Revision des Atomgewichtes vom Brom.

Von

GREGORY PAUL BAXTER.¹

In zahlreichen Untersuchungen aus diesem Laboratorium über das Atomgewicht gewisser Metalle, bei denen die Metallbromide zuerst gegen reinstes Silber titriert und dann das gefällte Silberbromid gesammelt und gewogen wurde, hat das Verhältnis zwischen dem bei den Titrationen verbrauchten Silber und dem erhaltenen Silberbromid Daten geliefert, aus denen das Atomgewicht des Broms berechnet werden kann. Außerdem wurde bei allen diesen Untersuchungen als Prüfung für die Reinheit des Silbers und des Broms Silberbromid aus direkt gewogenen Mengen von Silber und überschüssigem Ammoniumbromid oder Bromwasserstoff synthetisch hergestellt. Eine Reihe dieser Resultate ist bereits von RICHARDS² gesammelt und diskutiert worden. Trotzdem werden sie in der folgenden Tabelle zusammen mit einigen neueren Bestimmungen aufgeführt werden.

(S. Tabelle 1, S. 390.)

Aus dem ersten Verhältnis ergibt sich das Atomgewicht des Broms bezogen auf Silber = 107.930 zu 79.956; aus dem zweiten zu 79.955.

Ganz neuerdings wurde bei Versuchen, wo Silberjodid zuerst in einem Strom von Luft und Brom bis zur völligen Vertreibung des Jods und dann in einem Strom von Chlor zur Vertreibung des Broms erhitzt war, das Verhältnis von Silberbromid zu Silberchlorid sechsmal bestimmt. Hieraus berechnete sich das Atomgewicht des Broms zu 79.953³, wenn das Atomgewicht des Chlors zu 35.473 angenommen wird⁴.

¹ Aus den *Proc. Amer. Acad.* **42** ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.
Proc. Amer. Phil. Soc. **43** (1904), 119.

² BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **41** (1905), 82.

⁴ RICHARDS and WELLS, *Publications of the Carnegie Institution*, No. 28 (1905).

Tabelle 1.

Indirekte Bestimmungen.

	Analy- siertes Bromid	Zahl der Versuche	Analytiker	Veröffentlicht:	Verhältnis $\frac{\text{Ag}}{\text{AgBr}}$
1	BaBr ₂	Letzte 7	RICHARDS	<i>Proc. Am. Acad.</i> 28, 28	57.444
2	SrBr ₂	7	„	Ebend. 30, 389	57.444
3	ZnBr ₂	1	„	Ebend. 31, 178	57.445
4	NiBr ₂	7	CUSHMANN	Ebend. 33, 111	57.444
5	CoBr ₂	Letzte 5	BAXTER	Ebend. 33, 127	57.446
6	UBr ₄	3	MERIGOLD	Ebend. 37, 393	57.447
7	CsBr	3	ARCHIBALD	Ebend. 38, 466	57.444
8	FeBr ₂	2	BAXTER	Ebend. 39, 252	57.443
9	CdBr ₂	8	HINES	<i>Journ. Am. Ch. Soc.</i> 28, 783	57.444
10	MnBr ₂	13	„	Noch nicht veröffentlicht	57.444

Mittel, bewertet nach der Zahl der Versuche: 57.4443

Direkte Bestimmungen.

11	HBr	2	RICHARDS	<i>Proc. Am. Acad.</i> 28, 17. 18	57.445
12	NH ₄ Br	1	„	Ebend. 30, 380	57.446
13	HBr	2	„	Ebend. 31, 165	57.444
14	NH ₄ Br	1	CUSHMANN	Ebend. 33, 106	57.445
15	NH ₄ Br	1	BAXTER	Ebend. 33, 122	57.444
16	NH ₄ Br	2	„	Ebend. 34, 353	57.447
17	NH ₄ Br	3	„	Ebend. 39, 250	57.444
18	NH ₄ Br	1	HINES	Noch nicht veröffentlicht	57.443

Mittel, bewertet nach Zahl der Bestimmungen: 57.4447

Diese Werte für Brom sind genau mit den Werten von STAS¹ in Übereinstimmung. STAS titrierte bei seinen Versuchen gewogene Mengen von reinem Silber und Brom gegeneinander, sammelte dann das entstehende Silberbromid und brachte es zur Wägung. Von den vier nach der ersten Methode erhaltenen Resultaten ist das eine zu verwerfen, weil das Brom nach seinen eigenen Angaben nicht sorgfältig getrocknet war. Die anderen drei Werte 79.959, 79.961 und 79.960 liefern einen Mittelwert von 79.960. Aus dem Gewicht des Silberbromids wurden vier Werte erhalten, 79.950, 79.952, 79.955 und 79.957 mit einem Mittelwert von 79.954.

MARIGNAC² bestimmte gleichfalls das Verhältniß von Silber zu

¹ *Oeuvres Completes* 1, 603.

² *Oeuvres Completes* 1, 81.

Silberbromid und fand etwas niedrigere Resultate: 79.959, 79.941, 79.952, im Mittel 79.950.

SCOTT¹ erhielt bei seinen Analysen des Ammoniumbromids sechs Werte aus demselben Verhältnis, die zwischen 79.936 und 79.948 schwankten und einen Mittelwert von 79.943 ergaben. Eins von seinen Resultaten ist hierbei verworfen, da das verwendete Silber sicher nicht rein war.

DUMAS² fand durch Erhitzen von Silberbromid im Chlor die Werte 80.06, 79.89 und 79.96.

Bei der Berechnung des Atomgewichtes des Broms aus diesen Zahlen wurde immer großes Gewicht auf die STASSCHEN Bestimmungen gelegt und der Wert 79.955 als der wahrscheinliche für die fragliche Konstante angenommen. Sicherlich muß auch, wie RICHARDS³ gezeigt hat, der wahre Wert zwischen 79.95 und 79.96 liegen. CLARKE berechnet aus den verschiedenen Bestimmungen vor SCOTT den Mittelwert 79.949.⁴

In bezug auf die Reinheit der bei den früheren Untersuchungen benutzten Materialien besteht ziemliche Unsicherheit. RICHARDS und WELLS⁵ haben bereits erschöpfend die verschiedenen Methoden zur Darstellung von reinem Silber untersucht und dabei gefunden, daß es zwar eine verhältnismäßig einfache Sache ist, das Material von metallischen Verunreinigungen zu befreien, daß es jedoch Schwierigkeiten macht, die gasförmigen Verunreinigungen vollständig zu entfernen. Sauerstoff kann am besten durch Schmelzen in einer Atmosphäre von reinem Wasserstoffgas oder durch längeres Schmelzen im Vakuum beseitigt werden.⁶ Ein Schiffchen aus Kalk ist die beste Unterlage für das Silber während des Schmelzens.

Bei den meisten der auf S. 390 zusammengestellten Versuche bestand eine der letzten Operationen bei der Reinigung des Silbers darin, daß die elektrolytisch erhaltenen Kristalle auf Kalk — in manchen Fällen im Vakuum — geschmolzen wurden. Doch wurde nicht für längeres Schmelzen gesorgt. Das nach diesem Verfahren hergestellte Silber enthält, wie RICHARDS und WELLS fanden, Spuren

¹ *Journ. Chem. Soc. Trans.* **79** (1901), 147.

² *Ann. Chem. Pharm.* **113** (1860), 20.

³ *Proc. Amer. Phil. Soc.* **43** (1904), 119.

⁴ A Recalculation of Atomic Weights, Smith. Misc. Coll., 1897.

⁵ Publications of the Carnegie Institution, No. 28, 16.

⁶ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **39** (1903), 249.

von Sauerstoff, die von dem Silbernitrat herkommen, das in den elektrolytisch gewonnenen Kristallen eingeschlossen bleibt.

RICHARDS und WELLS zeigten auch bereits, daß STAS' Silber wenigstens $\frac{1}{100}$ % Verunreinigung enthielt, da es $\frac{1}{100}$ % weniger Silberchlorid ergab, als ihr reinstes Silber.¹ SCOTTS Silber war in drei Fällen nur in Wasserstoff erhitzt und nicht geschmolzen, während es in zwei Fällen vor dem Gebläse auf Calciumphosphat geschmolzen wurde. Nur bei einem Versuch hatte er das Metall auf Kalk geschmolzen. Einzelheiten über die Reinigung des Silbers sind von MARNAGAC nicht angegeben.

Auch das Brom kann nur mit einigen Schwierigkeiten von seinen Verunreinigungen befreit werden. Die in unserem Laboratorium gesammelten Erfahrungen haben gezeigt, daß Chlor sehr zweckmäßig durch Destillation oder Fällung des Broms aus einer Bromidlösung entfernt werden kann. Eine Destillation ist jedoch zur vollständigen Entfernung des Chlors nur dann hinreichend, wenn die Substanz von Anfang an ziemlich rein war. Wiederholt man jedoch die Operation, indem man einen Teil des gereinigten Produktes in Bromid überführt und das verbleibende Brom in dem verhältnismäßig reinen Bromid löst, so ist das Chlor so vollständig entfernt, daß weitere Wiederholungen dieses Verfahrens keinen merklichen Einfluß ausüben.² Das Jod kann leicht entfernt werden durch Umwandlung des Broms in Bromwasserstoff oder ein lösliches Bromid und Kochen der Lösung mit einer geringen Menge Brom. Hierbei ist es zweckmäßig, die Operation mehrfach zu wiederholen, da die Reaktion zwischen Brom und Jodion ebenso wie die zwischen freiem Chlor und Bromion zweifellos unvollständig ist.

Der größere Teil der auf S. 390 zusammengestellten Versuche wurde mit einem Brom ausgeführt, das unter gebührender Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaßregeln hergestellt worden war. Von den früheren Chemikern scheint STAS der einzige gewesen zu sein, der hinreichende Sorgfalt auf die Beschaffung reinen Broms verwendet hat. Er entfernte das Jod durch mehrfaches Ausschütteln des Kaliumbromids mit freiem Brom und Schwefelkohlenstoff. Sodann destillierte er im Verlaufe der weiteren Reinigung das Brom zweimal aus einer Bromidlösung. MARNAGACS Reinigungsverfahren

¹ l. c. S. 62.

² Hierauf haben bereits RICHARDS und WELLS hingewiesen, *Proc. Amer. Acad.* 41 (1906), 440.

bestand allein in der Kristallisation von Bariumbromat, während SCOTT nur die Bromwasserstoffsäure destillierte.

Von den bei diesen früheren Bestimmungen verwendeten Methoden ist die Analyse der Metallhalogenide am wenigstens für den Zweck geeignet, weil die Gefahr eines Einschlusses von Metallsalzen durch das gefällte Silberbromid vorliegt. Daß tatsächlich ein solcher Fehler bis zu einem gewissen Grade auftritt, ergibt sich aus der Tatsache, daß der Durchschnitt der „indirekten“ Bestimmungen etwas höher ist als der Mittelwert aus den „direkten“ Bestimmungen. Wenn Silberbromid durch Ammoniumbromid oder Bromwasserstoff gefällt wird, so können Ammoniumsalze oder freie Säure leicht durch Schmelzen des Bromids entfernt werden. Diese Maßregel wurde bei den meisten der Bestimmungen auf S. 390 ergriffen; — sie ist absolut notwendig für die vollständige Entfernung des Wassers aus dem Salz. STAS und MARIIGNAC schmolzen beide das Silberbromid bei ihren Synthesen, SCOTT dagegen unterließ diese Operation, indem er das Salz nur bei 180° trocknete. SCOTTS Feststellung, daß der Gewichtsverlust beim Schmelzen des bei 180° getrockneten Silberbromids auf Gegenwart von Asbest zurückzuführen ist, wird durch die weiter unten mitgeteilten Versuche widerlegt, bei denen sich zeigt, daß der Verlust beim Schmelzen bis zu $\frac{1}{100}$ % vom Silberbromid beträgt, welches in ähnlicher Weise getrocknet wurde und fast völlig frei von Asbest war.

Aus dieser kurzen Diskussion der wichtigeren Fehler, die die früheren Bestimmungen des Atomgewichtes von Brom beeinflusst haben können, ergibt sich, daß über den wahren Wert dieser Konstanten noch eine gewisse Unsicherheit herrscht. In der Hoffnung, weitere Aufklärung über diesen Gegenstand erhalten zu können, führte ich nach zwei der oben erwähnten Methoden Versuche aus, wobei besonderes Gewicht auf die völlige Reinheit der Materialien und auf Vermeidung der bekannten möglichen Fehler bei den Versuchsmethoden gelegt wurde.

Die beiden gewählten Verfahren — Synthese von Bromsilber aus einer gewogenen Menge Silber und Umwandlung des Bromsilbers in Silberchlorid — sind bereits in diesem Laboratorium¹ geprüft worden und haben sich als wenigstens ebenso zufriedenstellend, wie irgendwelche anderen Methoden erwiesen.

¹ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* 40, 419; 41, 73. — RICHARDS and WELLS, *Publications of the Carnegie Institution*, No. 28.

Reinigung der Materialien.

Brom. Bei der Reinigung des Broms für diese Untersuchung wurden die auf S. 392 dieser Mitteilung dargelegten Prinzipien berücksichtigt. In einigen Fällen wurde jedoch das Reinigungsverfahren wiederholt, um Sicherheit zu gewinnen, daß weitere Reinigung keinen Einfluß ausüben könne.

Probe I wurde zuerst vollständig in Calciumbromid gelöst, welches aus einem Drittel des ursprünglichen Materiales mit Hilfe von Kalk und Ammoniak hergestellt war, und dann aus der Lösung destilliert. Das Produkt wurde mit seinem mehrfachen Volumen Wasser bedeckt und durch reinen Schwefelwasserstoff in Bromwasserstoff verwandelt. Der Schwefelwasserstoff war aus Ferrosulfid mit verdünnter Schwefelsäure hergestellt und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Nach der Filtration von gefälltem Schwefel und Schwefelbromid wurde die Säure unter gelegentlichem Zusatz von geringen Mengen Kaliumpermanganat zur Entfernung des Jodes gekocht. Schließlich wurde die verbleibende Bromwasserstoffsäure mit einer äquivalenten Menge von kristallisiertem Permanganat erhitzt und das Brom in einem mit Eis gekühlten Kolben aufgefangen.

Probe II wurde zuerst durch roten Phosphor und Wasser in Bromwasserstoff verwandelt und die Säure dann mit überschüssigem Brom gekocht und hierauf destilliert. Nach Zusatz einer äquivalenten Menge Permanganat wurde das freigemachte Brom von der Lösung durch Destillation getrennt. Ungefähr ein Viertel des Produktes verwandelte man sodann durch Ammoniak und chlorfreien Kalk in Calciumbromid, löste die verbleibenden drei Viertel in dem Calciumbromid und destillierte. Noch eine dritte Destillation aus Bromidlösung wurde ausgeführt, indem das Produkt der zweiten Destillation durch Schwefelwasserstoff reduziert und dann die entstehende Bromwasserstoffsäure mit reinstem umkristallisierten Kaliumpermanganat oxydiert wurde, nachdem die Säure verschiedentlich mit kleinen Mengen Permanganat zur Entfernung des Jods gekocht war.

Probe III wurde hergestellt durch Überführung eines Teiles von Probe II in Calciumbromid und Destillation des Restes von Probe II aus der Lösung dieses Bromids.

Bei Probe IV wurde die Reduktion zu Bromwasserstoff durch Schwefelwasserstoff und die Oxydation der Bromwasserstoffsäure mit reinem Permanganat viermal wiederholt. Nach jeder Reduktion

wurde die Bromwasserstoffsäure zur Entfernung des Jods mit freiem Brom gekocht.

Probe V war dreimal mit Schwefelwasserstoff reduziert und mit Kaliumpermanganat oxydiert worden. Ein Viertel dieses Produktes wurde in Calciumbromid verwandelt, der Rest in diesem Calciumbromid gelöst und destilliert.

Es war also Probe I zweimal, Probe II dreimal und Probe III, IV und V viermal aus Bromidlösung destilliert worden.

Kurz vor dem Gebrauch wurde jede Probe destilliert und durch langsamen Zusatz von überschüssigem frisch destillierten Ammoniumhydroxyd in Ammoniumbromid verwandelt. Die Lösung wurde dann zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks gekocht.

Silber. Es wurden verschiedene Silberproben verwendet, von denen einige bereits bei Atomgewichtsbestimmungen in diesem Laboratorium benutzt worden waren und sich dabei als sehr rein erwiesen hatten. Wegen der Einzelheiten des Reinigungsverfahrens müssen die erwähnten Abhandlungen nachgesehen werden.

Probe A wurde bei einer Bestimmung des Atomgewichtes von Jod verwendet.¹ Sie war zweimal als Chlorid gefällt und einmal elektrolysiert worden.

Probe B wurde bei Versuchen über das Atomgewicht des Jods² und Mangans³ benutzt. Sie war einmal als Chlorid gefällt, einmal elektrolysiert und schliesslich als Metall durch Ammoniumformiat gefällt worden.

Probe C wurde gleichfalls bei der Bestimmung des Atomgewichtes von Mangan verwendet und durch siebenmaliges Umkristallisieren von Silbernitrat aus Salpetersäure und fünfmaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Schliesslich wurde das Silbernitrat durch Ammoniumformiat reduziert.

Probe D war für die Bestimmung des Atomgewichtes von Kadmium⁴ und Mangan hergestellt durch eine Fällung als Chlorid, eine Fällung mit Ammoniumformiat und eine Elektrolyse.

Probe E wurde zuerst teilweise durch Fällung als Chlorid gereinigt, teilweise durch Fällung mit Ammoniumformiat. Das Material wurde dann vereinigt und zweimal elektrolysiert.

¹ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **40** (1904), 420.

² BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **41** (1905), 79.

³ BAXTER u. HINES, Die Arbeit wird demnächst veröffentlicht werden.

⁴ BAXTER and HINES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28** (1906), 772.

In allen Fällen wurden die elektrolytisch abgeschiedenen Kristalle in einem Schiffchen von reinstem Kalk in einem Porzellanrohr, durch welches elektrolytisch entwickelter Wasserstoff strömte, geschmolzen. Nachdem die Silberstückchen mit verdünnter Salpetersäure gereinigt und bei 200° getrocknet waren, wurden sie in Stücke von 4—8 g entweder auf dem Ambos mit einem sauberen Meißel oder mit einer feinen Säge zerteilt. Die letztere Methode wurde bei den Proben *D* und *E* angewendet, weil es sich zeigte, daß es leichter war, in diesem Fall das Silber von der oberflächlichen Verunreinigung durch Anätzen mit Salpetersäure zu befreien, als bei Benutzung eines Meißels. Der Reinigungsprozeß mit Salpetersäure wurde wiederholt, bis die so erhaltene Lösung nach der Fällung mit Salzsäure und dem Eindampfen sich als eisenfrei erwies. Daß jede Spur Eisen auf diese Weise entfernt werden konnte, ergab sich daraus, daß beim Prüfen der verdampften Filtrate bei mehreren Analysen, die später aufgeführt werden sollen, Eisen nicht gefunden wurde.

Nach sorgfältigem Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100° wurden die Metallstücke auf ungefähr 400° im Vakuum erhitzt und dann über festem Kaliumhydroxyd im Exsikkator aufbewahrt.

Das Verhältnis von Silber zu Silberbromid.

Das Verhältnis von Silber zu Silberbromid wurde in der folgenden Weise bestimmt. Gewogene Mengen von Silber wurden in einer zur Vermeidung etwaigen Spritzens mit Kugelsäule versehenen Flasche in reinster, frisch destillierter und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure gelöst. Trotzdem wurde während der Lösung des Silbers die Temperatur so niedrig gehalten, daß sich fast kein Gas entwickelte und demnach die Gefahr aus dieser Quelle nur gering war. Nach dem Verdünnen der saueren Silberlösung mit dem gleichen Volumen Wasser wurde sie solange erhitzt, bis sie frei von salpeteriger Säure und Stickoxyd war. Sodann wurde die Lösung nochmals verdünnt und langsam unter fortwährendem Umrühren in eine verdünnte Lösung von überschüssigem Ammoniumbromid in eine Fällungsflasche mit Glasstopfen gegossen und das Ganze eine Zeitlang heftig geschüttelt, um das Zusammenballen zu befördern. Dadurch, daß die Silberlösung in das Bromid hineingegossen wurde, konnte die Okklusion von Silbernitrat fast völlig vermieden werden. Bei einigen Versuchen waren die Lösungen nur

$\frac{1}{20}$ -n., in anderen Fällen $\frac{1}{4}$ -n. Die Endergebnisse scheinen von der Konzentration der Lösung nicht abhängig zu sein. Nach Ablauf von 24 Stunden wurden die Fällungsflaschen wieder geschüttelt, sodann blieben sie stehen, bis die Flüssigkeit vollkommen klar war. Der Niederschlag von Silberbromid wurde, nachdem er sorgfältig mit Wasser durch Dekantation gereinigt war, auf einem gewogenen Goochtiigel gesammelt und sodann in einem elektrischen Ofen mehrere Stunden bei 130° , schliesslich etwa 14 Stunden bei 180° getrocknet. Nach dem Abkühlen wurde er zur Wägung gebracht.

Fällung und Filtration wurde in einem rot beleuchteten Raum ausgeführt und wenn die Flaschen aus demselben herausgenommen wurden, so waren sie mehrfach mit schwarzem Stoff bedeckt.

Selbst nach längerem Trocknen blieben Spuren von Feuchtigkeit im Salz, die nur durch Schmelzen entfernt werden konnten. Dies geschah in der Weise, dass die Hauptmenge des nach Möglichkeit von Asbest befreiten Silberbromids in einen mit seinem Deckel gewogenen Porzellantiigel übergeführt wurde, und dann durch Erhitzen des kleinen Tiegels in einem grossen Tiegel geschmolzen wurden, um direkte Berührung mit der Brennerflamme zu vermeiden. Temperaturen weit oberhalb des Schmelzpunktes von Silberbromid wurden vermieden, so dass Verflüchtigung des Salzes nicht stattfinden konnte. Durch diese Behandlung müssen etwa okkludierte Ammoniumsalze ebenso wie Wasser entfernt worden sein. Um schliesslich etwa eingeschlossenes Silbernitrat, metallisches Silber oder Silbersubbromid in Silberbromid zu verwandeln, wurde das Salz nochmals in einem Strom von trockener Luft und Bromdampf geschmolzen. Diese Behandlung hatte nur selten einen merklichen Einfluss auf das Gewicht oder das Aussehen des Salzes, welches vollkommen durchsichtig und von hellgelber Farbe war, sogar nach dem ersten Schmelzen in Luft.

Einige Asbestfasern aus dem Tiegel sowie Spuren von durchgelaufenem Silberbromid wurden auf einem dünnen Filter gesammelt und dann in einem Tiegel verglüht. Vor dem Wägen wurde die Asche entweder mit einem Tropfen Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure behandelt oder einige Minuten in einem Strom von Luft und Brom erhitzt.

Filtrat und Waschwässer wurden zu einem kleinen Volumen eingedampft, Fällungsflasche und alle anderen bei der Analyse benutzten Glasgefässe mit Ammoniak ausgespült und die Spülflüssigkeit sodann dem eingedampften Filtrat nebst Waschwässern

Tabelle 2.
Atomgewicht von Brom. Reihe I.
Ag : AgBr Ag = 107,980

Nr. der Analyse	Silberprobe	Bromprobe	Gewicht des Silbers im Vakuum in g	Gewicht des Silberbromids im Vakuum in g	Verlust beim Schmelzen in Brom in g	Gewicht des Asbestes in g	Gelöstes Silberbromid in g	Korr. Gew. des Silberbromids in g	Verhältnis Ag AgBr	Atomgewicht d. Broms
1	A	II	4.71853	8.21362	0.00027	0.00007	0.00021	8.21363	57.4476	79.946
2	B	II	5.01725	8.73387	0.00020	0.00019	0.00007	8.73383	57.4455	79.952
3	A	II	5.96813	10.38799	0.00023	0.00034	0.00122	10.38932	57.4453	79.951
4	C	II	5.62992	9.80000	0.00017	0.00039	0.00017	9.80039	57.4459	79.951
Mittel: 57.4461 79.950										
5	A	IV	8.13612	14.16265	0.00002	0.00047	0.00024	14.16334	57.4449	79.954
6	C	IV	5.07238	8.82932	0.00013	0.00043	0.00035	8.82997	57.4451	79.954
7	B	IV	4.80711	8.36838	0.00015 ¹	0.00000	0.00004	8.36827	57.4445	79.956
Mittel: 57.4448 79.955										
8	C	V	4.27279	7.43771	0.00010 ¹	0.00009	0.00007	7.43776	57.4473	79.947
9	A	V	5.86115	10.20299	0.00007 ¹	0.00004	0.00003	10.20299	57.4454	79.953
10	B	V	7.91425	13.77735	0.00010	0.00010	0.00001	13.77736	57.4439	79.958
11	D	V	6.40765	11.15461	0.00000	0.00006	0.00001	11.15468	57.4436	79.959
12	D	V	6.38180	11.10942	0.00025	0.00012	0.00001	11.10930	57.4456	79.952
13	D	V	6.23696	10.85722	0.00005	0.00004	0.00001	10.85722	57.4453	79.953
Mittel: 57.4452 79.953										
14	E	I	9.18778	15.99383	0.00014	0.00019	0.00004	15.99392	57.4455	79.953
15	E	I	8.01261	13.94828	0.00018	0.00009	0.00007	13.94926	57.4452	79.953
16	E	I	10.48638	18.25467	0.00025 ¹	0.00007	0.00001	18.25432	57.4454	79.953
Mittel: 57.4454 79.953										
17	E	III	8.59260	14.95790	0.00014	0.00016	0.00005	14.95797	57.4450	79.954
18	E	III	8.97307	15.62013	0.00004	0.00007	0.00006	15.62022	57.4452	79.953
Mittel: 57.4451 79.954										

Zusammen: 121.67653

¹ Nach Schmelzen in Luft ging die Schmelze in Br verloren.

Mittel aller 18 Bestimmungen: 57.4453 79.953
Mittel der letzten 7 Bestimmungen: 57.4453 79.953

211.81305 57.4452 79.953

hinzugefügt. Das Ganze prüfte ich schließlich in dem Nephelometer auf Silber und bestimmte dessen Menge durch Vergleich mit Silberlösung von bekanntem Gehalt. In den meisten Fällen war die so erhaltene Korrektur kleiner als $\frac{1}{10}$ mg.

Der Asbest, welcher die Filterschicht im Goochtiiegel bildete, wurde nach dem Schneiden einige Stunden mit Königswasser digeriert und dann sorgfältig mit Wasser gewaschen. Vor dem Wägen des leeren Tiegels wurde die Schicht auf dem Bunsenbrenner geglüht. Derartig behandelte Tiegel änderten nach dem Befeuchten mit Wasser und Trocknen bei 180° ihr Gewicht nicht.

In der folgenden Tabelle sind alle Analysen, die ohne Zwischenfall zu Ende geführt wurden, zusammengestellt. Als Korrekturen für das Vakuum wurden -0.000031 für jedes scheinbare Gramm Silber und $+0.000041$ für jedes scheinbare Gramm Bromsilber angebracht.¹ Das Atomgewicht des Silbers wurde zu 107.930 angenommen.

Die platinplattierten Messinggewichte wurden von Zeit zu Zeit geeicht, wobei sich fand, daß sie ihre ursprünglichen Werte innerinnerhalb weniger Hundertstel Milligramm in allen Fällen beibehielten.

Das Verhältnis von Silberbromid zu Silberchlorid.

Das Verhältnis von Silberbromid zu Silberchlorid wurde in der Weise bestimmt, wie in der früheren Mitteilung über das Atomgewicht des Jods beschrieben ist.² Reines Silberbromid wurde durch Fällung von Silbernitrat mit überschüssigem Ammoniumbromid hergestellt, wobei das verwendete Silber entweder durch Fällung als Chlorid und Reduktion mit Invertzucker oder durch Elektrolyse oder durch Fällung mit Ammoniumformiat gereinigt war. Das Metall wurde sodann vor dem Gebläse auf einem Tiegel von reinstem Kalk geschmolzen und die Schmelzstücke mit Salpetersäure gereinigt. Von einer weiteren Reinigung konnte abgesehen werden, da das Gewicht des Metalles ohne Einfluß war.

¹ Das spezifische Gewicht der Gewichte wurde bei 8.3° bestimmt. Das spezifische Gewicht des Silbers ist zu 10.49 bestimmt worden. RICHARDS and WELLS, Publications of the Carnegie Institution, No. 28, S. 11. Das spezifische Gewicht von geschmolzenem Silberbromid ist 6.473. BAXTER und HINES, *Am. Chem. Journ.* **31**, 224.

² BAXTER, *Proc. Am. Acad.* **40** (1904), 432; **41** (1905), 75.

Nachdem das Silberbromid durch Dekantation mit Wasser gereinigt war, wurde es in einigen Fällen in einem Goochtiiegel gesammelt, in dem eine Schicht von Filterpapier an Stelle von Asbest benutzt wurde, und nach dem Trocknen bei 100° trennte man es von dem Filtrierpapier. In anderen Fällen wurde der Niederschlag in eine Platinschale gebracht und durch ein umgekehrtes Platinfilter mit einer Schicht Filtrierpapier getrocknet.¹ In noch anderen Fällen erwies sich ein Platin-Goochtiiegel mit kleinen Löchern ohne Asbest oder Filtrierpapier als zur Filtration hinreichend geeignet.

Vor dem Wägen wurde das Silberbromid in einem mit Brom gesättigten Luftstrom im gewogenen Quarztiiegel geschmolzen. Die Luft war getrocknet, indem sie nacheinander über Perlen mit Silbernitratlösung, Natriumkarbonat und schliesslich über konzentrierte Schwefelsäure geleitet wurde, die mit wenig umkristallisiertem Kaliumbichromat bis zu ihrem Siedepunkt erhitzt worden war, zur Entfernung aller flüchtigen und oxydierbaren Verunreinigungen. Die Luft wurde dann durch eine Kugel mit trockenem Brom hindurchgeschickt. Der Apparat bestand völlig aus Glas mit eingeschliffenen Verbindungen. Das Rohr, welches die Gase in den Tiegel leitete, ging durch den glasierten Porzellandeckel eines Rosetiegels. Nur bei den Analysen 28/31 wurde ein Quarzdeckel verwendet. Während des Erhitzens befanden sich die Quarztiiegel immer in grossen Porzellantiegeln. Sie blieben während des Versuches fast völlig gewichtskonstant. Das Brom war in jedem Falle ein Teil derselben Probe, aus der das Silberbromid hergestellt war.

Das Bromid wurde in einem langsamen Chlorstrom, bereitet durch Chlorwasserstoffsäure und Mangandioxyd, und getrocknet durch konzentrierte Schwefelsäure, zum Schmelzen erhitzt. Der hierzu verwendete Apparat war gleichfalls aus Glas hergestellt. Nachdem das Brom scheinbar vollkommen zersetzt war, erhitzte man das Silberchlorid einige Minuten in Luft, um das Chlor zu vertreiben. Dann wurde es abgekühlt und gewogen. Eine Wiederholung des Erhitzens in Chlor beeinflusste das Gewicht des Salzes selten mehr als um wenige Hundertstel Milligramm. Gelegentlich war allerdings auch ein drittes Erhitzen notwendig, um zu diesem Resultat zu kommen.

Dafs kein Verlust an Silberchlorid durch Verflüchtigung stattfand, ergibt sich aus zwei Gründen. Erstens zeigte sich, als der

¹ COOKE, *Proc. Am. Acad.* **12**, 121.

Deckel des Tiegels und des Einleitungsrohres mit Ammoniak abgespült und die Lösung mit wenig überschüssiger Salzsäure behandelt wurde, keine sichtbare Opaleszenz im Nephelometer, zweitens wurde das Gewicht des Chlorids ohne Schwierigkeit konstant. Es ist bereits gezeigt worden, daß Silberchlorid, welches in Chlor geschmolzen ist, beim späteren Erhitzen in Luft keine Spur Chlor zurückhält.¹

Die folgenden Korrekturen wurden für das Vakuum benutzt: Silberbromid + 0.000041, Silberchlorid + 0.000071.² Das Atom-

Tabelle 3.
Atomgewicht von Brom. Reihe II.
Ag = 107.930 AgBr : AgCl Cl = 35.473

Nr. der Analyse	Brom- probe	Gewicht des Silberbromids im Vakuum in g	Gewicht des Silberchlorids im Vakuum in g	Verhältnis AgBr AgCl	Atom- gewicht von Brom
19	II	8.03979	6.13642	131.0176	79.953
20	II	8.57738	6.54677	131.0170	79.952
21	II	13.15698	10.04221	131.0168	79.952
Mittel:				131.0171	79.952
22	IV	12.71403	9.70413	131.0167	79.952
23	IV	13.96784	10.66116	131.0162	79.951
Mittel:				131.0164	79.952
24	V	13.08168	9.98469	131.0174	79.953
25	V	12.52604	9.56059	131.0175	79.953
26	V	11.11984	8.48733	131.0170	79.952
27	V	8.82272	6.73402	131.0172	79.953
Mittel:				131.0173	79.953
28	I	11.93192	9.10721	131.0162	79.951
29	I	12.58547	9.56767	131.0190	79.955
Mittel:				131.0176	79.953
30	III	17.15021	13.09009	131.0167	79.952
31	III	10.31852	7.87572	131.0168	79.952
Mittel:				131.0168	79.952
Zusammen:		153.94242	117.49801	131.0170	79.952

Mittel aller 13 Versuche: 131.0171 79.952

Mittel von Reihe I und II: 79.953

¹ BAXTER, *Proc. Am. Acad.* **40** (1904), 432. — RICHARDS and WELLS, *Publications of the Carnegie Institution*, No. 28, S. 59.

² RICHARDS and STULL haben die Dichte des geschmolzenen Silberchlorids zu 5.56 bestimmt.

gewicht von Chlor bezogen auf Silber = 107.930 ist zu 35.473 angenommen.

Abgesehen von der guten Übereinstimmung aller Resultate von Reihe I, ist die Tatsache zu betonen, daß von den letzten sieben aufeinanderfolgenden Analysen nur zwei vom Mittelwert der Reihe 79.953 um $\frac{1}{1000}$ einer Einheit abweichen. Außerdem ist kein Anzeichen vorhanden für irgendwelche Verschiedenheit bei den verschiedenen Brompräparaten. Ein nur zweimal destilliertes Material gibt keine niedrigeren Werte als Brom, das drei- oder viermal aus Bromidlösung destilliert ist. Die verschiedenen Silberproben zeigen gleichfalls keine Unterschiede im Reinheitsgrad.

Bei der Reihe II betragen die äußersten Unterschiede der Werte nur $\frac{4}{1000}$ einer Einheit und nur einer der 13 Versuche gab einen Wert der mehr als $\frac{1}{1000}$ einer Einheit vom Mittel abweicht.

Die Differenz zwischen den Mittelwerten von Reihe I und II beträgt schließlichs nur $\frac{7}{10000}$ einer Einheit. Es ist außerordentlich unwahrscheinlich, daß konstante Fehler beide Reihen in gleicher Weise beeinflusst haben, so daß diese weitgehende Übereinstimmung ein Beweis dafür ist, daß beide Reihen von diesen Fehlern frei sind.

Es ist bereits gesagt worden, daß der Mittelwert von STAS' Synthese 79.954 wahrscheinlich mit ziemlicher Genauigkeit das Atomgewicht des Broms darstellt und daß sicherlich seine Bestimmungen genauer sind als die späterer Forscher. Die Zahl seiner Synthesen war jedoch nur gering und es treten zwischen den einzelnen Versuchen Unterschiede von mehreren Tausendsteln einer Einheit auf, so daß sie die fragliche Konstante nicht innerhalb dieser Grenzen bestimmen. Ihr Mittelwert jedoch bestätigt die hier erhaltene Zahl. Nach allen beschriebenen Versuchen scheint die Zahl 79.953 der wahrscheinlichste Wert für das Atomgewicht des Broms zu sein.

Schließlichs mag noch erwähnt werden, daß eine Verminderung des Atomgewichtes von Brom alle Atomgewichte, die aus den Analysen von Metallbromiden durch Fällung mit Silber gewonnen sind, etwas erhöht.

Der „Carnegie Institution of Washington“ und dem „CYRUS M. WARREN FUND for Research in Harvard University“ bin ich für die Unterstützung bei der Ausführung dieser Untersuchung sehr zu Dank verpflichtet.

Cambridge, Mass., Chem. Labor. of Harvard College, U. S. A., 18. Mai 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1906.