Neubestimmung des Atomgewichtes von Zink.

I. Teil.

Analyse von Zinkbromid.¹

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und ELLIOT FOLGER ROGERS.²

Mit 4 Figuren im Text.

Einleitung.

In einer früheren Abhandlung³ über die Einschließung von Gasen durch Metalloxyde haben wir gezeigt, daß Zinkoxyd, ebenso wie Kupfer- und Magnesiumoxyd, die Fähigkeit besitzt ziemlich bedeutende Mengen von Sauerstoff und Stickstoff, selbst bei hohen Temperaturen, zurückzuhalten. Es liegt infolgedessen auf der Hand, daß alle Atomgewichtsbestimmungen vom Zink, welche auf Überführung des Metalls in das Oxyd durch Erhitzen des Nitrates beruhen, an einem konstanten Fehler leiden, durch welchen das Atomgewicht kleiner wird, als es in der That ist. Von diesem Standpunkt aus dürfte es nun von großer Wichtigkeit sein, alle Untersuchungen über das Atomgewicht des Zinks einer Revision zu unterziehen, um beurteilen zu können, in wie weit der in Frage kommende Fehler den angenommenen Wert beeinflusst hat.

Überblicken wir in chronologischer Reihenfolge⁴ die über dieses Thema vorliegenden Arbeiten:

1811 BERZELIUS, <i>Pogg. Ann.</i> 8, 126, 134.	65.57
1811 GAY-LUSSAC, <i>Mem. d'arceuil</i> 2, 174.	65.55
1814 WOLLASTON, <i>Phil. Trans.</i> 104, 21.	65.57
1841 JAQUELAIN, <i>L'institute</i> 405, 330.	62.67
1842 JAQUELAIN, <i>Compt. rend.</i> 14, 636 und <i>Ann. Chim. Phys.</i> (3) 7, 203.	66.24

¹ Ein Teil der folgenden Abhandlung wurde 1894 von E. F. ROGERS der „Faculty of Arts and Sciences“ der Harvard Universität zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt. Gleichzeitig in *Proc. Amer. Acad.* veröffentlicht.

² Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE, München.

³ *Proc. Amer. Acad.* 28, 200. *Diese Zeitschr.* 6, 80 R.

⁴ Gute Unterstützung bei Aufstellung dieser Liste fanden wir in den Werken von CLARKE, MEYER und SEUBERT, OSTWALD u. a. Die Resultate wurden umgerechnet mit Zugrundelegung der allgemein angenommenen Atomgewichte: O=16, C=12.002, Cl=35.456, Ag=107.93, H=1.0075.

1844 FAVRE, <i>Ann. Chim. Phys.</i> (3) 10 , 163.	65.99
1844 ERDMANN, <i>Berz. Jahresber.</i> (1844) 132 und <i>Pogg. Ann.</i> 62 , 612.	65.05
1883 PELOUZE, <i>Pelouze und Fremy, Chem. Generale</i> . S. 55.	65.07
1883 BAUBIGNY, <i>Compt. rend.</i> 97 , 906.	65.41
1883 MARIIGNAC, <i>Arch. sc. phys. nat. Genève</i> (3) 10 , 5, 193.	65.30
1885 VAN DER PLAATS, <i>Compt. rend.</i> 100 , 55.	—
1887 REYNOLDS u. RAMSAY, <i>Journ. Chem. Soc.</i> (1887) 854.	65.67
1888 MORSE und BURTON, <i>Amer. Chem. Journ.</i> 10 , 311.	65.27
1889 GLADSTONE und HIBBERT, <i>Journ. Chem. Soc.</i> 55 , 443.	65.44

Zu diesen verschiedenen Zahlen führten folgende Methoden:

1. Überführung einer gewogenen Menge metallischen Zinks in das Oxyd (BERZELIUS, JACQUELAIN, ERDMANN, MORSE und BURTON).
2. Bestimmung des von metallischem Zink aus Säuren freigemachten Wasserstoffes, durch Messung oder Verbrennung desselben (JACQUELAIN, FAVRE, VAN DER PLAATS, REYNOLDS und RAMSAY).
3. Überführung eines Zinksalzes in Zinkoxyd durch Erhitzen (FAVRE: Zinkoxalat; PELOUZE: Zinklaktat; BAUBIGNY: Zinksulfat).
4. Bestimmung des elektrolytischen Äquivalents vom Zink (GLADSTONE und HIBBERT).
5. Analyse von Zinkhaloidsalzen (MARIIGNAC).

Die Arbeit von MORSE und BURTON steht so weit über den früheren Bestimmungen nach der ersten Methode, daß die anderen wohl vernachlässigt werden können. Die Möglichkeit anderer Fehlerquellen, so die Aufnahme fremder Substanzen aus dem bei der Destillation des Zinks benutzten Glase, kann ganz bei Seite gelassen werden gegenüber dem großen Fehler, welcher durch den Einschluß von Sauerstoff und Stickstoff durch das Zinkoxyd hervorgerufen wird. Da indes dieser Fehler abhängt von der physikalischen Beschaffenheit des Zinkoxyds, so ist es kaum möglich eine genaue Korrektur anzubringen, wenn nicht die Menge des Gases in dem nach verschiedenen Bedingungen erhaltenen Zinkoxyd direkt bestimmt wird. Nach unseren Untersuchungen¹ enthält 1 g Zinkoxyd, dargestellt durch Glühen des Nitrates, gewöhnlich 0.00057 g absorbiertes Gas; hiernach würde sich der von MORSE und BURTON erhaltene Wert auf 65.458 berechnen anstatt 65.269.

Von den nach der zweiten Methode erhaltenen Zahlen sind die

¹ *Amer. Acad. Proc.* **28**, 200.

von FAVRE und JACQUELAIN ohne weiteres zu verwerfen. In VAN DER PLAATS Arbeit muß sich ein Fehler eingeschlichen haben, denn es ist nicht recht begreiflich, wie 6.6725 g Zink nur 1.1424 l Wasserstoff geben. Die Untersuchung von REYNOLDS und RAMSAY ist bedeutend sorgfältiger und detaillierter ausgeführt, aber die Resultate weichen stark voneinander ab. Der von sehr reinem Zink entwickelte Wasserstoff wurde unter Beobachtung vieler Vorsichtsmaßregeln gemessen, aber nach Verwerfung von 34 Bestimmungen gaben 11 weitere den Wert 65.24, während als Mittel aus 5 anderen Bestimmungen 65.47 gefunden wurde. Seit der Veröffentlichung dieser Arbeit haben eine Reihe von Untersuchungen gezeigt, daß das spez. Gewicht des Wasserstoffes höher ist, als zu jener Zeit angenommen wurde. Wenn 1 l des Gases 0.09001 g¹ wiegt, und das Atomgewicht des Wasserstoffes 1.0075 (O=16.000) beträgt, ergibt sich aus den endgültigen Bestimmungen von REYNOLDS und RAMSAY als Atomgewicht des Zinks 65.67.

Die beiden älteren Zahlen, nach der dritten Methode erhalten, brauchen nicht weiter berücksichtigt zu werden. BAUBIGNYS Untersuchung über das Glühen von Zinksulfat ist von Interesse, aber unvollständig. Es mag darauf hingewiesen werden, daß der für Kupfer nach dieser Methode erhaltene Wert² etwas zu niedrig war, was wohl seine Ursache in dem Einschlufs von Schwefelsäure durch das Kupfersulfat hatte. Da hier ähnliche Bedingungen vorliegen, ist es nicht unmöglich, daß ein gleicher Fehler zu berichtigen ist; doch würde er hier wahrscheinlich ausgeglichen werden durch die Einschließung von Schwefeltrioxyd durch das Zinkoxyd. In einer Reihe von Versuchen, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, erhitze man reines Zinkoxyd, dargestellt aus dem Karbonat (siehe Seite 6 und 7), in einer oxydierenden Atmosphäre bei einer Temperatur, die über dem Schmelzpunkt des Goldes lag,³ bis zu konstantem Gewicht. Es wurde dann in reiner, ohne Rückstand verdampfender Schwefelsäure gelöst, und sehr allmählich auf dieselbe hohe Temperatur gebracht. In keinem Falle konnte das Sulfat vollkommen zersetzt und die Schwefelsäure völlig entfernt werden. Drei Beispiele mögen angeführt sein:

¹ RAYLEIGH u. A.

² RICHARDS, *Diese Zeitschr.* 1, 189.

³ 4 g reines Gold schmolzen in 15 Minuten, gerechnet vom Zeitpunkt des Anfanges von dem Erhitzen des Tiegels.

Gewicht des Zinkoxyds vor Behandlung mit H_2SO_4	Gewicht des Zinkoxyds nach Behandlung mit H_2SO_4	Zunahme
1.03009	1.03032	0.00023
0.80243	0.80265	0.00022
1.03447	1.03473	0.00026

Durchschnitt für 1 g ZnO 0.00025

GLADSTONE und HIBBERT schlugen Silber in einer Zelle nieder, während in einer anderen Zelle durch denselben Strom Zink von einer amalgamierten Platte aufgelöst wurde. So interessant dieser Versuch ist, so dürfte doch nach den Untersuchungen von VANNI¹ und anderen bei der Möglichkeit von Nebenreaktionen die strikte Anwendung des FARADAYSchen Gesetzes zur Bestimmung von Atomgewichten nur von äußerst zweifelhaftem Wert erscheinen. Es ist zu erwarten, daß die angewandte Methode ein zu hohes Atomgewicht ergibt.

MARIGNACS Arbeit über Zinkchlorid, und das Doppelchlorid von Zink und Kalium ist weniger befriedigend als seine anderen Untersuchungen über Halogenverbindungen der Metalle; sie braucht hier nicht weiter berührt zu werden.

Aus dem vorstehenden ergibt sich, daß die drei wenigst unsicheren Bestimmungen jedoch wahrscheinlich alle mit größeren oder geringeren Fehlern behaftet sind: die Arbeit von MORSE und BURTON, welche zu niedrigere Werte zeigt, die von GLADSTONE und HIBBERT, bei welcher der Fehler die Werte erhöht, die von BAUBIGNY, bei welcher sich zwei Fehler aufzuheben bestrebt sind. Wir können demnach nur erwarten, daß das Atomgewicht des Zinks ungefähr 65.4 ist.

Es erschien nun sehr wünschenswert, eine Reihe von Bestimmungen zu erhalten, die ganz unabhängig von den vorstehend beschriebenen wären; aus diesem Grunde wurde als Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung das Zinkbromid gewählt. Besondere Vorzüge bietet diese Verbindung durch die Möglichkeit einer schnellen und genauen Analyse, ferner würde es wertvoll sein, durch die Bestimmung des Verhältnisses $2\text{Ag}:\text{ZnBr}_2$ das Zink in eine Reihe mit Elementen zu stellen, deren Atomgewichte von STAS und

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 882.

anderen mit großer Genauigkeit durch die Analyse der Bromide bestimmt wurden.

Wagen und Gewichte.

Bei den vorläufigen Analysen wurde eine langarmige BECKERSche Wage mit sehr sorgfältig geprüften platinirten Messinggewichten benutzt. Für die Schlufsanalysen diente die ausgezeichnete TROEMMERSche Wage, welche schon bei den Untersuchungen über Kupfer, dann bei denen über Baryum und Strontium vorzügliche Dienste geleistet hatte. Ebenso waren die Gewichte die gleichen, wie bei den genannten Untersuchungen. Sie wurden bei Beginn und bei Schlufs der Untersuchung untereinander verglichen. Bei allen Wägungen dienten als Tara ungefähr gleiche Gefäße als diejenigen, welche gewogen wurden. Alle Wägungen wurden nach der bekannten Formel¹ auf den leeren Raum reduziert.

Das spezifische Gewicht des Zinkbromids.

Im Laufe der letzten Atomgewichtsuntersuchungen ergab es sich, daß viele der für richtig gehaltenen spezifischen Gewichte von hygroskopischen Substanzen mit Fehlern behaftet waren. So erschien es ratsam, das spezifische Gewicht des Zinkbromids, eine Konstante, welche bei der Reduktion der Gewichte auf den leeren Raum von Einfluß ist, von neuem zu bestimmen.

Reines Zinkbromid wurde längere Zeit bei 200° getrocknet, dann geschmolzen und kurze Zeit auf 300° erhitzt. Das Pyknometer, in welchem diese Operation vorgenommen wurde, liefs man verstopft in einem Exsiccator abkühlen. Sorgfältig getrocknetes Toluol vom spezifischen Gewicht 0.8646 bei 20°, auf Wasser von 4° bezogen, diente als zu verdrängende Flüssigkeit. Toluol eignet sich für diesen Zweck besonders, da nur wenige anorganische Substanzen in ihm löslich sind, und weil seine Flüchtigkeit nicht so groß ist, daß bedeutende Fehler beim Wägen entstehen könnten, während es doch ein gutes und schnelles äußerliches Trocknen des Apparates erlaubt. Die erste Probe Zinkbromid war aus gewöhnlichem reinen Zink und sehr reiner Bromwasserstoffsäure dargestellt, und in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd destilliert. Die zweite Probe wurde aus reinstem elektrolytischen Zink und reinstem Brom erhalten. Beide Proben lösten sich vollkommen klar in Wasser, nachdem das

¹ *Amer. Acad. Proc.* 30, 372. *Diese Zeitschr.* 8, 256.

Toluol bei Beendigung des Versuches auf dem Wasserbad entfernt war. Das abgegossene Toluol hinterließ beim Verdampfen auf dem Wasserbad nur eine Spur Rückstand, der in Wasser unlöslich war. Das Wasser, welches von diesem Rückstand dekantiert wurde, gab mit Silbernitrat keine Spur von Niederschlag, Zinkbromid ist also in Toluol unlöslich. Die Volumzunahme der Flüssigkeit beträgt für jeden Grad 0.001 ihres scheinbaren Volumens, und die kleine diesbezügliche Korrektur ist unten mit in Rechnung gezogen.

Spezifisches Gewicht des Zinkbromids.

Nr. der Analyse	Gewicht des ZnBr_2	Temperatur	Gewicht des verdrängten Toluols	Gewicht des Wassers von 4° entspr. dem Toluol	Spez. Gewicht von ZnBr_2 bei 20°
1	3.8856	19.8°	0.7960	0.9206	4.220
2	11.2394	20.3°	2.303	2.664	4.218

Mittel: 4.219

Der Wert 4.22 ist bei allen folgenden Untersuchungen in Berechnung gezogen.

Es wird von Interesse sein, hier auch die spezifischen Gewichte der früher untersuchten Salze zusammenzustellen.

Spezifische Gewichte bezogen auf Wasser von 4°.

Substanzen	Alter Wert	Frühere Beobachter	Neuer Wert	Temperatur
BaCl_2 (wasserfrei)	3.85	QUINCKE FAVRE und VOLSON SCHRÖDER	3.86	24°
BaBr_2	4.23	SCHIFF	4.79	24°
SrBr_2	3.96	BÖDEKER	4.22	24°
ZnBr_2	3.64	BÖDEKER	4.22	20°
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (krystallisiert)	3.05	JOULE und PLAYFAIR SCHIFF SCHRÖDER	3.10	24°

Orientierungsanalysen von Zinkbromid.

Darstellung des Zinkoxyds. Das für die erste Versuchsreihe dienende Zinkbromid wurde erhalten durch Einwirkung von

reiner Bromwasserstoffsäure auf reines Zinkoxyd. Zur Darstellung des Zinkoxyds wurde reines, käufliches Zink in reiner verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mehrere Wochen lang mit einem Überschufs von Metall stehen gelassen. Die filtrierte Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, erwärmt und gut gewaschener Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis eine beträchtliche Masse eines rein weißen Niederschlages gebildet war. Das stark riechende Filtrat, jetzt von allen Spuren der gewöhnlichen metallischen Verunreinigungen befreit, wurde mit Chlorwasser behandelt, um eventuell vorhandenes Eisen zu oxydieren, und fraktioniert mit reiner Soda gefällt. Die hierbei erhaltenen ersten Anteile, welche Spuren von Eisen und Mangan enthielten, liefs man beiseite. Nach starkem Waschen wurde die zweite Fällung, welche die grösste Menge des Zinks enthielt, in reiner Salpetersäure gelöst, unter Anwendung eines Überschusses von Zinkkarbonat. Nach Filtration, Zufügen von etwas Ammoniumkarbonat und nochmaliger Filtration wurde der grösste Teil des vorhandenen Zinks mit Ammoniumkarbonat gefällt. Nach äufserst sorgfältigem Waschen wurde dann das basische Zinkkarbonat in einem doppelten Platintiegel durch Erhitzen mit einer Spiritusflamme in das Oxyd übergeführt. Das so erhaltene Oxyd wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, denn oft werden Verunreinigungen, die ein feuchter Niederschlag zurückhält, leichter ausgewaschen, wenn der Niederschlag zersetzt oder durch die Hitze verändert ist. Z. B. hat ARRTUS¹ beobachtet, dafs bei quantitativen Fällungen des Zinks die eingeschlossene Soda leicht auf diese Weise entfernt werden kann. Das so dargestellte Zinkoxyd war fast weifs, mit einem schwachen Stich ins gelbliche; nach Lösung in Salpetersäure gab Silbernitrat nicht die geringste Trübung. Die Darstellungsmethode machte die Anwesenheit nicht flüchtiger Verunreinigungen fast unmöglich, denn das Zinkoxyd wurde ausgefällt aus einer nur Zink, Salpetersäure und Ammoniak enthaltenden Lösung.

Darstellung der Bromwasserstoffsäure. Dieselbe wurde erhalten durch Einwirkung von Brom auf Wasser bei Gegenwart von Phosphor. Das Brom wurde gereinigt nach der bekannten Methode von STAS,² durch Lösen in einer gesättigten Lösung von Kaliumbromid, in welcher Zinkoxyd suspendiert war, und Destillieren aus dieser Lösung nach längerem Stehen. Das so von Chlor

¹ BERZELIUS, *Jahresber.* 183, 132.

² *Mem. Acad. Belg.* 43 (II. Tl.), 90, 38.

und Jod befreite Brom wurde unter Wasser gesammelt und nochmals destilliert. Roter Phosphor wurde unter Wasser fein gepulvert und wiederholt mit Wasser gewaschen. Nach Stas wird hierdurch jede Spur von Chlor entfernt. Nach unseren Erfahrungen ist dies jedoch nicht immer der Fall, doch boten in diesem und anderen Fällen sowohl der qualitative Nachweis der Abwesenheit von Chlor, wie auch die quantitative Analyse einer Bromwasserstoffsäure, welche mit Hilfe von gut gewaschenem Phosphor dargestellt war, genügend Sicherheit für die Reinheit der Substanz. Man ließ nun unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmafsregeln den Phosphor auf Brom und Wasser in einem nur aus Glas bestehenden Apparat einwirken. Die so gebildete Säure wurde in fünf Fraktionen destilliert, von denen die erste fast nur aus Wasser und einer Spur Bromoform bestand. Nur die letzte Fraktion, welche ungefähr ein Drittel des angewandten Broms enthielt, wurde weiter verarbeitet, und zwar wurde diese nochmals destilliert, unter Verwerfung der ersten und letzten Anteile. Die so erhaltene Bromwasserstoffsäure wurde nun quantitativ untersucht mit Hilfe von reinem Silber, um die Abwesenheit von Chlor zu beweisen. Das Silber wurde äußerst sorgfältig dargestellt, gewogen und in Salpetersäure gelöst, der Niederschlag von Bromsilber in einem Gooch-Tiegel gewogen und die Wägungen auf den leeren Raum reduziert. Die Resultate waren durchaus zufriedenstellend:

Analyse der Bromwasserstoffsäure.

Nr. der Analyse	Gewicht des Silbers g	Gewicht des Bromsilbers g	Prozent- gehalt an Silber des Bromsilbers
3	1.86058	3.23884	57.446
4	1.72320	2.99983	57.443
Mittel:			57.444
Stas fand:			57.445

Darstellung des Zinkbromids. Für Analyse 5 und 6 wurde das Zinkbromid dargestellt durch einfaches Lösen des reinen Zinkoxydes in der oben beschriebenen reinen Bromwasserstoffsäure und Verdunsten in einem Platintiegel. Für Analyse 7 wurde so erhaltenes Zinkbromid in einer weiten Glasröhre in einem Strom von reinem trockenem Kohlendioxyd sublimiert. Für Analyse 9 diente auf gleiche Weise, ausschließlich unter Anwendung von Glasgefäßen erhaltenes, nicht

sublimiertes Bromid. Eine grössere Menge Bromid wurde dann dargestellt durch genaue Neutralisation des Zinkoxydes und Verdunsten in einem Platintiegel. Eine geringe Menge Zink wurde hinzugefügt, um eine Spur Platin, die sich durch die Anwesenheit von Spuren von Stickoxyden in dem Zinkoxyd gelöst hatte, zu fällen. Nach erfolgter Krystallisation wurde die Mutterlauge für Analyse 8 benutzt und die reinen weissen Krystalle für die dritte Serie der Orientierungsanalysen angewandt (Analysen 10, 11, 12, 13).

Darstellung des Silbers. Dasselbe wurde dargestellt nach der früher in der Abhandlung über das Atomgewicht des Baryums¹ beschriebenen Methode. Reines Chlorsilber wurde mit Traubenzucker in alkalischer Lösung reduziert, gewaschen und das Metall vor dem Gebläse auf Holzkohle geschmolzen. Die so erhaltenen Stücke wurden in reiner Salpetersäure gelöst und elektrolytisch gefällt. Die schönen elektrolytischen Silberkrystalle wurden schnell in Schalen aus Zuckerkohle vor der Leuchtgasflamme geschmolzen und in einer reduzierenden Atmosphäre abgekühlt. Solches Silber ist sehr nahe so rein, wie das mit noch grösserer Sorgfalt dargestellte Metall, welches bei den Schlufsversuchen benutzt wurde. Es enthält Beimengungen von 1—3 Teilen auf 100 000. Eine Lösung von Silbernitrat, aus welcher über 50 g reines Silber durch Elektrolyse gewonnen wurde, gab bei geeigneter Behandlung nur ein halbes Milligramm Baryumsulfat. Das Silber konnte also nicht mehr als zwei Teile Schwefel auf eine Million enthalten haben.

Darstellung der anderen Materialien. Die Salpetersäure wurde mehrfach destilliert und nur die letzten Teile des Destillates benutzt. Es braucht nicht erwähnt zu werden, daß sie frei von Halogenen war. Die für analytische Zwecke dienende Schwefelsäure war mit grosser Sorgfalt destilliert. Die für die Exsiccatoren gebrauchte war mit etwas Ammoniumsulfat ausgekocht. Das bei den Orientierungsanalysen benutzte Wasser war zweimal mit Hilfe eines Zinnapparates destilliert. Das Kohlendioxyd war, um Chlor zu vermeiden, zuerst aus Natriumbikarbonat und Schwefelsäure, später aus verdünnter Salpetersäure und Marmor dargestellt. Stickstoff (gemischt mit Argon) wurde erhalten durch Leiten einer Mischung von Luft und Ammoniak über rotglühendes Kupfer und sorgfältiges Waschen der Gase.

¹ Diese Zeitschr. 3, 463; 6, 98.

Methode der Analyse. Die Notwendigkeit, jede Spur von Wasser aus der zu analysierenden Substanz zu entfernen, erforderte Mafsregeln, auf welche viel Zeit und Mühe verwendet wurde. Bei dem niedrigen Siedepunkt des Zinkbromids kann man dasselbe bequem in einer schwer schmelzbaren Glasröhre destillieren. Demgemäß wurde bei den ersten weniger genauen Versuchen reines Zinkbromid in einer Röhre mit Kugeln destilliert, und diese zugeschmolzen, nachdem sie gefüllt waren. Um den Fehler zu vermeiden, welcher durch das Mehrgewicht der Kohlendioxydatmosphäre, in welcher die Destillation stattfand, bedingt sein würde, erhitzte man die Kugeln im Augenblick des Zuschmelzens auf 140°. Die Kugeln wurden gewogen, nachdem sie an beiden Enden mit der Feile geritzt waren, und das Gewicht des Glases nach dem Öffnen und Herauslösen des Zinkbromids bestimmt. Dann wurde das Brom in Bromsilber übergeführt, als solches gewogen und das Atomgewicht des Zinks aus dem Verhältnis Bromsilber zu Bromzink bestimmt. Die Resultate lagen zwischen 65.40 und 65.54 mit einem Mittel von 65.47. Doch ist es klar, dafs diese Methode die Möglichkeit zu vieler Fehler enthält, um durchaus befriedigende Resultate zu ergeben.

Es wurde daher die Methode angewandt, welche früher bei der Analyse des Strontiumbromids gute Resultate gegeben hatte.¹ Das reine umkrystallisierte oder sublimierte Zinkbromid wurde in einem Platinschiffchen längere Zeit in einer Atmosphäre von trockenem reinen Stickstoff, der mit Bromwasserstoff gemischt war, erhitzt. Die Einzelheiten sind in der Abhandlung über das Strontium angegeben. Auf diese Weise konnte alles Wasser entfernt werden, ohne Bildung einer Spur von Oxybromid. Zinkbromid, welches durch schnelles Erhitzen an der Luft teilweise in basisches Salz übergeführt war, konnte sogar durch Schmelzen in der Bromwasserstoffatmosphäre vollkommen in das normale Salz verwandelt werden. Die Gegenwart von Oxybromid ist leicht zu entdecken, wenn man das Bromid in viel Wasser löst. Immer zeigte das für die Analysen verwandte Salz absolut klare verdünnte Lösungen. Baryum und Strontiumbromid, in derselben Weise mit Bromwasserstoff behandelt, geben gegen Methylorange und Phenolphthalein vollkommen neutrale Lösungen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs Zinkbromid, welches eine derartige Prüfung auf Alkaleszenz der Lösung nicht zuläfst, ebenso ganz neutrale Lösungen giebt.

¹ Diese Zeitschr. 8, 264.

Fig. 1.

Fig. 2.

Der Apparat, welcher für die Schmelzung in Bromwasserstoff gebraucht wurde, ist in Fig. 1 skizziert. Im vorliegenden Falle konnte kein Wasserstoff dem Stickstoff beigemischt werden, da eine Reduktion des Zinkbromids zu befürchten war; indessen wurde niemals beobachtet, daß das Platinschiffchen angegriffen war. Nachdem die Substanz einige Zeit in ruhigem Schmelzen gewesen war und gerade eben erstarrte, wurde das Schiffchen schnell in eine Wägeröhre übergeführt und diese wiederum in die skizzierte Exsiccatorröhre gebracht¹ (Fig. 2). Nachdem das Wägerohr mit Schiffchen einige Zeit in einem reinen, trockenen Luftstrom auf ungefähr 200° erhitzt war, wurde die Exsiccatorröhre senkrecht gestellt, so daß der Stopfen auf das Wägerohr zurückfiel. Nach dem Wägen wurde das Zinkbromid in Wasser gelöst, und mit einem geringen Überschufs von sorgfältig abgewogenem Silber, nach dem Lösen desselben in Salpetersäure unter Ausschluss des Tageslichts, in sehr verdünnter Lösung gefällt. Das Bromsilber wurde auf einem Gooch-Tiegel abfiltriert und die Spuren des durchfiltrierten Asbests (0.05—0.20 mg) auf einem kleinen dünnen Filterchen gesammelt. Das ganze Gewicht des Bromsilbers gab dann einen Wert, auf Grund dessen das Atomgewicht des Zinks zu berechnen war. In der dritten Reihe wurden alle Filtrate stark eingengt und der Überschufs des Silbers nach dem Fällern mit Bromwasserstoffsäure in derselben Weise wie die andere Portion in einem Gooch-Tiegel als Bromsilber bestimmt. Durch Subtraktion dieses Überschusses von dem ganzen ursprünglich angewandten Silber konnte das dem Zinkbromid äquivalente Silber leicht gefunden werden. Jeder Schritt bei der Analyse wurde unter Beobachtung der größten Vorichtsmafsregeln ausgeführt. Die Resultate ergaben wie folgt:

II. Reihe.

Verhältnis des Zinkbromids zum Bromsilber.

Nr. der Analyse	Gewicht des Zinkbromids g	Gewicht des Bromsilbers g	Atomgewicht des Zinks
5	1.69616	2.82805	65.469
6	1.98198	3.30450	65.470
7	1.70920	2.84949	65.487
8	2.35079	3.91941	65.470
9	2.66078	4.43751	65.400

Durchschnitt: 65.459

¹ *Amer. Acad. Proc.* 30, 383. *Diese Zeitschr.* 8, 267.

III. Reihe.

Verhältnis des Zinkbromids zum Silber und Bromsilber.

Nr. der Analyse	Gewicht des Zinkbromids g	Gewicht des Silbers g	Gewicht des Bromsilbers g	Atomgewicht des Zinks aus $\text{Ag}_2:\text{ZnBr}_2$	Atomgewicht des Zinks aus $2\text{AgBr}:\text{ZnBr}_2$
10	2.33882	2.24063	3.90067	65.409	65.400
11	1.97142	1.88837	3.28742	65.444	65.434
12	2.14985	2.05971	3.58539	65.396	65.402
13	2.00966	1.92476	3.35074	65.472	65.463
Durchschnitt:				65.430	65.425

Die zweite Reihe, abgesehen von der letzten Bestimmung, ist zweifellos beeinflusst durch die Gegenwart von Wasser im Zinkbromid; denn die Methoden des Trocknens und Überführens waren noch nicht sorgfältig genug geprüft. Die dritte Reihe war mit noch größerer Sorgfalt ausgeführt, aber auch hier ist die Möglichkeit eines kleinen Wassergehaltes des Zinkbromids in einigen Fällen nicht ausgeschlossen, und wahrscheinlich sind auch hier noch die Resultate zu hoch.

Die vier Analysen der dritten Reihe ergaben an Silbergehalt des Bromids in Prozenten: 57.443; 57.447; 57.443; 57.443, und als Mittel 57.444. STAS fand 57.445. Es mag darauf hingewiesen werden, daß die Bromwasserstoffsäure, aus welcher das Zinkbromid dargestellt war, genau dieselben Resultate ergab. Diese Übereinstimmung beweist, daß die Ausführung der Analyse fehlerlos war, und daß das Bromsilber nicht die geringste Neigung besitzt beim Ausfällen aus verdünnten Lösungen Zinkbromid einzuschließen. Die Analyse der Bromwasserstoffsäure hatte bewiesen, daß das Material frei von Chlor und Jod war.

Die noch ziemlich beträchtlichen Differenzen in den Resultaten müssen demnach der Verschiedenheit der angewandten Proben des Zinkbromids zugeschrieben werden. Eine Reihe endgültiger Bestimmungen mit absolut wasserfreiem Zinkbromid war also noch auszuführen. Da der eine von uns leider abgerufen wurde, war die Ausführung dieses letzteren Teils der Untersuchung dem anderen allein überlassen.

Endgültige Bestimmungen.

Ausgeführt von THEODORE WILLIAM RICHARDS.

Eine Bestimmung der Schlußreihe, Nr. 17, wurde mit dem alten Zinkbromid in dem neuen Apparat ausgeführt. Für alle anderen wurde neues Material dargestellt, aus elektrolytischem Zink und reinem Brom, anstatt aus Zinkoxyd und Bromwasserstoffsäure. Das elektrolytische Zink stellte ich in folgender Weise dar: Gewöhnliches reines Zink im Überschufs wurde mit reiner verdünnter Schwefelsäure bei 80° behandelt, bis eine deutlich wahrnehmbare Menge von basischem Salz gebildet war. Über 300 g Zink wurden so gelöst, und in verdünnter Lösung längere Zeit in Berührung mit dem basischen Salz und mit Zink stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wurden reine Stücke Zink in die Lösung gebracht, doch zeigte sich keine metallische Ausscheidung auf dem Zink. Die Lösung wurde abgegossen, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach einiger Zeit wurde der rein weisse Niederschlag abfiltriert und die Lösung mit reinem Chlor oxydiert. Zu dieser Lösung fügte man so viel reine Soda, daß ein geringer Niederschlag entstand. Das ganze blieb dann unter häufigem Umschütteln mehrere Tage stehen. Der rein weisse Niederschlag, welcher jede Spur von Eisen enthalten mußte, wurde abfiltriert und das Zinksulfat dreimal nacheinander aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Die Lösung des so erhaltenen Zinksulfats stand zwei Tage in einer grossen Platinschale über einigen Gramm von reinstem elektrolytischem Zink. Die Lösung enthielt jetzt etwas basisches Salz, jedoch zeigte das Platin nicht den geringsten metallischen Niederschlag. Die Lösung wurde filtriert, mit frisch destilliertem Ammoniak behandelt und elektrolysiert. Ein dünner Stab von reinem Zink diente als negativer Pol, ein Platindraht als positiver. Sechs Zersetzungs- zellen wurden gleichzeitig vom Strom eines 50 Volt Dynamo durch- laufen, welcher sonst beim Laden einiger Akkumulatoren angewandt wurde. Der Strom in jeder Zersetzungs- zelle wechselte von 1 bis zu 1½ Ampère, bei stärkerem Strom wurden die Zellen zu heifs. Wie RAMSAY und REYNOLDS¹ gezeigt haben, ist es ratsam, die sich bilden- den schönen Krystalle von Zeit zu Zeit zu entfernen; zu diesem Zweck diente eine gebogene fünfzackige Glasgabel, die aus einem Glas-

¹ A. u. O.

stab gefertigt war. Die Krystalle wurden mit Ammoniak behandelt bis die Schwefelsäurereaktion verschwunden war, dann mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschen, und endlich noch mit Wasser gereinigt. Ungefähr 40 g so gewonnenes reines Zink wurden mit einem Überschufs von reinem Brom behandelt. Dasselbe war mit wässeriger Bromkalilösung geschüttelt worden, dann in konzentrierter Calciumbromidlösung gelöst, mit Wasser ausgefällt und unter verdünnter Bromwasserstoffsäure destilliert. Die Flasche aus Jenaerglas, in welcher die Reaktion des Broms auf das Zink stattfand, wurde gekühlt und die erhaltene rote Lösung durch Asbest filtriert. Der Überschufs von Brom, zusammen mit etwa vorhandenem Jod wurde durch längeres Erhitzen der in geneigter Lage befindlichen Flasche auf dem Wasserbad entfernt. Die verdünnte farblose Lösung wurde in einer Platinschale eingengt und durch Abkühlen auf 0° fraktioniert krystallisiert. Ein zweimal umkrystallisierter Teil gab die Probe A, ein anderer, aus der von beiden Krystallisationen bleibenden Mutterlauge die Probe C. Die in der Mitte liegende Fraktion wurde nicht weiter untersucht, da A und C sich als identisch erwiesen.

Vor der Analyse wurden beide Proben destilliert oder sublimiert. Die Sublimation wurde in dem unteren Teil einer Platinretorte ausgeführt, an welche eng anschliessend eine Glasröhre eingeführt war, um die trockene Kohlensäure einzuleiten. Die zu sublimierende Substanz befand sich in einem kleinen Platintiegel, der an einem Platinhenkel bequem zu fassen war. Die Gascinleitungsrohre waren derartig angebracht, dafs der Gasstrom so dicht wie möglich an den Tiegel herankam. Alles Zinkbromid, welches sich dann in flüssiger Form am Glas niederschlug und von diesem vielleicht alkalihaltig wurde, mußte in den Tiegel zurück fließen und sublimierte von neuem. Aus beifolgender Zeichnung wird die Anordnung deutlich werden. Das Platingefäß stand in einer Porzellanschale, die mit zwei kräftigen Bunsenbrennern erhitzt wurde. Durch eine ausgeschnittene Asbestplatte wurden die aufsteigenden Flammengase abgehalten. Auf diese Weise war es möglich über ein halbes Gramm Zinkbromid in einer Stunde zu sublimieren. Die Krystalle waren schön ausgebildet und augenscheinlich von größter Reinheit.

Ein anderer Teil des reinen Salzes wurde nicht sublimiert, sondern destilliert. Zu diesem Zweck wurde eine mittelweite Röhre aus härtestem Glas so ausgezogen, dafs sie als eine Art Retorte dienen konnte. Diese Röhre wurde in eine weitere Hartglaseröhre

ingelegt und zwischen beide einige Stücke Platinblech eingeschoben. Vor das innere Rohr wurde ein Platinschiffchen aufgestellt, so daß

Fig. 3.

die ausgezogene und umgebogene Spitze der Röhre in dasselbe hineinragte. Die Anordnung läßt sich aus der Zeichnung erkennen.

Fig. 4.

In dieses Schiffchen wurde das Zinkbromid hineindestilliert. Dasselbe zeigte ein glänzend weißes Aussehen. In keinem Fall änderte sich das Gewicht des Schiffchens um $\frac{1}{10}$ mg während der Destillation. — Es wurde auch versucht, das Bromid im Vakuum zu destillieren. Doch lag bei vermindertem Druck der Siedepunkt dem Schmelzpunkt zu nahe, um eine bequeme Ausführung des Versuches möglich zu machen.

Es soll hier zunächst das aus diesen Proben gefundene Atomgewicht des Zinks angegeben werden, um die Identität dieser Proben zu beweisen. Die näheren Einzelheiten werden später folgen.

Substanz der früheren Versuche (Analyse 17)	65.410
Neue Substanz, nicht aus Wasser umkrystallisiert, aber im Kohlendioxydstrom destilliert (Analyse 14)	65.403
Neue Substanz aus der letzten Mutterlauge (C), sublimiert im Kohlendioxydstrom (Analyse 18)	65.404
Reinste Krystalle (A), zweimal aus Wasser umkrystallisiert und sublimiert (Analysen 15, 19)	65.404
Reinste Krystalle (A), zweimal aus Wasser umkrystallisiert und zweimal im Kohlendioxyd destilliert (Analyse 16)	65.398
Durchschnitt	65.404

Silber: Das bei diesen Versuchen angewandte Silber war wiederholt nach dem schon angegebenen Verfahren gereinigt. Die schönen elektrolytisch erhaltenen Krystalle wurden in einem kleinen Tiegel aus reinstem Kalk im Vakuum geschmolzen. Das Metall ist so im allerreinsten Zustande; wenn man es dagegen nach STAS' Angabe destilliert, kann es immerhin Verunreinigungen aus dem Sauerstoff und Wasserstoff oder Leuchtgas der Knallgasflammen enthalten.

Andere Materialien: Die angewandten Säuren waren nach den gebräuchlichen Methoden gereinigt und der grössere Teil des Wassers zweimal destilliert unter Verwerfung der ersten Fraktionen. Für Analyse 16 war alles Wasser dreimal destilliert, einmal über Kaliumpermanganat. Der schon an anderer Stelle¹ beschriebene Platinkühler leistete bei allen diesen Destillationen gute Dienste.

Da die Gegenwart von Stickoxyden im Kohlendioxyd eine teilweise Zersetzung des Zinkbromids verursachen konnte, so wurde keine Salpetersäure zur Zersetzung des Marmors genommen, sondern stark verdünnte Salzsäure angewandt. Das Kohlendioxyd strich durch eine Lösung von Soda, dann durch lange, mit Silbernitrat gefüllte Röhren, und schliesslich durch mehrere mit Wasser gefüllte Flaschen. Da in der letzten Flasche nicht die geringste Spur von Chlor nachzuweisen war, nachdem 100 Liter Gas durchgegangen waren, dürfte diese Reinigung wohl als genügend sicher angesehen werden. Getrocknet wurde mit Schwefelsäure und Phosphor-pentoxyd, welcher in einem Strom von reinem Sauerstoff sublimiert war.

Methode der Analyse: Die beste Vorstellung des eingeschlagenen Weges wird die genaue Beschreibung einer Bestimmung geben: Die Analysen 15 und 19, in welchen sowohl Silber wie Bromsilber bestimmt wurden, werden hierfür am geeignetsten sein. Das ganz reine Zinkbromid wurde in ein Platinschiffchen gepresst und dieses in eine Röhre von Hartglas gesetzt, welche wiederum

¹ Amer. Acad. Proc. 30, 380. Diese Zeitschr. 8, 263.

Z. anorg. Chem. X.

mit einer anderen für die Aufnahme eines Wägeröhrchens bestimmten Röhre verbunden war. Der Apparat bestand hauptsächlich aus einer Kombination der beiden Teile des auf Seite 11 dargestellten Apparates. Er wurde konstruiert für Atomgewichtsbestimmungen des Magnesiums, mit deren Ausführungen der Verfasser und H. G. PARKER augenblicklich beschäftigt sind. Die genaue Beschreibung des Apparates wird in der Veröffentlichung dieser Untersuchungen zu finden sein. Mit Hilfe dieses Apparates war es möglich, das Zinkbromid auf jede Temperatur unterhalb seines Siedepunktes zu erhitzen und zwar in einer Atmosphäre von reiner trockener Luft, reinem trockenem Kohlendioxyd, oder einer Mischung des letzteren mit Bromwasserstoff. Die Gase konnten nach Wunsch gewechselt werden durch Öffnen und Schließen verschiedener Hähne. Wenn das Erhitzen genügend lange fortgesetzt war, konnte man das Schiffchen in ein Wägerohr befördern und dieses in vollkommen trockener Atmosphäre dicht verschließen. Die Möglichkeit für die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der äußeren Luft war absolut ausgeschlossen. Der ganze Apparat, welcher möglicherweise mit Brom oder Bromwasserstoff in Berührung kommen konnte, war aus Glas gefertigt, mit eingeschliffenen Verbindungen und Federgitter von Glasrohr zur bequemen Füllung.

Das Zinkbromid wurde unter langsamer Steigerung der Temperatur zuerst in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd erhitzt, welches über Schwefelsäure, geschmolzenem Zinkbromid und Phosphor-pentoxyd getrocknet war. Auf diese Weise wird bei langsamem Erhitzen das Zinkbromid vollkommen entwässert ohne Verlust von Brom. Geschieht das Erhitzen zu schnell, so wird immer basisches Oxyd gebildet. Wenn alles Wasser aus der Substanz und der sie enthaltenden Röhre ausgetrieben ist, wird dem Kohlendioxyd trockener Bromwasserstoff beigesetzt und die Temperatur bis etwas über den Schmelzpunkt des Zinkbromids gesteigert. Bei dieser Temperatur wurde das Bromid ungefähr eine Stunde gelassen. Während der ganzen Zeit sublimiert vielleicht ein Zehntel der Substanz an das äußere Ende der Erhitzungsröhre, und ersetzt so einen den Ausgang schützende Trockenröhre. Es war anzunehmen, daß nach einer Stunde das geschmolzene Zinkbromid so frei von Wasser und basischem Salz war, als es überhaupt erhalten werden konnte. Die Temperatur wurde nun auf 200° erniedrigt und der Strom des Bromwasserstoffgases abgestellt. Der Kohlensäurestrom wurde dann allmählich, unter Erniedrigung der Temperatur auf 150° , um jede mögliche

Zersetzung des Zinkbromids zu vermeiden, durch einen Strom Luft — getrocknet über Schwefelsäure, geschmolzener Ätzkali und Phosphorpentoxyd — ersetzt. Das Durchleiten der Luft wurde während mehrerer Stunden so lange fortgesetzt, bis in dem ausströmenden Gas schon längst jede Spur von Kohlendioxyd oder Bromwasserstoff verschwunden war. Um ganz sicher zu gehen, erhitzte man die ganze Länge der Röhre mit Wägerohr und allem mehrere Male auf 100°, was jeden Einschluss von Säure unmöglich machte. Wenn alles soweit fertig war, wurde mittels eines langen Glasstabes das Schiffchen in das Wägerohr geschoben und dieses durch denselben Glasstab mit Stopfen versehen. Der Apparat wurde dann auseinandergenommen und das geschlossene Wägerohr sofort in einen fest schließenden Exsiccator übergeführt. Nach mehreren Stunden wurden dann unter Beobachtung aller möglichen Vorsichtsmafsregeln die Wägungen ausgeführt¹, welche unten genau angegeben sind.

	Gewöhnliche Gewichte, rechtsseitige Wagschale g	Tara, (Normalgew.) linksseitige Wagschale g	Korrigierte Gewichte
Gew. des Schiffchens vor dem Versuch	7.7693	7.76937	7.76932
Gew. des Schiffchens + Röhre . . .	19.9757	0.00372	0.00372
Gew. des Schiffchens + Röhre + ZnBr ₂ nach 7 Stunden Abkühlen . . .	25.2389	5.26754	5.26747
Dasselbe nach weiteren 2 Stunden . .	25.2389	5.26756	5.26749
Dasselbe nach 2 Stunden in der Wage	25.2389	5.26757	5.26750
Gew. des Schiffchens nach dem Versuch	7.7693	7.76938	7.76933
Zunahme des Schiffchens + Röhre nach dem Versuch	19.9757	0.00375	0.00375
Zunahme des Schiffchens			0.00001
Zunahme des Schiffchens + Röhre .			0.00003
Durchschnittstara des Schiffchens + Röhre + ZnBr ₂			5.26748
Durchschnittstara d. Schiffchens + Röhre			0.00373
Gew. des ZnBr ₂ in Luft			5.26375
Korrektur für leeren Raum, 20° und 762 mm Barometerstand			0.00074
Gew. des ZnBr ₂ im leeren Raum . .			5.26449

¹ Für die Einzelheiten s. *Amer. Acad. Proc.* 28, 5. *Diese Zeitschr.* 3, 445.

Vor der Behandlung mit Wasser wurden Röhre und Schiffchen während 20 Stunden in einem etwas feuchten Raum stehen gelassen. Während dieser Zeit nahmen sie nur um $\frac{2}{10}$ mg zu, die Diffusion der Feuchtigkeit durch den Stopfen war also sehr gering. Um die Wirksamkeit der Trocken- und Schmelzapparate zu erproben, wurde das Wägerohr mit Inhalt in die Röhre zurückgebracht, der Stopfen mittels eines Drahtes entfernt, und ein trockner Luftstrom eine halbe Stunde durch den Apparat geleitet, unter Erwärmen auf 120° . Nach dem Abkühlen ergab sich, daß die Substanz $\frac{1}{10}$ mg verloren hatte, indem sie um $\frac{1}{10}$ mg schwerer war, als bei der ersten Wägung. Oben sind diese Wägungen nicht weiter angegeben, um Verwirrungen zu vermeiden; sie gehören ja auch nicht direkt zur Analyse, sondern sollen nur zeigen, daß alle Apparate den an sie zu stellenden Forderungen vollkommen entsprachen.

Das Schiffchen mit Inhalt wurde mit größter Sorgfalt in ein Becherglas aus bömischem Glase übergeführt, und das Wägefläschchen sorgfältig mit reinstem Wasser ausgespült. Nach völligem Lösen des Zinkbromids wurde die ganz klare Lösung mittels eines weiten Trichters in einen mit Glasstopfen versehenen ERLÉNMEIER-Kolben eingefüllt, in welchem die Fällung vorgenommen werden sollte. Das im Trichter befindliche Schiffchen wurde sorgfältig gespült, ebenso wie alle übrigen Gefäße. Das ganze Volum der so erhaltenen verdünnten Zinkbromidlösung betrug ungefähr 250 ccm.

Das für die Fällung bestimmte Silber wog 5.04328 g in der Luft, oder 5.04313 im leeren Raum. Es wurde in einer verdünnten Lösung von 10 ccm Salpetersäure in einem großen mit Kugelhöhre versehenen Kolben gelöst, und die klare Lösung auf dem Wasserbade von Stickoxyden befreit. Die wenigen Hundertstel Milligramm Silber, welche die Kugeln dann enthielten, wurden in den Kolben zurückgespült, und die ganze Lösung auf einen halben Liter verdünnt.

Das Zufügen der Silbernitratlösung zur Zinkbromidlösung fand in der Dunkelkammer statt,¹ und überhaupt wurde vom jetzigen Augenblick bis zum schließlichen Wägen des Bromsilbers alle Manipulationen unter sorgfältigem Ausschluss aller chemisch wirkenden Lichtstrahlen unternommen. Der Kolben, welcher das Silbernitrat enthalten hatte, wurde natürlich sorgfältig gespült und die ganze Lösung in den Kolben mit Zinkbromid übergeführt. Nach-

¹ Siehe die Abhandlungen über Strontium und Baryum.

dem das Ganze unter häufigem Durchschütteln mehrere Tage gestanden hatte, wurden 0.21 ccm Bromwasserstoffsäure (1 ccm entsprach 1 mg Silber) hinzugefügt. Ein deutlicher Niederschlag war nicht wahrnehmbar, selbst als die Lösung mit Natriumlicht hell erleuchtet wurde. Andererseits gaben 0.60 ccm einer äquivalenten Silberlösung einen deutlich sichtbaren Niederschlag. Weitere 0.40 ccm gaben noch eine Trübung. Noch 0.20 ccm zeigten erst nach längerer Zeit eine schwache Opaleszenz, und endlich gaben weitere 0.21 ccm keine Spur eines Niederschlages. Beim Zurücktitrieren mit Bromwasserstoffsäure waren 1.21 ccm erforderlich, bevor ein Überschuß von 0.20 ccm keine Trübung mehr zeigte. Die hinzugefügte Silberlösung betrug im ganzen 1.41 ccm, d. h. 0.21 ccm, um den ersten Überschuß von Bromwasserstoff zu fällen, 0.21 ccm, um zu zeigen, daß alles Brom gefällt war, und 0.99 ccm, um den wahren Betrag des Silbers zu erhalten, welcher hinzugefügt werden mußte, um den Endpunkt zu erreichen. Die Menge der erforderlichen Bromwasserstoffsäure, um den Endpunkt nach der anderen Richtung zu erreichen, betrug 1.42 ccm, welche also von dem zugefügten Silber abzuziehen sind. Da nun die wahre Menge des dem Zinkbromid äquivalenten Silbers das Mittel² zwischen diesen beiden in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Titrationen ist, so ergibt sich folgendes:

Menge des erforderlichen Silbers:

Nach der Titration mit Silbernitrat .	5.04313 + 0.00099 =	5.04412
Nach der Titration mit Bromwasserstoffsäure	5.04313 + 0.00141 - 0.00142 =	5.04312
		Mittel = 5.04362

Wenn, wie es wahrscheinlich der Fall ist, die Einwirkung von Silber und Bromwasserstoffsäure in der Ausfällung des Bromsilbers, der Einwirkung von Silber und Chlorwasserstoffsäure in der Ausfällung des Chlorsilbers gleicht (Stas), so beläuft sich der Unterschied zwischen den Endpunkten (1.00 mg Silber) auf das sechsfache des Betrages von gelöstem Bromsilber. Das heißt, dieser gelöste Betrag wäre ungefähr $\frac{1.74}{6}$ oder 0.29 mg in 0.85 l einer Lösung, enthaltend 2 oder 3 ccm Salpetersäure und ungefähr 5 g Zinknitrat.

¹ *Amer. Acad. Proc.* 28, 24; 29, 74; 30, 384. *Diese Zeitschr.* 3, 464; 6, 110.

Um alles Brom zu fällen wurden 4 mg Silbernitrat mehr hinzugefügt, und das ganze heftig geschüttelt. Nach mehreren Tagen wurde durch einen Gooch-Tiegel filtriert, und der Niederschlag nacheinander mit verschiedenen Portionen einer 5 mg in einem Liter enthaltenden Silbernitratlösung dekantiert. Schließlich wurde der ganze Niederschlag auf dem Gooch-Tiegel filtriert, zur Entfernung des Silbernitrats stark mit Wasser gewaschen, und bei 160° in einem Porzellantrockenofen in einem durch Ätzkali und Schwefelsäure gereinigten Luftstrom getrocknet. Die beiden Liter des Filtrates wurden in Ruhe gelassen bis die Asbestfitter sich abgesetzt hatten, und diese dann auf drei Lagen des besten Filtrierpapiere gesammelt, verascht und gewogen. Die Hauptmasse des Niederschlages wurde in einen Porzellantiegel übergeführt, gewogen, im Porzellanofen geschmolzen und wieder gewogen. Die einzelnen Daten ergaben sich, wie folgt:

	Gewöhnliche Gewichte	Gewichte durch Normaltara ersetzt	Korrigierte Gewichte
Gooch-Tiegel allein	18.4812	0.22840	0.22840
Gooch-Tiegel + AgBr	27.2633	9.01052	9.01050
Bromsilber in Luft			8.78210
Korrektion für Vakuum			0.00039
Hauptmasse des Bromsilbers im Vakuum			8.78249
Porzellantiegel + AgBr	25.6757	8.37781	
Dasselbe nach dem Schmelzen . . .	25.6755	8.37760	
Verlust beim Schmelzen		0.00021	-0.00021
Tiegel + Asche + Asbest	15.2857	0.05284	
Tiegel	15.2853	0.05226	
Asche + Asbest		0.00058	
Asche von drei Filtern		0.00012	
Asbest		0.00046	+0.00046
Totalgewicht des AgBr			8.78274
Abzuziehender Betrag entsprechend 1.42 + 0.20 = 1.62 cem HBr-Lösung .			0.00282
Bromsilber d. Zinkbromid entsprechend			8.77992

Es entsprechen also 5.26449 g Zinkbromid 5.0436 g Silber und 8.77992 g Bromsilber. Wenn die Atomgewichte von Brom und

Silber zu 79.955 und 107.93 angenommen werden, ist das Atomgewicht des Zinks nach diesen beiden Verhältnissen berechnet identisch = **65.404**. Es ist dann auch der Prozentgehalt des Silbers im Bromsilber = $\frac{5.0436}{8.77992} \times 100 = 57.445$ identisch mit dem von STAS erhaltenen Werte.

Weil bei keiner von den anderen Bestimmungen sowohl Silber wie Bromsilber bestimmt wurden, waren die anderen Analysen einfacher, obgleich sie in der Hauptsache nach demselben Prinzip ausgeführt wurden. Der Endpunkt der Analyse 14 war wahrscheinlich bis auf $\frac{2}{10}$ mg angenähert bestimmt, während derselbe bei Analyse 16 mit dem Nephelometer¹ noch sorgfältiger bestimmt war, wie bei der vorstehend eingehend besprochenen Analyse. In der That war dieser Wert so genau, daß ein Hundertstel eines Milligrammes ausschlaggebend gewesen wäre, obgleich die angewandten Mengen so groß waren. Die Resultate aller dieser endgültigen Bestimmungen folgen unten:

Endgültige Bestimmungen.

Verhältnis des Zinkbromids zum Silber.

Nr. der Analyse	Gewicht des Zinkbromids	Gewicht des Silbers	Verhältnis $\text{ZnBr}_2 : 2\text{Ag}$	Atomgewicht des Zinks
14	6.23833	5.9766	104.379	65.403
15	5.26449	5.0436	104.380	65.404
16	9.36283	8.9702	104.377	65.398
Durchschnitt: 104.379				65.402

Verhältnis des Zinkbromids zum Bromsilber.

Nr. der Analyse	Gewicht des Zinkbromids	Gewicht des Bromsilbers	Verhältnis $\text{ZnBr}_2 : 2\text{AgBr}$	Atomgewicht des Zinks
17	2.65847	4.43358	0.599622	65.410
18	2.30939	3.85149	0.599606	65.404
19	5.26449	8.77992	0.599606	65.404
Durchschnitt: 0.599611				65.406

¹ Diese Zeitschr. 8, 268.

Aus dem ersten Wert ergibt sich,
wenn $O=16$ $Zn=65.402$.
Aus dem zweiten Wert ergibt sich,
wenn $O=16$ $Zn=65.406$,
also im Durchschnitt . . . $Zn=65.404$.
Wenn $O=15.96$, ergibt sich für $Zn=65.240$.
Wenn $O=15.88$, ergibt sich für $Zn=64.913$.

Bei diesen Bestimmungen liegt die einzige ernstliche Möglichkeit einer Fehlerquelle in dem Umstand, daß das Zinkbromid Spuren von Wasser oder Sauerstoff zurückbehalten haben kann, trotz aller angewandten Vorsichtsmaßregeln, um deren Anwesenheit auszuschließen. Ich hoffe, daß in nicht zu ferner Zeit eine Bestimmung des Zinks, wie des Broms im Zinkbromid in unserem Laboratorium ausgeführt werden kann, und hierdurch werden wir dann über diesen Punkt Gewißheit erlangen. Indessen zeigen die oben angeführten Zahlen nahe Übereinstimmung mit den von uns korrigierten Werten der Untersuchung von MORSE und BURTON, wie auch mit der etwas unvollständigen Arbeit von BAUBIGNY und der von GLADSTONE und HIBBERT. Die Zahl **65.40** mag also gegenwärtig als der wahrscheinlichste Wert für das Atomgewicht des Zinks angenommen werden.

Chem. Laboratorium des Harvard College, 10. April 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1895.