrektur angebracht wurde.

Die folgende Tabelle zeigt die endgültigen Resultate, welche bei der Feststellung des Verhältnisses von Sauerstoff zu Silber gefunden worden sind.

Verhältnis von Sauerstoff zu Silber $O_4 : Ag$.

Gew. des geschmolz. LiCl im Vakuum	Korr. Gew. des geschmolzenen $LiClO_4$ im Vakuum	$\frac{4 O}{LiCl}$	$\frac{4 O}{Ag}$	Atomgewicht von Ag
5,09744	12,79265	1,50962	0,593276	107,876
4,20534	10,55416	1,50970	0,593307	107,870
4,54205	11,39912	1,50769	0,593302	107,871
4,45070	11,17008	1,50974	0,593323	107,867
7,11167	17,84842	1,50974	0,593323	107,867
8,99846	22,58273	1,50962	0,593276	107,876
Summa: 34,40566	86,34716	Mittel 1,50968	0,593301	107,871

Das Atomgewicht des Silbers berechnet sich also zu 107,871 mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,003¹⁾. Aus dieser Zahl für Silber resultiert für das Atomgewicht des Chlors der Wert 35,454.

Die Verfasser sind geneigt, die Möglichkeit, dass das geschmolzene Lithiumperchlorat noch Spuren Wasser enthielt, nicht für ausgeschlossen zu halten. Da diese Tatsache das Atomgewicht des Silbers herabdrücken würde, dürfte die gefundene Zahl die untere Grenze für diesen Wert bilden.

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 52, 264 (1913).

Berichtigung.

In dieser Zeitschrift 52, 345, Z. 12 von oben lies: „55“ statt „50“.