V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Ueber das Atomgewicht des Sauerstoffs und über das Verhältniss desselben zu dem des Wasserstoffs macht E. H. Keiser^{*)} eine vorläufige Mittheilung. Der Verfasser hat einige directe Verbrennungsversuche mit Wasserstoff angestellt, bei denen er sowohl das gebildete Wasser, als auch den angewandten Wasserstoff gewogen hat, und stellt weitere Ergebnisse von auf gleiche Weise ausgeführten Bestimmungen in Aussicht. Seine Versuche unterscheiden sich von den auf gleichem Princip beruhenden früheren wesentlich dadurch, dass er den Wasserstoff nicht gasförmig, sondern als Palladiumwasserstoff wog, diesen durch Erhitzen zur theilweisen Abgabe des Wasserstoffes brachte, und durch Wägung des Rückstandes die angewandte Wasserstoffmenge ermittelte. Auf diese Weise werden die mit der Wägung eines Gases verbundenen grossen Schwierigkeiten beseitigt, welche man bisher mit Recht als eine erhebliche Fehlerquelle der directen Verbrennungsversuche zum Zweck der Atomgewichtsbestimmung ansah. Die bis jetzt von dem Verfasser erhaltene Zahl ist **15,872**, also noch geringer, als die neuerdings vielfach gebrauchte 15,96. Alle Einzelheiten will der Verfasser später mit den Ergebnissen der abgeschlossenen Bestimmungsreihe publiciren.

Das Atomgewicht des Silbers und Kupfers, respective das Verhältniss dieser beiden Werthe hat W. N. Shaw^{**)} auf elektrolytischem Wege bestimmt. Er fand, dass die durch einen Strom von bestimmter Stärke ausgeschiedene Silbermenge 3,39983 oder nahezu 3,4 mal so gross ist, als die durch denselben Strom niedergeschlagene Kupfermenge.

Nimmt man das Atomgewicht des Silbers zu 107,66 an, so berechnet sich hieraus das Atomgewicht des Kupfers zu 63,33. Diese beiden Zahlen stehen genau in dem Verhältniss 17:10.

Ueber die Atomgewichte des Nickels und Kobalts hat Clemen s Zimmermann eine nicht ganz abgeschlossene Arbeit hinterlassen,

^{*)} Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **20**, 2323.

^{**)} Philosophical Magazine [5.] **23**, 138; durch Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie **11**, 481.

welche in gleicher Weise, wie die über das Atomgewicht des Urans*), nach seinem Tode von Georg Alibegoff und Gerhard Krüss**) publicirt worden ist.

Nach einer ausführlichen Zusammenstellung der von früheren Autoren bekanntlich sehr verschieden gefundenen Werthe für die Atomgewichte der beiden Metalle sind zunächst die Methoden zur Reindarstellung der Monoxyde und dann die Versuche beschrieben durch Glühen derselben im Strome von reinem Wasserstoff und Ueberführung in Metall das Atomgewicht zu bestimmen.

A. Kobalt.

Zur Reindarstellung des Kobaltoxyduls wurde entweder metallisches Kobalt oder als purissimum bezogenes Kobaltoxydul in Salzsäure gelöst, die Lösung zur Kieselsäureabscheidung wiederholt zur Trockne verdampft, wieder aufgenommen und filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, und dieser aus der von dem entstandenen Niederschlag getrennten Flüssigkeit durch einen Luftstrom grösstentheils entfernt. Die Flüssigkeit wurde zur Oxydation des Eisens mit etwas chlorsaurem Kali versetzt, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit angesäuertem Wasser wieder aufgenommen, wodurch eine Lösung erhalten wurde, die von fremden Körpern nur Eisen, Nickel und kleine Mengen von Alkalisalzen enthielt.

Das Eisenoxyd wurde mit in Wasser aufgeschlammtem Quecksilberoxyd in der Kälte gefällt, indem von diesem Reagens so lange zugesetzt wurde, bis die Farbe des Niederschlags anzeigte, dass bereits etwas basisches Kobaltsalz gefällt war, wodurch eine völlig eisenfreie Lösung erhalten wird.***)

*) Vergl. diese Zeitschrift **26**, 129.

) Liebig's Annalen der Chemie **232, 324.

***) Der Verfasser gibt bei dieser Gelegenheit eine ausführlichere Darlegung des Verhaltens der Chloride und Sulfate der Metalle der dritten und vierten Gruppe zu Quecksilberoxyd:

1. Einwirkung in der Kälte.

a) Chloride.

Aluminium- und Eisenchlorid: Nach kurzer Zeit vollständige Fällung; besonders rasch bei grossem Ueberschuss von Quecksilberoxyd.

Chlorzink: Nach längerer Zeit fast vollständige Fällung; nur geringe Mengen im Filtrat.

Die Trennung von Nickel wurde entweder in der Weise bewirkt, dass das Kobalt durch Natriumnitrit und Chlorkalium*) unvollständig als salpetrigsaures Kobaltoxydkali ausgefällt, mit essigsaurem Kali ausgewaschen, in Schwefelsäure gelöst und nach Classen's Angaben elektrolysiert wurde, worauf das Kobalt in Salzsäure gelöst, unter Zusatz von Chlornatrium in der Siedehitze mit Quecksilberoxyd gefällt und dann durch Glühen über dem Gebläse in Oxyduloxyd übergeführt wurde; oder

Manganchlorür: Auch nach längerer Zeit keine vollständige Fällung; es bildet sich Oxydhydrat als Niederschlag.

Nickel- und Kobaltchlorür: Nach längerer Zeit wird nur ein kleiner Theil als basisches Salz gefällt.

Uranylchlorür: Theilweise Fällung.

Chromchlorid: Nach längerem Stehen vollständige Fällung.

b) Sulfate.

Bei allen Metallen ergab sich unvollständige, mit Ausnahme des Eisens und Aluminiums sogar nur spurenweise Fällung.

2. Einwirkung in der Siedehitze.

a) Chloride.

Aluminium-, Chrom- und Eisenchlorid: Vollständige Fällung.

Manganchlorür: Grösstentheils gefällt (höheres Oxyd).

Chlorzink: Grösstentheils gefällt (leichter als Mangan).

Kobalt- und Nickelchlorür: Theilweise gefällt (Co leichter als Ni, bei Co bildet sich Oxydhydrat).

Uranylchlorür: Rasch und vollständig gefällt.

b) Sulfate.

Eisenammoniak-, Thonerde- und Chromalaun: Unvollständige Fällung.

Uranylsulfat: Nicht vollständig gefällt.

Zink-, Mangan-, Nickel-, Kobaltsulfat: Nur spurenweise gefällt.

3. Bei Zusatz von Chlornatrium und längerem Kochen.

Unter diesen Umständen werden sämmtliche Sulfate und Chloride der genannten Metalle vollständig gefällt.

Um Nickel und Kobalt in dieser Weise auszuschcheiden, erhitzt man die Lösung unter reichlichem Zusatz von Chlornatrium zum Sieden, fügt aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd mit der Vorsicht zu, dass sich die Temperatur nicht zu sehr erniedrigt und kocht unter häufigem Umrühren, oder Schütteln 10 bis 15 Minuten lang.

Bei Einhaltung dieser Bedingungen ist das Filtrat absolut frei von Nickel und Kobalt.

*) welcher Combination der Verfasser den Vorzug vor dem häufig viel weniger reinen salpetrigsauren Kali gibt.

es wurde das Nickel nach Liebig's Methode mit Bromwasser und Cyankalium in alkalischer Lösung als Oxydhydrat ausgefällt und aus dem Filtrate das Kobalt in zweierlei Weise ausgeschieden. In einigen Fällen wurde dasselbe mit Schwefelsäure eingedampft, um die Cyanverbindungen zu zerstören, der Rückstand in Wasser gelöst und in oben beschriebener Weise das Kobalt mit Quecksilberoxyd gefällt und gegläht. In anderen Fällen wurde das Kobalt entweder als Kobaltidcyan kupfer oder als Kobaltidcyanquecksilber gefällt. Die Niederschläge wurden zersetzt, der Rückstand in Salzsäure gelöst und aus dieser Flüssigkeit (bei Gegenwart von Kupfer nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff) das Kobalt durch Quecksilberoxyd gefällt und durch Glühen in Oxyduloxyd übergeführt.

Aus dem auf diese verschiedenen Weisen erhaltenen, sich als absolut rein erweisenden Oxyduloxyd wurde nun durch Glühen in einer reinen Kohlensäure- oder Stickstoffatmosphäre Kobaltoxydul hergestellt, welches dann zur Atomgewichtsbestimmung benutzt wurde.*) Das Glühen im Gasströme wurde in einem Platintiegel mit Siebchen**) ausgeführt und die Reinigung der Gase nach denselben Methoden und mit derselben Sorgfalt wie bei der Atomgewichtsbestimmung des Urans vorgenommen.

Die bei der Reduction des Monoxyds erhaltenen Werthe sind folgende:

No.	Angewandtes Co O	Gefundenes Co	
		g	%
1	6,3947	5,0284	78,634
2	6,6763	5,2501	78,638
3	5,6668	4,4560	78,633
4	2,9977	2,3573	78,637
5	8,7446	6,8763	78,635
6	3,2625	2,5655	78,636
7	6,3948	5,0282	78,630
8	8,2156	6,4606	78,638
9	9,4842	7,4580	78,636
10	9,9998	7,8630	78,632
Summe	67,8370	53,3434	78,635 (Mittel).

*) Die im Original mitgetheilten quantitativen Versuche der Ueberführung des Kobaltoxyduloxyds in Oxydul lassen erkennen, dass die durch Glühen des mit Quecksilberoxyd gefällten Oxyduls an der Luft unter Anwendung des Gebläses erhaltene Verbindung hinreichend constant die Zusammensetzung Co_3O_4 hat, um dieselbe als Wägungsform anwenden zu können. — Auf die Anführung der Eigenschaften des Monoxyds in der Originalabhandlung kann ich hier nur hinweisen.

**) Vergl. diese Zeitschrift 26, 132.

Aus dem procentischen Mittelwerth berechnet sich für $O = 15,96$ der Werth 58,742 für Co.

Wenn man nach dem von Meyer und Seubert angewandten Princip jeden Versuch entsprechend der Menge der angewandten Substanz in Betracht zieht, so ergibt sich 58,7408. Es ist demnach **58,74** als das sicher richtige Resultat dieser Versuchsreihe anzusehen. Für $O = 16$ ergibt sich $Co = 58,89$.

B. Nickel.

Die Reindarstellung des Nickeloxyduls aus dem als purissimum bezeichneten Handelsproducte wurde nach folgenden beiden Methoden ausgeführt.

1. Das Präparat wurde in concentrirter Salzsäure gelöst und zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde nach wiederholtem Abrauchen mit Salzsäure durch Wasser aufgenommen, die von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, von dem ungelöst bleibenden Schwefel abfiltrirt, die schwach saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages versetzt und letzterer mit Essigsäure wieder gelöst. Aus der Flüssigkeit wurde das Kobalt durch längere Digestion mit salpetrigsaurem Kali auf dem Wasserbade als salpetrigsaures Kobaltoxydkali völlig entfernt und dann das Filtrat einen Tag lang mit überschüssigem Bromwasser digerirt, wodurch alles Mangan mit kleinen Nickelmengen ausgefällt wurde.

Nach nochmaligem Eindampfen des Filtrates und Auflösen des erhaltenen Rückstandes wurde die Flüssigkeit in der Kälte mit Quecksilberoxyd versetzt, bis sich an der grünen Farbe des entstehenden Niederschlages erkennen liess, dass alles Eisen gefällt war, und sich bereits etwas Nickel mit auszuschcheiden begann.

Aus dem Filtrate dieses Niederschlages wurde dann das Nickel unter Zusatz von Chlornatrium in der Siedehitze mit Quecksilberoxyd gefällt.

Die Reinigung des Nickels durch fractionirte Fällung mittelst Quecksilberoxyds wurde in einigen Fällen ein- bis zweimal in anderen drei- bis viermal und bei einem Präparate achtzehnmal wiederholt und hierdurch wurden für die einzelnen Atomgewichtsbestimmungen gesonderte Präparate gewonnen.

Der durch Quecksilberoxyd erhaltene Nickelniederschlag wurde mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und zur Entfernung des Quecksilbers an der Luft stark geglüht.

2. Die andere Methode zur Reinigung des Nickels bestand darin, dass die Lösung, nachdem Kieselsäure, Kupfer und Kobalt wie in 1. entfernt waren, mit einem grossen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon versetzt, und nach Classen unter Erwärmen durch einen Strom elektrolytirt wurde, welcher pro Minute 10—12 cc Knallgas lieferte. Das Nickel wurde frei von Mangan niedergeschlagen. Aus seiner Lösung wurde das Nickel mit reinem, aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd, wie oben beschrieben, wiederholt fractionirt gefällt, der ganz eisenfrei erhaltene Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen und an der Luft geglüht. Nach beiden Methoden wurde so ein noch Spuren von Sesquioxid enthaltendes Nickeloxydul erhalten, das durch Glühen im reinen Kohlensäure- oder Stickstoffstrom in ganz reines Nickeloxydul übergeführt wurde.*)

Durch Reduction im Wasserstoffstrom, in genau derselben Weise wie beim Kobalt, wurden folgende Werthe erhalten:

No.	Angewandtes Ni O	Gefundenes Ni	
		<i>g</i>	o/o
1	6,0041	4,7179	78,578
2	6,4562	5,0734	78,582
3	8,5960	6,7552	78,585
4	4,7206	3,7096	78,583
5	8,2120	6,4536	78,587
6	9,1349	7,1787	78,585
7	10,0156	7,8702	78,579
8	4,6482	3,6526	78,580
9	8,9315	7,0184	78,580
10	10,7144	8,4196	78,582
11	3,0036	2,3602	78,579
Summe	80,4371	63,2094	78,582 (Mittel).

*) Auch von dem Nickelmonoxyd führt Zimmermann speciell die charakteristischen Eigenschaften an, worauf ich unter Hinweis auf das Original nicht verfehle aufmerksam zu machen.

Aus dem procentischen Mittel berechnet sich für $O = 15,96$ Ni zu **58,557**. Nach der Meyer-Seubert'schen Berechnungsweise ergibt sich **58,558**.

Abgerundet ist demnach in beiden Fällen

$$Ni = 58,56,$$

für $O = 16$ entspricht dies $Ni = 58,705$.

Eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Wolfram hat John Waddel*) ausgeführt. Aus theoretischen Gründen kam der Verfasser zu der Vermuthung, dass die bisher angenommene Zahl vielleicht nicht richtig sei und es erschien ihm nicht unmöglich, dass das zu den Versuchen benutzte Material namentlich durch Molybdän und Kieselsäure verunreinigt gewesen sei. An Stelle des früher stets angewandten Umkrystallisirens entschied sich der Verfasser für eine Reinigung durch fractionirte Fällung, weil bei einer solchen durch Bestimmung des Atomgewichtes in den verschiedenen Fractionen zugleich eine Controle darüber möglich ist, ob die angewandte Substanz in der That als rein angesehen werden kann.

Als Ausgangssubstanz benutzte Waddel käufliches Wolframmetall, welches er in einem Porzellanrohr im Luftstrom auf Rothgluth erhitzte. Es entwich Schwefel und etwas Molybdän und es hinterblieb ein grüner Rückstand, welcher fast alles Wolfram in Form von Wolframsäure enthält. Durch Schmelzen mit seinem halben Gewichte kohlen-sauren Natrons und Ausziehen mit Wasser liess sich hieraus eine Lösung erhalten, die von dem unoxydirten Wolframrückstand abfiltrirt werden konnte. Diese wurde nun in einer Silberschale unter Zusatz von kohlen-saurem Ammon eingedampft, der entstehende geringe Niederschlag wurde abfiltrirt und dieses Eindampfen mit kohlensaurem Ammon so lange fortgesetzt, bis durch dasselbe kein Niederschlag mehr erzeugt wurde.

Die klare Lösung von wolframsaurem und kohlensaurem Natron, die noch eine Spur von Molybdänsäure enthielt, wurde nun zunächst eingedampft. Die so erhaltene Masse wurde wieder in Wasser gelöst, mit so viel Weinsteinsäure versetzt, dass dadurch eine Ausscheidung von Wolframsäure beim schwachen Ansäuern verhindert wurde, mit Salzsäure angesäuert und zur Ausfällung des Molybdäns mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die erhaltene, vom Schwefelmolybdän abfiltrirte Lösung hatte

*) American chemical journal, August 1886, p. 280; durch Chemical News 55, 101.