V. Atomgewichte der Elemente.

Von

A. Czapski.

Über die Atomgewichte von Cäsium, Kalium und Stickstoff.
Th. W. Richards und E. H. Archibald¹⁾ haben eine Neubearbeitung des Atomgewichts des Cäsiums unternommen, und zwar aus mancherlei Gründen. Sie glaubten dadurch einerseits zur Aufklärung über die mathematischen Beziehungen der Atomgewichtszahlen zu einander beizutragen, andererseits hielten sie es nicht für ausgeschlossen, bei dieser Gelegenheit ein dem Cäsium ähnliches Element mit einer noch höheren Atomgewichtszahl zu entdecken. Zum wenigsten aber erwarteten sie, selbst beim Fehlschlagen dieser Hoffnungen, eine genaue Zahl für das Atomgewicht des Cäsiums zu finden und vielleicht auch Aufschluss über eventuelle Veränderlichkeit der Atomgewichte zu erhalten. Dazu kam noch, dass ihnen gerade ausnahmsweise reines Cäsiummaterial zur Verfügung stand.

Von früheren Arbeiten über diesen Gegenstand erwähnen die Verfasser zunächst die beiden diesbezüglichen Untersuchungen Bunsen's, der sich bei seiner ersten Arbeit²⁾ sein Ausgangsmaterial aus grossen Mengen Dürkheimer Mineralwassers herstellte und die Zahl 132,35 fand. Er hielt diesen Wert allerdings selbst nicht für zutreffend, weil es ihm nicht gelungen war, alles Rubidium aus der analysierten Substanz zu entfernen. Johnson und Allen³⁾ gingen von einem etwa 3 % Cäsiumoxyd enthaltenden Lepidolith aus, und die erhaltenen Resultate schwankten zwischen 133,15 und 132,89. Das Mittel ist = 133,04 (O = 16). Bei seiner zweiten Bestimmung des Atomgewichts des Cäsiums fand Bunsen⁴⁾ im Mittel die Zahl 132,99. Schliesslich hat Godeffroy⁵⁾, indem er die verschiedene Löslichkeit der Cäsium- und Rubidiumalaune zur Trennung dieser Elemente benutzte, das Atomgewicht des Cäsiums im Mittel zu 132,57 festgestellt. Richards und Archibald halten die zuerst von Bunsen und die von Godeffroy gefundenen Zahlen für zu niedrig, weil zur Feststellung derselben unreines Material verwandt war.

1) Proc. Am. Acad. **38**, 443; durch Zeitschrift f. anorg. Chemie **34**, 353.

2) Diese Zeitschrift **1**, 137 (1862).

3) Amer. Journ. Sc. Arts **35**, 94; diese Zeitschrift **2**, 4.

4) Annalen d. Physik u. Chemie **119**, 1.

5) Ann. Chem. **181**, 176 (1876); vergl. diese Zeitschrift **18**, 130.

Sie selbst gingen bei der Herstellung ihrer Ausgangsmaterialien folgendermaßen zu Werke.

Um das Cäsium vollkommen frei von Rubidium zu erhalten, benutzten sie die Eigenschaft des Cäsiumdichlorjodids, aus Lösungen mit Rubidium- und anderen Alkalichloriden unterhalb 70° in rhomboëdrischen Formen auszukristallisieren. Nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure und Trocknen bei Zimmertemperatur konnten die Kristalle, ohne zersetzt zu werden, auf $75-80^{\circ}$ erhitzt werden. Auf diese Weise stellten sich die Verfasser etwa 8 g vollkommen rubidiumfreies, reines Cäsiumchlorid her, während ihnen von anderer Seite 280 g ebenso dargestelltes Cäsiumdichlorjodid zur Verfügung gestellt wurden, das sie durch Glühen bei $90-100^{\circ}$ in Cäsiumchlorid verwandelten. Sie erhielten so ein schön weisses, poröses Produkt.

Zur Entfernung etwaiger letzten Spuren Jods wurde die Substanz in einer Platinschale in möglichst wenig Wasser gelöst und reines Salzsäuregas eingeleitet, wodurch das Cäsiumchlorid ausfiel. Nun wurde dekantiert, mit Salzsäure gewaschen und nach nochmaligem Lösen in Wasser die ganze Prozedur wiederholt. Das so erhaltene Präparat ergab nachher bei der Atomgewichtsbestimmung die Zahl 132,886, während ein auf ähnliche Weise aus der Mutterlauge hergestelltes Präparat die Zahl 132,883 lieferte. Diese beiden Zahlen halten Richards und Archibald für etwas zu hoch, und zwar schreiben sie dies einem wahrscheinlichen Gehalt des Cäsiumchlorids an Spuren Platin zu.

Nun gingen sie vom Cäsiumalaun aus, aus welchem sie das Dichlorjodid, nach Abscheidung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum, durch Behandlung mit Königswasser und Zusatz von Jod erhielten. Durch Umkristallisieren wurde jede Spur Rubidium und nachher durch Erhitzen auf 95° das Jod entfernt. Eine mit diesem Material ausgeführte Atomgewichtsbestimmung ergab die Zahl 132,873, wobei allerdings zu bemerken ist, dass auch nach dem letzten Auskristallisieren in der Mutterlauge Thallium spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Richards und Archibald hatten bis jetzt noch keine Anhaltspunkte für die Existenz eines dem Cäsium ähnlichen aber schwereren Elements gefunden. Da sie nun glaubten, dass sich bei Anwendung grösserer Mengen Cäsiumdichlorjodids diese Frage eher entscheiden liesse, nahmen sie 150 g des Chlorjodids in Arbeit und reinigten es durch fünfundzwanzigfache fraktionierte Kristallisation, bis schliesslich nur 1 g Substanz übrig blieb. Doch zeigte auch dieser letzte Rest

spektroskopisch ein ganz normales Verhalten und, da eine mit dem aus den 4 letzten Fraktionen erhaltenen Material ausgeführte Atomgewichtsbestimmung die Zahl 132,878, also ungefähr das Mittel der früheren ergab, standen die Verfasser von weiteren Forschungen nach einem neuen Element in dem ursprünglichen Cäsiummineral ab, dessen Vorhandensein sie überhaupt für unwahrscheinlich halten.

Bei einer nochmaligen Bestimmung des Atomgewichts, bei der, um jeden nur irgend möglichen Fehler auszuschliessen, die Substanz 2—3 Tage im elektrischen Ofen erhitzt wurde, so dass man sicher sein konnte, dass auch nicht die geringste Spur von Jod oder überschüssigem Chlor mehr vorhanden war, erhielt man den Wert 132,877, der fast identisch mit dem zuletzt gefundenen ist.

Hiermit haben Richards und Archibald ihre Prüfung des Cäsiummaterials abgeschlossen und machen nun nähere Angaben über das bei den Analysen verwendete Silber. Die Reinigung desselben erfolgte auf dieselbe Weise, wie sie von Richards früher beschrieben wurde.¹⁾

Sehr grosse Sorgfalt wurde auch auf die Herstellung der Salzsäure, der Salpetersäure und des destillierten Wassers verwandt, so dass sich weder von diesen Reagenzien noch vom Silber irgendwelche Fehler einschleichen konnten.

Die Analysen selbst wurden folgendermassen ausgeführt. Es handelte sich dabei hauptsächlich darum, aus dem Cäsiumchlorid auch die letzte Spur Wasser zu entfernen, ohne dass es durch Entweichen von Chlor eine Zersetzung erleidet. Dies wurde dadurch erreicht, dass die in einem Platinschiffchen befindliche Substanz in einem besonderen Apparat²⁾, in einem durch Phosphorpentoxyd getrockneten Stickstoffstrom zum Schmelzen erhitzt und so lange im flüssigen Zustande erhalten wurde, bis man sicher sein konnte, dass sie vollkommen frei von jeder Spur Wasser war. Dann wurde, immer noch im Stickstoffstrom, erkalten gelassen, der Stickstoff durch absolut trockene Luft verdrängt und das Schiffchen mit dem Cäsiumchlorid in ein in demselben Apparat befindliches Wägegläschen gebracht, dieses geschlossen und gewogen.

Nachdem das Gewicht der absolut reinen Substanz festgestellt war, wurde das in derselben enthaltene Chlor durch Fällung als Chlorsilber

¹⁾ Zeitschrift f. anorg. Chemie **6**, 98; **13**, 90; **16**, 371.

²⁾ Der Apparat ist zuerst von Richards und Parker bei der Atomgewichtsbestimmung des Magnesiums benutzt und in dieser Zeitschrift **36**, 553 (letzter Absatz) beschrieben worden.

bestimmt und zur Kontrolle auch die Menge des zu dieser Fällung nötigen Silbers festgestellt, indem man aus einem bestimmten Quantum reinen Silbers hergestelltes Silbernitrat zu der Lösung des Cäsiumchlorids zusetzte und in dem Filtrat dann den Überschuss an Silber durch Fällung als Chlorid ermittelte. Es wurde natürlich auf alle möglichen Fehlerquellen Rücksicht genommen, namentlich darauf, dass das Chlorsilber in Wasser nicht ganz unlöslich ist, und dann, dass es die Neigung hat, Silbernitrat zurückzuhalten. Es stellte sich schliesslich als am geeignetsten zur Erzielung möglichst genauer Resultate heraus, das Chlorsilber bis zur vollständigen Verdrängung des Silbernitrats auszuwaschen und dann in den Waschwassern die in dieselben übergegangenen Spuren von Chlorsilber zu ermitteln. Um die Wägungen auf den luftleeren Raum reduzieren zu können, wurde das spezifische Gewicht des Cäsiumchlorids bestimmt und bei 4° C. zu 3,970 und 3,975, Mittel 3,972, gefunden.

In den folgenden Tabellen sind die erhaltenen Resultate aufgeführt.

Vergleich von Cäsiumchlorid mit Silberchlorid.

Ag = 107,930; Cl = 35,455.

Nr. der Analyse	Probe von Cs Cl	Gewicht des Cs Cl im Vakuum <i>g</i>	Gewicht des Ag Cl im Vakuum <i>g</i>	Verhältnis Ag Cl : Cs Cl = 100,000 : <i>x</i>	Atomgewicht des Cäsiums
1	I	3,83054	3,26240	117,415	132,901
2	I	3,95120	3,36532	117,409	132,892
3	I	2,27237	1,93555	117,402	132,882
4	II	3,02935	2,58003	117,415	132,901
5	II	3,19774	2,72382	117,399	132,878
Mittel: (a) 117,408					132,891
6	III	2,35068	2,00253	117,386	132,858
7	III	2,06245	1,75678	117,399	132,878
8	III	2,56372	2,18358	117,409	132,892
Mittel: (b) 117,398					132,876
9	IV	2,01881	1,71972	117,392	132,868
10	IV	1,77391	1,51093	117,405	132,886
Mittel: (c) 117,399					132,877
11	V	3,08160	2,62484	117,401	132,881
12	V	3,13117	2,66720	117,395	132,872
13	V	5,06656	4,31570	117,398	132,876
Mittel: (d) 117,398					132,876

Vergleich von Cäsiumchlorid und Silber.

$$\text{Ag} = 107,930; \text{Cl} = 35,455.$$

Nr. der Analyse	Probe des Cs Cl	Gewicht des Cs Cl im Vakuum <i>g</i>	Gewicht des Silbers im Vakuum <i>g</i>	Verhältnis Ag : Cs Cl = 100,000 : <i>x</i>	Atomgewicht des Cäsiums
14	I	3,83054	2,45600	155,967	132,880
15	I	3,95120	2,53351	155,958	132,871
16	I	2,27237	1,45686	155,977	132,891
17	II	3,02985	1,94244	155,956	132,868
18	II	3,19774	2,05023	155,970	132,883
Mittel: (e) 155,966					132,878
19	III	2,35068	1,50720	155,963	132,876
20	III	2,06245	1,32251	155,950	132,862
Mittel: (f) 155,957					132,869
21	IV	2,01881	1,29434	155,972	132,886
22	IV	1,77391	1,13743	155,958	132,871
Mittel: (g) 155,965					132,878
23	V	3,08160	1,97590	155,959	132,872
24	V	3,13117	2,00760	155,966	132,879
25	V	5,06656	3,24850	155,966	132,879
Mittel: (h) 155,164					132,877

Resultate der Analyse von Cäsiumchlorid.

Aus den acht Mittelwerten ergibt sich der folgende Durchschnitt:

Aus (a) Analysen	1—5	132,891
" (b) "	6—8	132,876
" (c) "	9—10	132,877
" (d) "	11—13	132,876
" (e) "	14—18	132,878
" (f) "	19—20	132,869
" (g) "	21—22	132,878
" (h) "	23—25	132,877

Mittelwert: 132,878

Richards und Archibald halten die aus den Reihen d und h erhaltenen Zahlen für die genauesten und das Mittel aus diesen 132,877 für den richtigsten, vom Cäsiumchlorid hergeleiteten Wert für das Atomgewicht des Cäsiums.

Um ihr Analysenverfahren und die Reinheit aller dabei angewandten Reagenzien zu kontrollieren, haben die Verfasser ganz genau dieselbe Methode auf reines Chlorkalium angewandt. Sie stellten sich dasselbe her, indem sie eine Lösung von chemisch reinem Chlorkalium mit Platinchlorid fällten, den gut ausgewaschenen Niederschlag durch Erhitzen reduzierten, das Chlorkalium in Wasser lösten und nach dem Eindampfen durch einen Strom von Chlorwasserstoffgas fraktioniert ausfällten. Die bei den letzten Fällungen erhaltenen Niederschläge wurden im Exsikkator getrocknet und ergaben, genau so behandelt, wie es oben beim Cäsiumchlorid beschrieben ist, folgende Resultate:

Vergleich von Kaliumchlorid und Silberchlorid.

$$\text{Ag} = 107,930; \text{Cl} = 35,455.$$

Nr. der Analyse	Gewicht von KCl im Vakuum <i>g</i>	Gewicht von AgCl im Vakuum <i>g</i>	Verhältnis AgCl : KCl = 100,000 : <i>x</i>	Atomgewicht des Kaliums
26	2,50019	4,80600	52,022	39,137
27	2,50391	4,81325	52,021	39,136
Mittel: 52,022				39,137

Vergleich von Kaliumchlorid mit Silber.

Nr. der Analyse	Gewicht des KCl im Vakuum <i>g</i>	Gewicht des Ag im Vakuum <i>g</i>	Verhältnis Ag : KCl = 100,000 : <i>x</i>	Atomgewicht des Kaliums
28	2,50019	3,61747	69,114	39,140
29	2,50391	3,62283	69,115	39,141
Mittel: 69,115				39,141
Mittelwert von Reihe I und II:				39,139

Die Übereinstimmung des Mittels dieser Bestimmungen 39,139 mit den von Stas gefundenen Zahlen 39,142 und 39,15 lassen erkennen, dass die zur Analyse des Cäsiumchlorids angewandte Methode an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Allerdings könnte derselben ein konstanter Fehler anhaften, dessen Vorhandensein sich herausstellen müsste, wenn man das Atomgewicht des Cäsiums auf andere Weise ermittelte; deshalb wandten Richards und Archibald ihr Augenmerk auf die Eigenschaft der Kieselsäure, das Cäsiumnitrat in der Hitze nach folgender Gleichung zu zersetzen:

Die vorbereitenden Versuche stellten sie mit Kaliumnitrat an; dasselbe wurde gepulvert und getrocknet, in einem kleinen, mit einem Porzellandeckel versehenen Platintiegel, der in einem grösseren Porzellantiegel stand und sich in einem Ofen von feuerfestem Ton befand, mit der fünffachen Menge Kieselsäure bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Der elektrische Ofen hatte sich für diese Zwecke als ungeeignet erwiesen. Drei so ausgeführte Analysen hatten folgendes Ergebnis:

Resultate der Analyse von Kaliumnitrat.

$$\text{O} = 16,000; \text{N} = 14,040.$$

Nr. der Analyse	Gewicht des N_2O_5 im Vakuum <i>g</i>	Gewicht des KNO_3 im Vakuum <i>g</i>	Verhältnis $\text{N}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$ $= 100,000 : x$	Atomgewicht von Kalium
30	0,96692	1,81034	87,227	39,138
31	1,68005	3,14564	87,235	39,142
32	1,36512	2,55598	87,235	39,142
Mittel: 87,232				39,141

Die Übereinstimmung des Mittels mit der aus Chlorkalium erhaltenen Zahl bestätigt die Anwendbarkeit dieser Methode.

Um nun Cäsiumnitrat auf dieselbe Weise zu analysieren, wurde ein Teil eines reinen Präparats geschmolzen und fein gepulvert, ein anderer vor dem Schmelzen und Pulvern in einer Platinschale zweimal umkristallisiert. Die Übereinstimmung der mit beiden Substanzen erhaltenen Resultate erübrigte eine weitere Reinigung des Materials. Die resultierenden Ergebnisse sind folgende:

Resultate der Analyse von Cäsiumnitrat.

O = 16,000; N = 14,040.

Nr. der Analyse	Probe von CsNO ₃	Gewicht des N ₂ O ₅ im Vakuum <i>g</i>	Gewicht des CsNO ₃ im Vakuum <i>g</i>	Verhältnis N ₂ O ₅ : Cs ₂ O = 100,000 : <i>x</i>	Atomgewicht des Cäsiums
33	I	1,04273	3,76112	260,699	132,882
34	I	0,92416	3,33334	260,689	132,876
35	II	1,33590	4,81867	260,706	132,886
36	II	1,39960	5,04807	260,679	132,871
Mittel: 260,693					132,879

Schliesslich führten Richards und Archibald auch eine Atomgewichtsbestimmung aus, indem sie derselben die Analyse des Cäsiumbromids zu Grunde legten. Sie stellten sich dieses Salz dadurch her, dass sie Bromwasserstoffsäure und Brom im Überschuss zu der Lösung des Nitrats hinzufügten, wonach sich beim Abkühlen das Tribromid in orangefarbenen Kristallen abschied. Dieselben wurden durch Erhitzen auf 80° von dem anhaftenden Brom befreit, dann nach mehrstündigem Erhitzen auf 150° in Wasser gelöst und mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure gefällt. Die nun erhaltenen Kristalle wurden nach dem Trocknen direkt zur Analyse verwandt. Der Apparat war derselbe wie der beim Cäsiumchlorid angewandte; das Verfahren selbst unterschied sich nur insofern von dem vorigen, als zugleich mit dem Stickstoff, um jedem Verlust an Brom vorzubeugen, etwas trockener Bromwasserstoff über die Substanz geleitet wurde. Das spezifische Gewicht des Cäsiumbromids wurde zu 4,378 oder 4,382, Mittel 4,380, gefunden. In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse verzeichnet:

Vergleich von Cäsiumbromid mit Silberbromid.

Ag = 107,93; Br = 79,955.

Nr. der Analyse	Gewicht des CsBr im Vakuum <i>g</i>	Gewicht des AgBr im Vakuum <i>g</i>	Atomgewicht des Cäsiums
37	3,49820	3,08815	132,878
38	6,20409	5,47673	132,883
39	7,17300	6,33213	132,880

Mittel: 132,880

Vergleich von Cäsiumbromid mit Silber

$$\text{Ag} = 107,93; \text{Br} = 79,955.$$

Nr. der Analyse	Gewicht des CsBr im Vakuum <i>g</i>	Gewicht des Ag im Vakuum <i>g</i>	Atomgewicht des Cäsiums
40	3,49820	1,77402	132,873
41	6,20409	3,14606	132,885
42	7,17300	3,63740	132,884

Mittel: 132,881

Aus all' den angestellten Versuchen und den dadurch ermittelten Verhältnissen berechnen Richards und Archibald am Schluss ihrer Arbeit die Atomgewichte des Cäsiums, des Kaliums und des Stickstoffs. Das Atomgewicht des Cäsiums ergibt sich aus folgender Reihe:

Aus Ag Cl (143,385) : Cs Cl,	Cs = 132,876 ± 0,003
„ Ag (107,93) : Cs Cl,	Cs = 132,877 ± 0,003
„ Ag Br (187,885) : Cs Br,	Cs = 132,880 ± 0,002
„ Ag (107,93) : Cs Br,	Cs = 132,881 ± 0,004
„ N ₂ O ₅ (108,08) : Cs ₂ O,	Cs = 132,879 ± 0,005
„ K Cl (74,595 ¹⁾) : Cs Cl,	Cs = 132,879 ± 0,002
„ K ₂ O (94,280) : Cs ₂ O,	Cs = 132,879 ± 0,003

Durchschnitt: 132,879

Das Atomgewicht des Kaliums wurde aus folgenden Zahlen berechnet:

Ag Cl (143,385) : K Cl gibt K = 39,137 ± 0,001
Ag (107,93) : K Cl „ K = 39,141 ± 0,001
N ₂ O ₅ (108,08) : K ₂ O „ K = 39,141 ± 0,002

Durchschnitt: 39,140

Das Atomgewicht des Stickstoffs schliesslich lässt sich aus der Analyse des Cäsiumnitrats und des Kaliumnitrats finden, und zwar aus den beiden Verhältnissen:

Cs ₂ O (281,758) : N ₂ O ₅ ;	N = 14,040
K ₂ O (94,278) : N ₂ O ₅ ;	N = 14,037

Mittel: 14,039

¹⁾ Dieser Wert für Kaliumchlorid ist direkt mit Bezug auf Sauerstoff bekannt aus der Analyse des Kaliumchlorats, welches (nach Clarke) 39,154% Sauerstoff enthält.