V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Ueber das Atomgewicht des Platins und des Rubidiums und über die quantitativen Bestimmungen mit Hülfe von Platinchlorid haben W. Dittmar und John Mc.Arthur*) kritische Untersuchungen angestellt.

Die Verfasser studirten die Verhältnisse zwischen den einzelnen Bestandtheilen des Kaliumplatinchlorides (und der analogen Rubidium- und Ammonverbindung) wie sie unter den verschiedensten Umständen erhalten werden, und zwar nicht nur durch Analyse der erhaltenen Producte, sondern auch in der Weise, dass sie zum Beispiel bekannte Quantitäten von Platin als Platinchlorid und von Chlorkalium anwandten und dann in den Filtraten und Waschwässern die Menge von Platin, und Chlor, respective Chlorkalium, bestimmten. Die Differenz der so gefundenen und der angewandten Mengen ergab dann die in den Niederschlag eingegangenen Quantitäten.

Die für ihre Versuche benutzten Reagentien stellten die Verfasser folgendermaassen her**):

1) Platinchlorid. Als Ausgangsmaterial benutzten Dittmar und Mc.Arthur einerseits als rein gekauftes Platin aus der St. Petersburger Platinschmelze und andererseits von der Firma Johnson, Matthey & Co. in London bezogenes.

Das erstere Material enthielt sehr beträchtliche Mengen von Iridium.

Es wurde in Königswasser gelöst (wobei ein ziemlicher Rückstand blieb) und hierauf wurde das so erhaltene rohe Platinchlorid dem Reinigungsprocess nach Schneider unterworfen, wie er von Seubert***)

*) Transactions of the Royal society of Edinburgh **33**, Part. II, 561; von den Verfassern eingesandt.

**) Ich gehe auf diese Reindarstellungsmethoden etwas näher ein als auf manche Einzelheiten der eigentlichen Versuche, da sie einerseits, wenigstens theilweise, ein etwas allgemeineres Interesse haben, andererseits aber auch erkennen lassen, dass in mancher Beziehung nicht die Sicherheit dafür geboten ist, dass die von den Verfassern benutzten Materialien die absolute Reinheit besaßen, welche man sonst bei Atomgewichtsbestimmungen als nöthig erachtet.

***) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 158.

gleichfalls angewandt wurde. Das hierbei resultirende reine Ammoniumplatinchlorid wurde geglüht, das verbleibende Platin mit Salzsäure und Wasser gewaschen, in Königswasser gelöst und aus der Lösung durch Behandeln mit Wasserstoff in der Wärme wieder niedergeschlagen. Das Metall wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser, heisser Salzsäure und wieder mit Wasser gewaschen und in einem Porzellantiegel geglüht. 23,338 g dieses Metalls wurden in verdünntem Königswasser gelöst, wobei ein schwarzer Rückstand blieb, welcher nach dem Glühen 25,7 mg wog. Die Lösung wurde durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure von Salpetersäure befreit, der Rückstand zuletzt in Wasser gelöst und auf 471 cc aufgefüllt. Das Gewicht der so erhaltenen Lösung betrug 509,969 g und enthielt 23,3164 g Platin (respective in Königswasser lösliche Substanz). 1 cc enthielt somit nahezu 49,5 mg oder $\frac{1}{4} \times 198$ mg Platin.

Diese Lösung, welche als eine immerhin sehr reine Platinchloridlösung betrachtet werden konnte, wenn auch die Abwesenheit kleiner Spuren fremder Metalle nicht absolut ausgeschlossen erscheint, wurde jedoch nur in relativ wenigen Fällen benutzt. Meist bedienten sich die Verfasser der aus dem Platin von Johnson, Matthey & Co. hergestellten Lösung. Bei diesem Metall hatten sich die Autoren durch eine im Original speciell angeführte Untersuchung davon überzeugt, dass nur Spuren von Verunreinigungen vorhanden waren. 49,5302 g geglühtes Metall wurden in aus besonders gereinigten Säuren bereitetem Königswasser in einer Porzellanschale aufgelöst. Nachdem die Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure entfernt war, wurde der Rückstand in Wasser zu 1 Liter gelöst und die Flüssigkeit gewogen. Ein kleiner, in Wasser unlöslicher Rückstand wurde abfiltrirt, geglüht und gewogen. Sein Gewicht, 3,4 mg, wurde von der ursprünglichen Platinmenge in Abzug gebracht. Die Lösung enthielt nahezu 49,5 mg Platin in jedem Cubikcentimeter, oder genau 0,45930 g in 10 g.

Da das mit Königswasser hergestellte Platinchlorid möglicherweise die Nitrosoverbindung $\text{PtCl}_6(\text{NO})_2$ enthalten könnte, (in einem Falle constatirten Dittmar und Mc. Arthur ihre Anwesenheit), so versuchten die Verfasser die Herstellung der Lösung mit Hilfe von Salzsäure und Chlor. Wennn auch zunächst eine schädliche Wirkung für die Bildung von Kalium- und Rubidiumplatinchlorid durch diese Nitrosoverbindung nicht abzusehen ist, so ist ihre Gegenwart jedenfalls kein Vorthail. Die Darstellung des Platinchlorids mit Hilfe von Chlor, wie sie auch von Seubert versucht wurde, vollzieht sich mit ausserordentlicher Lang-

samkeit; die Verfasser haben in folgender Weise trotzdem eine nicht unbequeme Methode gefunden das Metall nur mit Chlor und Salzsäure in Lösung zu bringen.

Man gibt das Platin, am besten als Schwamm, in eine farblose, mit einem Glasstopfen versehene Flasche von etwa 2 l Inhalt, bringt eine genügende Menge rauchende Salzsäure zu und füllt die Flasche mit Chlorgas an, welches durch Waschen mit Wasser und Durchstreichen durch eine Asbestschicht gereinigt wurde. Man lässt nun die mit ihrem Stopfen verschlossene Flasche ruhig stehen. Nach 12 Stunden ist das Chlor fast gänzlich absorbiert, man füllt die Flasche dann von neuem mit Chlorgas und fährt damit fort bis das Metall ganz oder fast ganz gelöst ist. Die Lösung wird dann, wenn erforderlich, abdecantirt, nochmals mit Chlor behandelt, um eventuell vorhandenes Platinchlorür höher zu chloriren, dann auf dem Wasserbade eingedampft, um den Ueberschuss von Chlor und Salzsäure zu verjagen, und auf ein geeignetes Volumen aufgefüllt. Will man den Gehalt der Lösung genau kennen, so muss man natürlich die Menge des ungelösten Metalls bestimmen. Bedient man sich zur Entwicklung des Chlors eines constanten Apparates, so ist die Methode so bequem, dass die Verfasser dieselbe für die Darstellung des Platinchlorids zu gewöhnlichen Zwecken empfehlen.

2) Chlorkalium. Die Verfasser benutzten anfangs aus umkrystallisirtem chlorsaurem Kali, für die meisten Versuche aber aus umkrystallisirtem überchlorsaurem Kali hergestelltes Chlorkalium. Der Sauerstoff wurde zum grössten Theile durch Erhitzen in einer Platinschale entfernt. Der Rest wurde sodann durch andauerndes Schmelzen in einem Platintiegel bei dunkler Rothgluth ausgetrieben, wobei das Erhitzen so lange fortgesetzt wurde, bis gar keine Gasblasen mehr entwichen. Das geschmolzene Salz wurde in eine Platinschale ausgegossen, zerkleinert und in diesem Zustande zum Gebrauche aufbewahrt.

Eine besondere Prüfung ergab, dass das so dargestellte Chlorkalium ganz frei von Aetzkali war.

3) Chlorammonium. 300 cc Ammoniak von 0,88 specifischem Gewicht, welches aus vulkanischem Salmiak hergestellt war, wurden mit 65 cc eigens gereinigter, 20procentiger Salzsäure versetzt, wodurch etwa $\frac{1}{10}$ des Ammoniaks neutralisirt wurde. Das freie Ammoniak wurde nun abdestillirt und in 360 cc der Salzsäure aufgefangen. Die erhaltene, alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde in einer Porzellanschale auf dem

Wasserbade eingedampft, bis ein grosser Theil des Salmiaks auskrystallisirt war.

Nach dem Erkalten wurden die Krystalle auf einem Trichter gesammelt und mittelst einer Wasserluftpumpe von der Mutterlange getrennt. Der Filterinhalt wurde nun mit kleinen Quantitäten von 10procentigem Ammoniak (aus vulkanischem Salmiak) ausgewaschen. Die Krystalle standen hierauf etwa 14 Tage in einer flachen Schale unter einer Glasglocke in einer Ammoniakatmosphäre neben Stücken von Aetznatron, die von Zeit zu Zeit erneuert wurden. Hierauf wurden sie 24 Stunden lang in einer anderen Schale über concentrirte Schwefelsäure unter eine Glocke gestellt, um das den Krystallen anhaftende Ammoniak zu entfernen. Das Salz wurde dann zum Gebrauche aufbewahrt. Eine zur Controle seiner Reinheit vorgenommene Chlorbestimmung ergab, dass 35,456 Theile Chlor in 53,511 Theilen des Salzes enthalten waren. Das Verhältniss von $\text{Cl}:\text{NH}_4\text{Cl}$ ist nach Stas 35,456:53,506.

4) Chlorrybidium. Die Verfasser fällten die Lösung von als rein bezogenem Rubidiumalaun mit Platinchlorid, wuschen das Salz und zersetzten es durch Erhitzen im Wasserstoffstrome. Das erhaltene Chlorrybidium wurde noch mehrere Male als Platindoppelsalz gefällt, enthielt aber immer noch eine Spur von Schwefelsäure. Ein Versuch durch Behandeln mit Chlorbaryum eine weitere Reinigung zu erzielen, erwies sich nicht erfolgreich und die Verfasser verzichteten daher auf die Entfernung der Schwefelsäurespur. Im übrigen erschien das Salz sehr rein. Es enthielt eine kleine Menge von Chlorcäsium (3,016%), aber sonst keine Verunreinigungen.

5) Silberlösung von bekanntem Gehalte. In dem angewandten reinen Silbernitrat wurde stets direct vor der Bereitung der Lösung das Wasser bestimmt und dann wurden $n \times 17\text{ g}$ zu n Litern gelöst. Zur genauen Feststellung des Gehaltes wurde eine durch Auflösen einer abgewogenen Menge hergestellte Chlorkaliumlösung, deren Gesamtgewicht ebenfalls festgestellt wurde, benutzt. Von derselben wogen die Autoren 50 (respective 100) cc ab und versetzten sie mit 51 (respective 101) cc der Silberlösung, bestimmten durch nochmalige Wägung genau die Menge der letzteren, schüttelten, liessen im Dunkeln absetzen und bestimmten in der überstehenden Flüssigkeit durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normallösungen von Rhodankalium und Silbernitrat die Menge des nicht niedergefallenen Silbers. Hieraus berechneten sie wie viel Gramm

der Silberlösung zum Ausfällen von $\frac{1}{10}$ Molecül Chlorkalium nöthig ist und nannten diese Zahl das Gewichtsäquivalent der Lösung.

In ganz analoger Weise verfahren die Verfasser bei den späteren Bestimmungen des Chlors mit Hilfe der Silberlösung. Zur Controle führten sie in den meisten Fällen noch eine gewichtsanalytische Chlorbestimmung in gewöhnlicher Weise aus.

Die eigentlichen, sehr interessanten Versuche über die Zusammensetzung des Kaliumplatinchlorids, wie es unter verschiedenen Bedingungen erhalten wird, lassen sich leider im Auszug nicht wohl wiedergeben, da fast jeder einzelne unter abweichenden Verhältnissen angestellt wurde, so dass nur ein kleiner Theil der aus ihnen folgenden Ergebnisse in der nachstehenden Zusammenfassung der Resultate mitgetheilt werden kann, während ich im Uebrigen auf das Original verweisen muss.

Die Verfasser untersuchten einerseits die gegenseitigen Verhältnisse von Platin zu an Kalium und an Platin direct gebundenem Chlor und stellten andererseits specielle Untersuchungen über den Wasser- und Sauerstoffgehalt des Kaliumplatinchlorids an.

Die Wasserbestimmung führten Dittmar und Mc. Arthur so aus, dass sie die in einem Porzellanschiffchen abgewogene Substanz in einer Verbrennungsröhre, durch welche ein Strom von chlorcalciumtrockener Luft ging, bei dunkler Rothgluth erhitzen, bis alles Flüchtige weggegangen war. Die entweichenden Dämpfe wurden erst über eine Schicht von rothglühendem Blattsilber und dann durch gewogene Chlorcalciumröhren geleitet, deren Gewichtszunahme das in der Substanz enthaltene Wasser ergab.

Eine directe Bestimmung des als Hydroxyl oder direct mit Platin verbundenen Sauerstoffs gelang den Verfassern weder durch Erhitzen im Kohlenoxydgasstrom noch in einem solchen von Wasserstoff. Sie halten für möglich, dass man durch Erhitzen des Kaliumplatinchlorids in einem Verbrennungsrohr, welches mit einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe verbunden und mittelst derselben evacuir ist, den mit Platin verbundenen Sauerstoff austreiben, auffangen und dann nach gasanalytischen Methoden bestimmen kann, wenn man dafür sorgt, dass das sich gleichzeitig entwickelnde Chlor von einer Schicht Blattsilber, über welche man die Gase streichen lässt, zurückgehalten wird. Praktisch erprobt haben die Verfasser jedoch diese Methode nicht, sondern sie haben den gebundenen Sauerstoff indirect aus dem Ueberschuss des Platins und Chlorkaliums über das an Platin direct gebundene Chlor berechnet.

Speciell haben sie namentlich diesen Gegenstand näher verfolgt bei Umkrystallisiren des Kaliumplatinchlorids, wobei sie fanden, dass, wie auch schon aus den Beobachtungen von Seuber als wahrscheinlich anzusehen ist, stets die Krystalle etwas Sauerstoff in Verbindung mit Platin enthalten, während sich in der Mutterlauge etwa freie Salzsäure findet. Specielle Untersuchungen einer Reihe von verschiedenen Krystallisationen, die durch Umkrystallisiren desselben Ausgangsmaterials erhalten wurden, führten die Verfasser zu der Ueberzeugung, dass in allen Fällen bei der Erzeugung des Kaliumplatinchlorids keine ganz reine Substanz niederschlägt, sondern eine solche, welche nach der Formel

zusammengesetzt ist. Bei der Behandlung mit Wasser wird ein Theil des Kaliumplatinchlorids zersetzt unter Bildung von freier Salzsäure, welche wieder einen Theil des ursprünglich vorhandenen Platinoxyds zu Chlorid auflöst, so dass sich demzufolge in der Mutterlauge neben Kaliumplatinchlorid und freier Salzsäure auch noch die Verbindung $\text{Pt Cl}_6 \text{ H}_2$ findet.

Alle bei der Analyse des direct erhaltenen Kaliumplatinchlorids aus dem Verhältniss $\text{Pt} : 2 \text{ KCl}$ oder $\text{Pt} : \text{Cl}_4$, respective $\text{Pt} : \text{Cl}_6$ abgeleiteten Werthe für Platin müssen demnach zu hoch sein, und man kann dem Werthe nur nahe kommen, wenn man, von einer Substanz ausgehend, die einen möglichst geringen Platinüberschuss enthält, durch Umkrystallisiren verschiedene Fractionen herstellt und diese gleichfalls analysirt, wobei dann auch immer auf den Gehalt an Wasser und auf den Gehalt des an Platin gebundenen Sauerstoffs Rücksicht genommen werden muss.

Eigenthümlicherweise fanden die Verfasser, dass die unter Anwendung eines grossen Platinüberschusses hergestellten Niederschläge weniger Platinoxyd enthielten als die bei geringerem Zusatz von Platinchlorid erhaltenen. Eine derartig dargestellte Substanz wurde genau analysirt und führte dahin, dass die Zahl für das wahre Atomgewicht des Platins ($\text{O} = 16$) 195,5 oder niedriger ist.

Die Verfasser besprechen hierauf die Versuche Seuberts unter dem Gesichtspunkte der aus ihren Versuchen gesammelten Erfahrungen und gelangen dabei zu dem Resultat, dass sich mit grosser Wahrscheinlichkeit aus denselben als untere Grenze des Atomgewichtes von Platin ($\text{O} = 16$) 195,46 ergibt. Sie schliessen daraus, dass die Zahl 195,5

die nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft richtigste sei, dass aber zur Ableitung des wahren Atomgewichtes andere Platinverbindungen als Ausgangspunkte gewählt werden müssten, indem sich die Doppelchloride hierzu nicht eignen.

K. Seubert*) wendet sich gegen die von Dittmar und Mc.Arthur gegebene Interpretation seiner Versuche und erklärt dieselbe für einseitig. Er hält dagegen seinen Werth 194,5, oder auf das Vacuum reducirt 194,3 ($O = 15,96$) als richtig aufrecht. Mit Recht hebt er übrigens hervor, dass bei einer so hohen Zahl wie das Atomgewicht des Platins die Differenz von einer halben Einheit als sehr klein zu bezeichnen ist.

Dittmar und Mc.Arthur heben besonders hervor, was auch Seubert bestätigt und worauf namentlich auch R. Fresenius**) aufmerksam gemacht hat, dass man den genauen Werth für das wahre Atomgewicht des Platins nicht zur Berechnung bei den analytischen Verfahren zur Bestimmung von Kali oder Ammoniak, bei welchen die Platindoppelchloride dieser Körper abgeschieden werden, verwenden kann, sondern dass man besondere Umrechnungsfactoren, und zwar für jede Bestimmungsmethode einen eigenen, ermitteln muss. Damit ist dann auch natürlich zugleich die Nothwendigkeit gegeben, bei der Ausführung der Bestimmungen ganz genau immer den Bedingungen zu entsprechen, welche die Abscheidung von zwar nicht ganz reinen, aber doch immer gleich zusammengesetzten Platindoppelsalzen gewährleisten.

Dittmar und Mc.Arthur haben demgemäss für die Bestimmung des Kalis nach den Methoden von Finkener***) und von Tatlock†), sowie für die Ammoniakbestimmung die einzuhaltenden Bedingungen präcisirt; respective die Verfasser haben studirt, welchen Einfluss Abweichungen in der Ausführung oder in der Concentration der Lösungen etc. auf das Resultat ausüben und haben sodann die sich bei der von ihnen bevorzugten Art der Ausführung ergebenden Rechnungsfactoren ermittelt.

Die Resultate dieser Studien lassen sich, wenigstens hinsichtlich der Art der Ausführung der Bestimmungen, nicht wohl im Auszug

*) Ber. d. deutsch chem. Gesellsch. zu Berlin **21**, 2179.

) Diese Zeitschrift **21, 234.

***) Vergl. diese Zeitschrift **6**, 213.

†) Vergl. diese Zeitschrift **21**, 185.

wiedergeben, so dass ich mich darauf beschränken muss, die von den Verfassern ermittelten Factoren zur Berechnung folgen zu lassen, und zwar im Vergleich mit den Factoren, welche sich aus den verschiedenen für das Atomgewicht des Platins gefundenen Werthen ergeben:

Methode	Verhältniss	Factoren				
		1. wenn Pt =			2. aus den Ver- suchen der Verfasser ab- geleitet:	
		194,8	195,5	196.		
Tatlock	$\text{PtCl}_6\text{K}_2:2\text{KCl}$	0,30707	0,30665	0,30633	0,30627	
"	$\text{Pt}:2\text{KCl}$	0,76571	0,76307	0,76112	0,76016	
Finkener	$\text{Pt}:2\text{KCl}$	0,76571	0,76307	0,76112	0,76084	
Ammoniak- Bestimmung	$\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2:2\text{NH}_4\text{Cl}$	0,24123	0,24084	0,24057	0,2389	
"	$\text{Pt}:2\text{NH}_4\text{Cl}$	0,54934	0,54737	0,54598	0,5459	

Hinsichtlich der Versuche das Atomgewicht des Rubidiums aus der Analyse des Rubidiumplatinchlorids abzuleiten, muss ich um so mehr auf das Original verweisen, als dieselben nicht einmal einen annähernden Werth für die gesuchte Grösse lieferten, und zwar deshalb, weil bei der Fällung der Rubidiumverbindung die oben erwähnte Eigenthümlichkeit, dass an Sauerstoff gebundenes Platin mit niederfällt, in noch weit höherem Maasse als bei der Kaliumverbindung beobachtet wurde.

Berichtigung.

Im Jahrgang 28 dieser Zeitschrift auf Seite 563 lies unter Bemerkungen: „Die Analysen sind im chemischen Laboratorium der Königlichen Centralstelle für Gewerbe und Handel von Herrn Abel, Chemiker der Königl. Centralstelle, ausgeführt worden“ statt: „Die Analysen sind im chemischen Laboratorium der Königlichen Centralstelle für Gewerbe und Handel von Herrn Assistenten Abel ausgeführt worden“.