Kalilauge eingedampft, in Wasser gelöst und wiederum mit Aether ausgeschüttelt. Bei Gegenwart von Petroleum hinterlässt der Aether ein fast farbloses Oel, auf welches weder Kali noch Schwefelsäure einwirkt und das sich beim Stehen an der Luft in dünner Schicht nicht verändert.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

H. Bayerlein.

Das Atomgewicht des Magnesiums ist von Th. W. Richards und H. G. Parker¹⁾ neu bestimmt worden, da die Resultate der früheren Arbeiten, die zum Theil im Original citirt sind²⁾, weit aus einander liegende Werthe lieferten. Diese Differenzen führen die Verfasser auf Fehler in den angewandten Methoden zurück. Die früheren Atomgewichtswerthe sind durch Bestimmung der Schwefelsäure im Magnesiumsulfat und des Chlors im Magnesiumchlorid erhalten worden oder gründen sich auf die Wägung von Magnesiumoxyd.

Die Ungenauigkeit der Schwefelsäurebestimmung aus dem durch Fällung mit Chlorbaryum erhaltenen schwefelsauren Baryt zur Feststellung eines Atomgewichtswerthes ist genügend bekannt. Die Ermittlung des Chlorgehaltes des Chlormagnesiums wird beeinflusst von der leichten Zersetzbarkeit des Chlorids unter Bildung von Oxychlorid bei der Darstellung von wasserfreiem Chlormagnesium und der Schwierigkeit das wasserfreie Salz als solches zur Wägung zu bringen. Was endlich die Bestimmung des Atomgewichts des Magnesiums aus dem zur Wägung gelangenden Magnesiumoxyd betrifft, so verweisen die Verfasser darauf dass Richards und E. F. Rogers³⁾ gelegentlich ihrer Untersuchungen über Metalloxyde fanden, dass durch Glühen der Magnesiumsalze erhaltenes Magnesiumoxyd stets Gase eingeschlossen enthält, deren Menge mit der Art und Intensität des Erhitzens variirt.

Die von Richards und Parker ausgeführten Vorversuche liessen als beste Methode zur Atomgewichtsbestimmung die Ermittlung des Chlorgehaltes im Chlormagnesium erkennen, nachdem es ihnen gelungen

¹⁾ Zeitschrift f. anorg. Chemie **13**, 81.

²⁾ Vergl. auch diese Zeitschrift **23**, 133 und **30**, 396.

³⁾ Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **28**, 200.

war ein absolut trockenes und von Oxychlorid freies Präparat zu erhalten.

Die Reindarstellung des Chlormagnesiums, beziehungsweise Chlorammoniumchlormagnesiums geschah nach folgenden drei Methoden.

1. Eine Lösung von circa 500 g käuflichem, chemisch reinem Chlormagnesium wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mit etwas Ammon versetzt und mehrere Tage in der Wärme stehen gelassen. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, durch Zusatz einer geringen Menge von sehr reinem Ammoniumoxalat der vorhandene Kalk gefällt, die decantirte Lösung nochmals mit Ammoniumoxalat versetzt, filtrirt und zur Trockne verdampft. Die erhaltene Krystallmasse wurde in einer Platinschale erhitzt, das Gemisch von Magnesiumoxyd und Magnesiumoxychlorid, dem selbst durch 60 Stunden langes Waschen alles Natrium nicht entzogen werden konnte, wurde wieder in reinster Salzsäure gelöst und durch Einleiten von Ammoniakgas in die filtrirte Lösung ein Theil des Magnesiums gefällt. Die spectroscopische Untersuchung dieser Fällung ergab nach mehrtägigem Waschen die Abwesenheit von Natrium und Kalium. Dieses Präparat wurde in Ammoniummagnesiumchlorid verwandelt, indem es nach dem Lösen in Salzsäure mit, aus Ammoniakgas und Salzsäuregas gewonnenem, Chlorammonium in dem der Formel $\text{MgCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$ entsprechendem Verhältniss vermischt, in Platingefäßen vorsichtig eingedampft und erhitzt wurde. Die erhaltene feste Krystallmasse wurde gepulvert und in verschlossenen Gläsern im Exsiccator aufbewahrt.

2. Eine andere Probe Chlormagnesium wurde bis zur Abscheidung des Natriums und Kaliums wie bei 1 angegeben behandelt, die Lösung des Chlorids über einer Spiritusflamme in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand vorsichtig erhitzt, nach langem Waschen wieder in Salzsäure gelöst, filtrirt und die Operationen des Eindampfens und Wiederauflöses in Salzsäure so lange wiederholt, bis in dem erhaltenen Rückstand spectralanalytisch weder Kalium noch Natrium mehr nachzuweisen war. Das zur Ueberführung dieses Materials in Ammonium-Magnesiumchlorid verwandte Chlorammonium wurde dargestellt durch Behandeln von gewöhnlichem Salmiak mit Salpetersäure, zur Zerstörung vorhandener Amine ¹⁾, Eindampfen der Lösung, Trocknen des Rückstandes, mehrmaliges Sublimiren und 5—6 maliges Um-

1) Vergl. G. Krüss. Liebigs Annalen **238**, 51.

krystallisiren aus wässriger Lösung. Das umkrystallisirte Salz wurde schliesslich nochmals in einem durch Schwefelsäure und Pottaschelösung gereinigten Luftstrom 10—12 mal umsublimirt, gelöst und nun erst mit dem Chlormagnesium vermischt. Die filtrirte Lösung des Chlorammonium-Chlormagnesiums wurde zur Trockne verdampft, und wie bei 1 weiter behandelt. Die vorgenommene Untersuchung auf Reinheit ergab die Abwesenheit fremder Substanzen.

3. Eine dritte Menge Chlormagnesium wurde unter sorgfältigster Beachtung aller Vorsichtsmaassregeln in gleicher Weise wie bei den oben angeführten Reinigungsmethoden behandelt, die fractionirte Fällung mit Ammoniumoxalat selbst nach Entfernung alles Calciums noch oftmals wiederholt, das Chlormagnesium dann 8—10 mal umkrystallisirt (zuletzt in Platingefässen), und schliesslich das Doppelsalz über einer Spiritusflamme getrocknet. Dieses Material diente zu den endgültigen unter IV. aufgeführten Versuchen.

Betreffs der Reindarstellung des Silbers, die 4 Proben reines Metall lieferte, sei auf das Original verwiesen und hier nur bemerkt, dass das zur Ermittlung des directen Verhältnisses zwischen Silber und Chlormagnesium dienende mit äusserster Sorgfalt gereinigt wurde, wobei besondere Rücksicht auf Erlangung eines von Sauerstoff freien Metalles genommen wurde.

Die Ausführung der Atomgewichtsbestimmungen geschah in 4 Versuchsreihen durch Ueberführen des Ammoniummagnesiumchlorids unter geeigneten Bedingungen in wasserfreies Chlormagnesium und der Bestimmung des Clorgehaltes in gewogenen Mengen desselben mittelst Silbers.

Alle ausgeführten Wägungen sind auf den luftleeren Raum reducirt, das specifische Gewicht des Chlormagnesiums ist zu 2,177, das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 16, das des Silbers zu 107,930 und das des Chlors zu 35,456 angenommen.

Zur Zersetzung des Doppelchlorides wurde das Salz in ein Platinschiffchen gebracht, dieses in eine Röhre aus sehr schwer schmelzbarem Glas eingeführt und hier durch Erhitzen im Salzsäuregasstrom das Chlorammonium ausgetrieben. Die das Schiffchen enthaltende Röhre war in eine andere luftdicht eingeschliffen, in der sich das zur Aufnahme des Platinschiffchens dienende Wägegläschen und der abgenommene Stopfen desselben befand, letzterer in einer vor der Mündung des Wägegläschens an der Röhre durch Aufblasen angebrachten Er-

weiterung. Diese Anordnung ermöglichte es, das Schiffchen mit dem geschmolzenen Chlormagnesium in das Wägegläschen zu transportiren und letzteres zu verschliessen, ohne dass das wasserfreie Chlormagnesium auch nur einen Moment mit der äusseren Luft in Berührung kam.

Die Operation wurde so geleitet, dass nach beendeter Zersetzung des Doppelchlorides das zurückbleibende Chlormagnesium im Salzsäuregasstrom noch so lange unter Steigerung der Temperatur erhitzt wurde, bis es zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit zusammengeschmolzen war, dann liess man im Salzsäuregasstrom, bei Versuchsreihe II, III und IV im Stickstoffstrom, erkalten und verdrängte schliesslich das Salzsäuregas, beziehungsweise den Stickstoff, durch einen Luftstrom. Die durch den Apparat geführten Gase und die zum Verdrängen derselben verwandte Luft waren auf's Sorgfältigste gereinigt und getrocknet. Auf die hierzu verwandten Vorrichtungen, die im Original ausführlich beschrieben sind, kann ich hier nicht eingehen, ebenso nicht auf die ausführliche Beschreibung der bei den einzelnen Versuchsreihen ausgeführten Modificationen des oben geschilderten Verfahrens zur Darstellung des wasserfreien Chlormagnesiums.

Versuchsreihe I. Bei dieser Versuchsreihe wurde das gewogene wasserfreie Chlormagnesium in Wasser gelöst, das Chlor mit verdünnter Silberlösung unter Einhaltung aller Bedingungen, welche die Erzielung eines sicheren Resultates gewährleisten, ausgefällt und das erhaltene Chlorsilber gewogen. 5 Versuche lieferten folgende Resultate:

I.

Nr.	Angewandtes Chlormagnesium <i>g</i>	Gefundenes Chlorsilber <i>g</i>	Verhältniss $\text{Mg Cl}_2 : 2 \text{ Ag Cl}$ $= 100 : x$	Daraus berechnetes Atomgewicht des Magnesiums
1	1,33550	4,01952	300,975	24,368
2	1,51601	4,56369	301,033	24,350
3	1,32413	3,98528	300,974	24,369
4	1,40664	4,23297	300,928	24,386
5	1,25487	3,77670	300,963	24,373
				Mittel: 24,369

Versuchsreihe II und III. Bei diesen Versuchen wurde aus dem annähernd bekannten Atomgewicht des Magnesiums die zur Ausfällung des Chlors im angewandten Chlormagnesium erforderliche Menge

Silber berechnet, diese genau abgewogen, in Salpetersäure gelöst und mit der Lösung des Chlormagnesiums versetzt. Nach kräftigem Schütteln und Absitzenlassen über Nacht wurden 50 cc der überstehenden Flüssigkeit mittelst einer Pipette herausgenommen und in einem, dem früher angewandten Nephelometer ähnlichen, im Original beschriebenen Apparate 25 cc mit Silberlösung und 25 cc mit Chlorammoniumlösung versetzt. Eine ungleiche Dunkelheit des Gesichtsfeldes in dem Apparat zeigte entweder einen Ueberschuss von Silber oder von Chlor in der ursprünglichen Lösung. Eine entsprechende Menge des betreffenden Reagens wurde in die Flasche, welche die ursprüngliche Lösung und den Niederschlag enthielt, gebracht, dieselbe nach kräftigem Schütteln wieder im Dunkeln der Ruhe überlassen, und die Lösung von neuem mit dem Apparat untersucht. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis die Opalescenz bei beiden Proben die gleiche war. Die erhaltenen Resultate sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

II.

Nr.	Angewandtes Chlormagnesium <i>g</i>	Verbrauchtes Silber <i>g</i>	Verhältniss $\text{Mg Cl}_2 : 2 \text{ Ag} =$ 100 : x	Darans berechnetes Atomgewicht des Magnesiums
6	2,78284	6,30284	226,490	24,395
7	2,29360	5,19560	226,526	24,379
8	2,36579	5,35989	226,558	24,366
				Mittel: 24,380

III.

9	1,99276	4,51554	226,597	24,349
10	1,78870	4,05256	226,565	24,363
11	2,12832	4,82174	226,551	24,368
12	2,51483	5,69714	226,542	24,372
13	2,40672	5,45294	226,571	24,360
14	1,95005	4,41747	226,531	24,377
				Mittel: 24,365

Versuchsreihe IV, welche die endgültigen Bestimmungen enthält, wurde unter Beobachtung aller bei den früheren Versuchen erprobten Vorsichtsmaassregeln ausgeführt unter Verwendung des reinsten

Materials. Die 6 Bestimmungen und deren Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

IV.

Nr.	Angewandtes Chlormagnesium <i>g</i>	Verbrauchtes Silber <i>g</i>	Verhältniss $\text{Mg Cl}_2 : 2 \text{ Ag} =$ $100 : x$	Daraus berechnetes Atomgewicht des Magnesiums
15	2,03402	4,60855	226,573	24,360
16	1,91048	4,32841	226,562	24,364
17	2,09932	4,75635	226,566	24,362
18	1,82041	4,12447	226,568	24,362
19	1,92065	4,35151	226,565	24,363
20	1,11172	2,51876	226,564	24,363
				Mittel: 24,362
				Höchste Differenz: 0,004

Die Verfasser bemerken, dass das zur Wägung gelangte Chlormagnesium, mit Ausnahme von Versuchsreihe II, nach ihrer Ueberzeugung absolut wasserfrei gewesen sei. Ein Gehalt desselben an Oxychlorid hätte sich beim Lösen in Wasser gezeigt, da bei Gegenwart der geringsten Spuren eine opalisirende Flüssigkeit entsteht, was nur bei Versuch Nr. 12 beobachtet wurde, dessen Resultat trotzdem nur um ein Geringes von dem Mittelwerth der endgültigen Versuche abweicht. Ein Gehalt des Chlormagnesiums an Chlorammonium konnte durch Nessler's Reagens nicht nachgewiesen werden.

Die Verfasser beabsichtigen das Atomgewicht des Magnesiums auch noch auf andere Weise zu bestimmen und nehmen einstweilen als wahrscheinlichsten Werth die aus der IV. Versuchsreihe erhaltene Zahl **24,362** an, die sich, auf $\text{O} = 15,96$ bezogen, zu 24,301 und, auf $\text{O} = 15,88$ bezogen, zu 24,179 berechnet.

Dieser von Richards und Parker gefundene Werth stimmt fast vollständig mit dem von Marignac¹⁾ erhaltenen überein, der das Atomgewicht des Magnesiums aus der Ueberführung des Oxyds in das Sulfat zu 24,37 ermittelte.

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [6] **1**, 289, (1884); diese Zeitschrift **23**, 133.