Behre hält die Gutzeit'sche Probe nur bei negativem Ausfall für beweiskräftig, bei positivem muss in jedem Fall noch mit dem Marshschen Apparat nachgeprüft werden.

Zur elektrolytischen Bestimmung kleiner Arsenmengen haben H. Frerichs und G. Rodenberg¹⁾ einen Apparat konstruiert, der es gestattet, bis zu 20 *mg* Arsen in viel kürzerer Zeit, als es mit den bisher zu diesem Zweck gebräuchlichen Apparaten möglich war, in Arsenwasserstoff überzuführen. Die Verfasser schreiben dies der Anwendung eines porösen Tondiaphragmas zu. Betreffs der näheren Einzelheiten und der Beschreibung des Apparates muss ich auf das Original verweisen.

Eine mikrochemische Reaktion zum Nachweis von Arsen und Phosphor hat Denigès²⁾ auf dem VII. internationalen Kongress für angewandte Chemie in London angegeben. Als Reagenzien benutzt er ammoniakalische oder essigsäure Silbernitratlösung, Quecksilbernitrat oder Magnesiamixtur. Auf diese Weise liessen sich noch 0,001 *mg* Arsen oder Phosphor nachweisen. Bei der Identifizierung von letzterem muss derselbe vorher zu Phosphorsäure oxydiert und in einen Apparat nach Blondlot und Dusart gebracht werden. Die Phosphorsäure findet sich dann kondensiert in dem bei der Verbrennung des Wasserstoffs sich bildenden Wasser.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Das Atomgewicht des Kaliums. Die Untersuchungen über das Atomgewicht des Kaliums, die Th. W. Richards mit A. Staehler³⁾ begonnen hatte, hat ersterer zusammen mit E. Mueller fortgesetzt⁴⁾. Während in der ersten Arbeit Kaliumchlorid als grundlegende, zu analysierende Substanz benutzt wurde, wurde diesmal Kaliumbromid als solche verwandt, eine Verbindung, die schon Marignac und Stas zur Bestimmung des Atomgewichts des Kaliums herangezogen hatten, wobei allerdings eine etwas höhere Zahl resultierte, nämlich 39,14, gegenüber der von Richards und Staehler gefundenen, 39,11. Die Differenz erklärt sich, wie die Verfasser meinen, aus der nicht

1) Arch. d. Pharm. **243**, 348; durch Zeitschrift f. angew. Chemie **18**, 1776.

2) Österr. Chemiker-Zeitung **12**, 208.

3) Vergl. diese Zeitschrift **49**, 69.

4) Zeitschrift f. anorg. Chemie **53**, 423.

genügenden Reinheit der von Marignac und Stas hergestellten Präparate. Zum Unterschiede von Kaliumchlorid, aus dem nach seiner Darstellung noch vorhandene Verunreinigungen entfernt werden konnten, war dies bei Kaliumbromid nicht möglich. Hier mussten die einzelnen Bestandteile, das Brom und das Kalium, vorher vollkommen gereinigt werden, ehe sie vereinigt wurden. Was das Kalium anbelangt, so erwies sich als geeignetstes Ausgangsmaterial das Kaliumoxalat, aus dem durch fraktionierte Kristallisation und Trocknen mit der Zentrifuge jegliche Spuren fremder Substanzen entfernt werden konnten, so dass bei der Beobachtung des Endpräparats durch das Spektroskop nur die Kaliumlinien sichtbar waren. Dasselbe war einerseits aus Kaliumoxalat des Handels und andererseits durch Neutralisieren von Kaliumhydroxyd mit reiner Oxalsäurelösung hergestellt worden.

Zur Erzielung reinen Broms wurde Kaliumbromat, welches schon an und für sich nur äusserst geringe Verunreinigungen enthielt, ebenso wie das Kaliumoxalat, durch fraktionierte Kristallisation und Trocknen mit Hilfe der Zentrifuge von allen Beimengungen befreit, in einer Platinschale mit einer Spirituslampe zu Bromid reduziert und unter Zusatz von Bromat mit reiner Schwefelsäure tropfenweise versetzt. Hierbei schied sich der grösste Teil des Broms am Boden des Reaktionsgefässes ab, ein kleiner Teil, der sich durch die entstandene Wärme verflüchtigte, wurde kondensiert und zu der Hauptmenge getan. Nach zweimaliger Destillation im Dampfstrom wurde das gesamte Brom in das Aufbewahrungsgefäss, eine Flasche mit doppelten, aufgeschliffenen Glasstopfen, übergeführt. Von allen nicht flüchtigen Substanzen war es so befreit, geringe Spuren von Jod und Schwefelsäure, die das Brom eventuell noch enthielt, liessen sich später entfernen.

Nach diesen Vorarbeiten schritten Richards und Mueller zur Darstellung des Kaliumbromids. Am geeignetsten dafür erwies sich ein Zusatz von Brom in geringem Überschuss zum Kaliumoxalat. Ersteres wurde aus einem Scheidetrichter tropfenweise zu dem in einer Quarzschale befindlichen, vor Staub geschützten Oxalat zugegeben. Nach dem Verjagen des Überschusses an Brom und etwa vorhandener Spuren Jod durch Erhitzen auf einem Wasserbad wurde das erhaltene Bromid mehrfach umkristallisiert und mit Hilfe der Zentrifuge getrocknet. Es wurde so ein vollkommen weisses Salz erhalten.

Um etwaige Irrtümer auszuschliessen, begnügten sich die Verfasser aber nicht mit dieser Darstellungsweise des Kaliumbromids. Sie schlugen

noch einen anderen Weg ein, und zwar verdampften sie die zusammengebrachten Lösungen von reinem Ammoniumbromid und reinem, elektrolytisch hergestelltem Kaliumhydroxyd und kamen so zu einem Präparat, das höchstens Spuren von flüchtigem Ammoniumbromid enthalten konnte.

Die Prüfung der nach den beiden beschriebenen Methoden erzielten Proben Kaliumbromid wurde sorgfältigst ausgeführt, ergab aber die Abwesenheit von jeglichen Verunreinigungen. Nur ein Versuch, etwaige Spuren von aus den benutzten Glas- und Quarzgefäßen stammender Kieselsäure nachzuweisen, missglückte. Jedenfalls konnte soviel festgestellt werden, dass das Resultat der Untersuchung beeinflussende Mengen von Kieselsäure nicht vorhanden sein konnten.

Betreffs der Darstellung und Reinigung der weiteren Reagenzien, des Silbers, der Salpetersäure und des Wassers, verweise ich auf das Original. Um bei ihren Arbeiten nicht durch etwaige in der Luft des Arbeitsraumes vorhandene Spuren von Salzsäure gestört zu werden, benutzten Richards und Mueller ein nur ihrem Zweck dienendes Privatlaboratorium, bei welchem ausserdem noch durch besondere Ventilation das Eindringen von störenden Dämpfen und Gasen verhütet wurde.

Das Trocknen und Wägen des Kaliumbromids geschah in der bei derlei Arbeiten im Carnegie-Institut üblichen, hier schon öfters beschriebenen Weise. Nur musste in diesem Fall eine besondere Schwierigkeit überwunden werden, nämlich die, dass das Kaliumbromid beim Schmelzen in gewöhnlicher Luft das Platin stark angreift. Diesem Übelstand wurde dadurch abgeholfen, dass das Schmelzen in einer Atmosphäre von reinem Stickstoff vorgenommen wurde. Allerdings nahm das benutzte Platinschiffchen auch so bei manchen Versuchen noch merklich an Gewicht ab, doch übte diese Abnahme keinen Einfluss auf die Resultate aus. Das geschmolzene Kaliumbromid löste sich ausser bei einem Versuch, bei dem einige Flöckchen Platin in der Lösung sichtbar waren, vollkommen in Wasser und erwies sich als neutral gegen Phenolphthalein, wodurch die Abwesenheit von Oxalat in dem Kaliumbromid konstatiert wurde. Das mit Hilfe von Ammoniumbromid und Kaliumhydroxyd hergestellte Ausgangsmaterial, das, wie oben erwähnt, noch Spuren von Ammoniumbromid enthielt, wurde vor der Wägung zur Entfernung desselben zunächst zur Rotglut erhitzt, wobei das Ammoniumbromid sublimierte, und dann erst im Stickstoffstrom geschmolzen.

Die Wägungen wurden in der Weise ausgeführt, dass als Tara Wägegläschen von derselben Form dienten, wie die, welche die Substanz

enthielten. Es handelte sich nun vor Anstellung der definitiven Analysen noch darum, das spezifische Gewicht des Kaliumbromids festzustellen. Dies geschah unter Anwendung von Toluol in dem von Ostwald konstruierten Pyknometer für feste Stoffe. Es ergab sich die Zahl 2,73. Von Krickmeyer¹⁾ ist in letzter Zeit für diesen Wert die Zahl 2,756 angegeben worden. Das Mittel dieser beiden Zahlen, 2,74, benutzten Richards und Staehler für ihre Berechnungen.

Nun wurde an die Überführung des Kaliumbromids in Silberbromid herangegangen. Reines Silber wurde in Salpetersäure gelöst, von der Lösung ein berechneter, geringer Überschuss zu dem in einem 2 Liter fassenden Erlenmeyer-Kolben befindlichen, in reinem Wasser gelösten Kaliumbromid zugegeben und das Reaktionsgemisch stark geschüttelt. Nach dem vollständigen Absetzen des entstandenen Niederschlages wurde durch einen Neubauer-Tiegel filtriert, ausgewaschen und im elektrischen Ofen bei 130° C. getrocknet und dann gewogen.

Als Korrekturen wurden bei der Berechnung ausser dem Gewichtsverlust beim Schmelzen noch 0,09 mg für die Spur Platin, die das Schiffchen im Durchschnitt verloren hatte, und 0,04 mg für die Löslichkeit des Silberbromids im Waschwasser angebracht. Letzteres geschah auf Grund der Erfahrungen von Baxter²⁾ bei seiner Arbeit über das Atomgewicht des Broms, denn die Verfasser selbst haben in den bei ihren Analysen erhaltenen Waschwassern Brom mit Hilfe des Nephelometers nicht nachweisen können.

Die Resultate von 4 auf obige Weise angestellten Versuchen sind in folgender Tabelle verzeichnet.

Das Verhältnis von Silberbromid zu Kaliumbromid.

Gewicht d. KBr im Vakuum in <i>g</i>	Korr. Gew. d. AgBr im Vak. in <i>g</i>	Teile KBr für 100,00 Teile AgBr	Atomgewicht des Kaliums (Br = 70,953)
2,19027	3,45617	63,3728	39,114
4,19705	6,62285	63,3723	39,113
2,06723	3,26206	63,3719	39,112
2,58494	4,07889	63,3736	39,115
Gesamt- mittel 11,0395	17,41997	63,3727	39,1135
Wahrscheinlicher Fehler		0,0003	0,0004

1) Zeitschrift f. physik. Chemie **21**, 81.

2) The Journal of the American chemical Society **28**, 1322.

Nun wandten sich Richards und Mueller zur Bestimmung des Verhältnisses von Kaliumbromid zu Silber. Dies geschah in der Weise, dass eine einer abgewogenen Menge Kaliumbromid äquivalente Menge Silbernitratlösung hergestellt und auf $\frac{1}{10}$ -normal verdünnt wurde. Diese wurde vorsichtig zu der Lösung des Kaliumbromids hinzugefügt; nach dem Absetzen des Niederschlages wurden zwei abgemessene Proben der überstehenden Flüssigkeit unter Zusatz von einerseits überschüssiger Silberlösung, andererseits überschüssiger Kaliumbromidlösung, beide von bekanntem Gehalt, mit Hilfe des Nephelometers ins Gleichgewicht gebracht, d. h. so viel von den Lösungen zugesetzt, bis die Opaleszenz in beiden Flüssigkeiten die gleiche war.

Die Resultate der so ausgeführten Analysen finden sich in folgender Tabelle.

Das Verhältnis von Kaliumbromid zu Silber.

Gewicht d. KBr im Vakuum in g	Gewicht des Ag im Vakuum in g	Teile KBr entsprechend 100,00 Tln. Ag	Atomgewicht von Kalium (Br = 79,953)
4,33730	3,93164	110,318	39,113
4,18763	3,79587	110,320	39,115
4,15849	3,76943	110,321	39,116
3,67867	3,33450	110,321	39,116
3,60484	3,26776	110,315	39,110
4,78120	4,33387	110,322	39,118
5,67997	5,14860	110,321	39,116
6,41587	5,81571	110,320	39,115
2,88134	2,61184	110,318	39,113
3,64383	3,30309	110,316	39,111
3,12757	2,83504	110,318	39,113
Gesamtmittel 110,3190			39,1143 ¹⁾
Wahrscheinlicher Fehler 0,0004			0,0004

Auf Grund dieser Untersuchungen muss also das Atomgewicht des Kaliums zwischen 39,113 und 39,115 liegen. Aber auch das Atomgewicht des Broms lässt sich aus denselben berechnen. Es ergibt sich zu 79,959, eine Zahl, die mit dem von Baxter erhaltenen Wert 79,953 fast ganz genau übereinstimmt.

¹⁾ Der Mittelwert 39,1143 ist berechnet aus dem Mittelwert 110,3190, nicht aus dem Mittel der einzelnen Bestimmungen in der obigen Tabelle. Der Unterschied ist natürlich nur sehr gering.

Fasst man die Arbeiten von Richards und Staehler und Richards und Mueller zusammen, so sind die Resultate folgende:

Es ergaben:

Das Verhältnis von Silberchlorid zu Kaliumchlorid $K = 39,1134$

» » » Silber zu Kaliumchlorid . . $K = 39,1145$

» » » Silberbromid zu Kaliumbromid $K = 39,1135$

» » » Silber zu Kaliumbromid . . $K = 39,1143$

im Mittel $K = 39,1139$

Für die Richtigkeit dieser Zahlen bürgt die vorzügliche Übereinstimmung derselben, trotzdem sie auf verschiedenen Wegen erzielt sind, so dass die Zahl 39,114 als der wahre Wert für das Atomgewicht des Kaliums angesehen werden muss. Die Zusammenfassung, mit der die Verfasser ihre Arbeit beschliessen, lasse ich im Wortlaut folgen.

Die Untersuchung über das Atomgewicht des Kaliums bietet neben anderen Betrachtungen die folgenden Erweiterungen der Kenntnis dieses Gegenstandes.

1. Die Aufgabe, reines Kaliumbromid darzustellen, wurde auf zwei Wegen gelöst.

2. Ein ungewöhnlich zufriedenstellendes Verfahren zur Herstellung von reinem Kaliumhydroxyd wurde aufgefunden. Dies Verfahren ist auf andere Alkalien anwendbar und wird später mit weiteren Einzelheiten beschrieben werden.

3. Das Verhältnis von Silberbromid zu Kaliumbromid fand sich zu 100,000 : 63,373. Diese Bestimmungen gaben im wesentlichen den gleichen Wert $K = 39,1135$.

5. Diese Werte bestätigen schlagend die gleichzeitig ausgeführte Untersuchung von Richards und Stähler über Kaliumchlorid; mit der zusammen zeigen sie, dass das Atomgewicht des Kaliums $= 39,114$ zu setzen ist.

6. Durch diese Übereinstimmung stützen die vier Werte den neuen Wert für das Atomgewicht des Chlors im Verhältnis zu Silber und Brom.

Berichtigungen.

In dieser Zeitschrift 50, 203, Zeile 18 von oben lies: „Schittenhelm“ statt „Schittenleben“.

In den als besondere Beilage zu Heft 12 des Bandes 49 dieser Zeitschrift erschienenen Tabellen „zur Umrechnung von $n/2$ -Schwefelsäure auf Stickstoff und Protein“ lies auf Seite 1, Kolumne 6, Zeile 11 v. o. „2,19“ statt 0,19.