Weitere Untersuchungen über die Atomgewichte von Silber, Lithium und Chlor.

Von

THEODORE W. RICHARDS und HOBART HURD WILLARD.¹

Mit 4 Figuren im Text.

I. Teil: Das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silberchlorid und Silber.

Einleitung.

Die vorhandene Unsicherheit im Atomgewicht des Silbers bedingt Verwirrung und Unsicherheit in der ganzen Reihe der Atomgewichte. Bereits vor langer Zeit hatte DUMAS² gezeigt, daß STAS bei all seiner Sorgfalt es nicht erreicht hatte, reines Silber darzustellen, und daß deswegen die auf Silber bezogenen Atomgewichte einer Revision bedürftig wären. Später suchte STAS³ in Erwiderung auf DUMAS Einwand die in seinem Metall verbliebene Sauerstoffmenge zu bestimmen, wobei er jedoch nur eine Spur nachweisen konnte. Deswegen war viele Jahre lang DUMAS' Kritik ohne rechte Stütze. Eine sorgfältige Untersuchung über STAS' Arbeiten zeigte jedoch, daß das Metall, welches er in seinen letzten Versuchen benutzt hatte, nicht in derselben Weise bereitet war, wie das bei seiner Untersuchung über die Atomgewichte verwendete; daher bewies denn auch Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff in dem später hergestellten Material nur wenig für die Eigenschaften der früheren Proben. Tatsächlich wurde 1903 im chemischen Laboratorium der Harvard University gezeigt,⁴ daß STAS' Silber so ver-

¹ Aus dem Journ. Amer. Chem. Soc. ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² DUMAS, *Ann. chim. phys.* **14** (1878), 289.

³ *Oeuvres Complètes* III, 106. (Bruxelles 1903).

⁴ RICHARDS und WELLS, „Revision d. Atomgewichte von Natrium und Chlor“, Carnegie Inst. of Washington, Nr. 28; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27** (1905), 459; *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 56. Die Arbeit ist auch vollständig abgedruckt in „Experimentelle Untersuchungen über die Atomgewichte von T. W. RICHARDS (Hamburg 1909), S. 689, sowie in *Chem. News* **93**.

unreinigt war, daß es wenigstens 0.015% fester Bestandteile enthielt, und daß deswegen sowohl sein Wert für das Atomgewicht des Silbers, wie auch die anderen, die auf diese Zahl bezogen waren, fehlerhaft sein mußten. Offenbar mußte STAS' Zahl für Silber zu hoch sein; aber zu jener Zeit wurde kein Versuch gemacht herauszufinden, wie groß der Fehler sein möchte, da die Ermittlung dieser Größe eine etwas komplizierte Angelegenheit ist. Seit dieser Zeit haben sich besonders durch die Bemühungen von GUYE die Beweise gehäuft, welche zeigen, daß der Unterschied erheblich ist. Da die meisten anderen Elemente auf Sauerstoff erst durch die Vermittelung von Silber bezogen werden, und zwar wegen der Unlöslichkeit der Silbersalze und ihrer leichten Fällbarkeit, so bildet diese Unsicherheit im Atomgewicht des Silbers eine sehr ernste Angelegenheit. In der Tat kann die Mehrzahl der Atomgewichte erst dann in zuverlässiger Weise auf Sauerstoff bezogen werden, wenn die Beziehung zwischen Silber und Sauerstoff ohne jeden Zweifel festgestellt ist.¹

Es war der Gegenstand der hier vorliegenden Untersuchung, die geeignetste Methode zur Erreichung dieses Zweckes aufzufinden, und die größtmögliche Genauigkeit bei der Lösung des Problems zu erreichen. Wir waren so glücklich, aus früheren Untersuchungen Nutzen ziehen zu können, da viele der vorhandenen Schwierigkeiten bereits bei vorhergehenden Arbeiten, die in diesem Laboratorium ausgeführt sind, überwunden werden konnten. Bevor wir die vorliegende Untersuchung besprechen, wird es von Nutzen sein, kurz die Arbeiten zu überblicken, die sich mit dem Verhältnis Sauerstoff:Silber beschäftigen. Leider ist keine Verbindung von Silber und Sauerstoff vorhanden, die für eine genaue Untersuchung geeignet wäre. Die beiden gewöhnlichen Oxyde des Silbers sind viel zu unbeständig, um Resultate von einiger Genauigkeit geben zu können, und außerdem ist die Sauerstoffmenge auch in dem höheren dieser Oxyde nur verhältnismäßig gering; deswegen würden die unvermeidlichen Bestimmungsfehler bei der Berechnung stark vergrößert werden. Aus diesem Grunde ist es notwendig, wie auch STAS es getan hat, eine Verbindung von Silber und Sauerstoff zu untersuchen, die noch ein drittes Element enthält; für diesen Zweck stehen verschiedene Salze zur Verfügung. STAS selbst benutzte hauptsächlich die Chlorate, Bromate und Jodate, indem er das Ver-

¹ „Bericht der internationalen Kommission für Atomgewichte 1906“, GUYE und TER-GAZARIAN, *Compt. rend.* **143** (1906), 411; NOYES, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 1719.

hältnis 30:Ag bestimmte durch Multiplikation der von ihm für die verschiedenen Verhältnispaaire gefundenen Zahlen, nämlich:

$$\frac{30 \cdot \text{KCl}}{\text{KCl} \cdot \text{Ag}} = \frac{30}{\text{Ag}}; \frac{30 \cdot \text{AgCl}}{\text{AgCl} \cdot \text{Ag}} = \frac{30}{\text{Ag}}; \frac{30 \cdot \text{AgBr}}{\text{AgBr} \cdot \text{Ag}} = \frac{30}{\text{Ag}}; \frac{30 \cdot \text{AgJ}}{\text{AgJ} \cdot \text{Ag}} = \frac{30}{\text{Ag}}$$

In jedem Falle wurde das erste Verhältnis erhalten durch Zersetzung eines Halogenats, d. h. eines Chlorats, Bromats oder Jodats, und das zweite Verhältnis durch Vergleich von Silber mit einem Halogenid. Wenn die genaue Identität des Halogenids aus jedem Sauerstoffsalz mit dem bei dem entsprechenden zweiten Prozeß benutzten erwiesen werden könnte, und wenn die verschiedenen Substanzen rein gewesen wären, so müßte man das Verfahren bewundernswert nennen; leider aber sind diese beiden wichtigen Bedingungen nicht vollständig erfüllt worden. Überdies haben sich andere kleinere Fehler in die Untersuchung eingeschlichen.¹

Nitrat und Sulfat des Silbers wurden gleichfalls von STAS untersucht und seine Zahlen, die aus diesen Stoffen erhalten waren, können in ähnlicher Weise benutzt werden.

Diese Untersuchungen sind neuerdings mit größerer Genauigkeit in diesem Laboratorium wiederholt worden, doch ist hier das Ergebnis durch die Tatsache kompliziert, daß weder die Beziehung von Stickstoff zu Silber noch von Schwefel zu Silber genau bekannt ist. Allerdings kann ja Stickstoff vermittels der Gasdichten in sehr wahrscheinlicher Weise mit Sauerstoff verknüpft werden, doch ist dies eher eine physikalische als eine chemische Methode zur Bestimmung von Atomgewichten. Obwohl sie ohne Zweifel als stützender Beweis ausgezeichnete Dienste leistet, so ist ihre Beweiskraft doch nicht so bündig, wie eine chemische Methode. Andererseits ist das Atomgewicht des Schwefels durchaus nicht sicher.

Ohne den Versuch zu machen, eine vollständige historische Besprechung zu geben, wollen wir hier nur die wichtigsten Resultate anderer Untersuchungen erwähnen. Die interessanten und wertvollen Resultate von DIXON und EDGAR,² von W. A. NOYES³ und H. C. P. WEBER und von EDGAR allein⁴ über die quantitative Syn-

¹ Die beste Besprechung dieses Gegenstandes findet sich in BRAUNERS bewundernswerter Diskussion über „Fundamentale Atomgewichte“ in ABEGGS „Handbuch der anorganischen Chemie“ II, 1, S. 177—82.

² *Phil. Trans.* **205**, 169.

³ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 13.

⁴ *Proc. Roy. Soc. London (A)* **81** (1908), 216.

diese von Chlorwasserstoffsäure tragen weniger direkt zur Aufklärung der fraglichen Angelegenheit bei, da sie zwei andere Verhältnisse einführen müssen, nämlich das von Wasserstoff zu Sauerstoff und das von Chlor zu Silber, um das Problem zu lösen, nämlich folgendermaßen:

$$\frac{2\text{H}}{2\text{Cl}} \cdot \frac{2\text{Cl}}{2\text{Ag}} \cdot \frac{\text{O}}{2\text{H}} = \frac{\text{O}}{2\text{Ag}}.$$

Selbst wenn das Resultat nicht belastet wäre mit all den Fehlern, die in den aufzunehmenden Zahlen liegen können, würde es nicht sehr zufriedenstellend sein, weil Sauerstoff mit mehr als seinem 13fachen Gewicht von Silber verglichen wird, und jeder Fehler sich bei der Berechnung stark vergrößern muß.

Eine einfachere arithmetische Behandlung ist erforderlich bei der neuen interessanten vollständigen Analyse von Nitrosylchlorid, NOCl, von GUYE und FLUSS,¹ aber das Ergebnis ist gleichfalls noch dem letzten Einwand ausgesetzt. Es ist nämlich:

$$\frac{\text{O}}{\text{Cl}} \cdot \frac{\text{Cl}}{\text{Ag}} = \frac{\text{O}}{\text{Ag}}.$$

Hier ist das Gewicht des Sauerstoffs für ein gegebenes Gewicht Silber doppelt so groß, wie im letzten Falle. Eine aussichtsreichere Methode ist von BAXTER² entwickelt und mit Hilfe von G. S. TILLEY ausgeführt worden, nämlich die direkte Analyse von Jodpentoxyd durch Zersetzung. In dieser Weise kann mit beträchtlicher Genauigkeit das Verhältnis J:5O bestimmt werden und durch Multiplikation der Resultate mit dem Verhältnis von Silber zu Jod³ erhält man sofort das Verhältnis 2Ag:5O, nämlich:

$$\frac{5\text{O}}{2\text{J}} \cdot \frac{2\text{J}}{2\text{Ag}} = \frac{5\text{O}}{2\text{Ag}}.$$

Wäre das zweite Verhältnis mit der größten Genauigkeit bekannt, so würde dies ein ausgezeichnetes Verfahren sein. Aber die eigenartige Natur des Silberjodids hat es verhindert, daß bei dieser Substanz ebenso genaue Resultate erhalten werden konnten, wie bei den anderen Silberhalogeniden.

¹ *Journ. phys. chim.* **6** (1908), 732.

² BAXTER und TILLEY, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 201.

³ BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **41** (1905), 73.

Die nach diesen verschiedenen Methoden erhaltenen Werte liegen zwischen 107.92, basiert auf EDGARS Wert für Chlor und MORLEYS Wert für Wasserstoff und 107.85 basiert auf BAXTER und TILLEYS Arbeit mit Jodpentoxyd, und es ist sicher, zu schliessen, daß der wahre Wert zwischen diesen äußersten Grenzen liegt. Nichtsdestoweniger ist der Grad der Unsicherheit (0.07 oder deutlicher über $\frac{1}{20}\%$) viel zu groß für eine Zahl von solcher Bedeutung.

Die Notwendigkeit einer weiteren Untersuchung über das Verhältnis des Silbers zu Sauerstoff liegt klar zutage und die vorliegende Mitteilung berichtet von einer ausgedehnten Untersuchung, die sich über 2 Jahre erstreckte und die ganz neue Ergebnisse zutage gefördert hat, die scheinbar von größerer Zuverlässigkeit sind, als irgendwelche anderen, die man vorher erhalten hatte.

Der erste Schritt bestand darin, daß man alle Substanzen, bei denen man möglicherweise hoffen konnte, weitere Aufklärung über dieses sehr wichtige Verhältnis zu erhalten, mit größter Sorgfalt durchmusterte, um festzustellen, ob man nicht einen besseren Ausgangspunkt finden könnte. Nach den vorausgegangenen Bemerkungen hängt offenbar die Auswahl des Stoffes für diesen Zweck von mehr als einer Erwägung ab. In erster Linie ist es wichtig, daß die tatsächlichen Gewichte der zwei Elemente, die zueinander in Beziehung gesetzt werden, nicht zu sehr voneinander abweichen, so daß der bei einem gemachte Fehler sich bei der Berechnung des anderen nicht zu sehr vergrößert; da nun das Atomgewicht des Sauerstoffs viel geringer ist als das des Silbers, so muß daher, wenn möglich, der Vergleich zwischen mehreren Sauerstoffatomen mit einem Atom Silber stattfinden. Aus diesem Grunde wurden die sauerstoffreichsten Salze zuerst untersucht. Es ist überdies notwendig, Salz von solcher Beschaffenheit zu wählen, daß die beiden Verhältnisse $\frac{MXO_y}{MX}$ und $\frac{MX}{Ag}$ jedes für sich genau bestimmt werden können. Im Hinblick auf diese Erfordernisse schienen die Perchlorate ein besonders günstiger Ausgangspunkt zu sein. Es ist in der Tat verwunderlich, daß alle früheren Forscher als Material ihrer Arbeit die Chlorate den Perchloraten vorgezogen haben, die stabiler sind, mehr Sauerstoff enthalten und auch leichter rein gewonnen werden können.

Die Wahl unter den Perchloraten wurde bestimmt durch die anderen Erwägungen, die immer einen wichtigen Faktor bei einer Wahl dieser Art bilden müssen, nämlich die Natur der zu wägenden

Substanzen. Um genaue Resultate erhalten zu können, müssen offenbar alle Substanzen, deren genaue Gewichte in Betracht kommen, vollständig gereinigt und sorgfältig getrocknet werden können, und die großen Schwierigkeiten hierbei werden im starken Maße durch die besondere Natur der Substanzen bedingt. Damit ein Stoff in reinem Zustande hergestellt werden kann, muß er leicht krystallisierbar sein, so daß er von den gewöhnlich vorhandenen Verunreinigungen befreit werden kann. Um ihn zu trocknen, muß er ohne Zersetzung schmelzbar sein. Perbromate existieren nicht und Perjodate sind zu unbeständig; unter den Perchloraten scheint die einzige Substanz, die diesen Erfordernissen entspricht, das Lithiumperchlorat zu sein, das bei 236° schmilzt und bei 300° keinen Sauerstoff verliert. Glücklicherweise ist dieser Stoff auch in anderen Beziehungen für den Zweck sehr geeignet. Die etwa vorhandenen Zersetzungsprodukte können leicht bestimmt werden, es krystallisiert gut und besitzt einen großen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit; deswegen kann es leicht in reinem Zustande hergestellt werden. Es ist nicht zerfließlich und in einigermaßen trockener Luft auch nicht hygroskopisch. Es kann aus dem Chlorid einfach hergestellt werden durch Eindampfen mit einem geringen Überschuß Überchlorsäure, wobei die weniger flüchtige Überchlorsäure leicht die flüchtigere Chlorwasserstoffsäure austreibt. Schließlich enthält es über 60% abgebbaren Sauerstoff, also wahrscheinlich mehr von diesem, als irgend eine andere bekannte Verbindung, wasserfreies Wasserstoffperoxyd nicht ausgeschlossen. 10 ccm des Salzes, die ungefähr 24 g wiegen, enthalten soviel Sauerstoff, daß dieser unter normalen Bedingungen nahezu 10 l ausfüllt, und all dieser Sauerstoff wird abgegeben, wenn das Salz in Chlorid übergeführt wird. Lithium hat das geringste Atomgewicht von allen Metallen, und Chlor das geringste Atomgewicht von allen Halogenen, die Sauerstoffsalze bilden; deswegen ist leicht zu sehen, wie dieses günstige Verhältnis zustande kommt. Ein derartiger Stoff gibt ein viel besseres Mittel, ein Gas zu wägen, als irgend ein Versuch, es in unverbundenem Zustande zur Wägung zu bringen, bieten kann. Wenn man an die umfangreichen Apparate denkt, die zur Gaswägung notwendig sind, an die hiermit verknüpften Fehler, sowie an die unvermeidlich geringen Gasgewichte, so erkennt man leicht die Überlegenheit eines Verfahrens, bei dem ein festes Salz, das das Gas in außerordentlich kondensierter Form enthält, zur Verwendung kommt. Die Wägung des in Palladium absorbierten

Wasserstoffs, ein Verfahren, das bei der neuen Untersuchung über die Synthese des Wassers verwendet wurde, illustriert diesen Punkt. Im vorliegenden Falle können wir das Lithiumchlorid als ein außerordentlich wirksames Absorptionsmittel für Sauerstoff betrachten.

Lithiumperchlorat wurde jedoch endlich erst ausgewählt nach einer sorgfältigen Untersuchung der anderen Perchlorate, die sicherstellen sollte, daß keins von ihnen andere Vorteile böte, die die des ersteren aufwögen.

Die Aufmerksamkeit wurde zuerst auf Silberperchlorat gerichtet, das leicht durch Verdampfen einer Nitratlösung mit überschüssiger Perchlorsäure und Austreiben der freien Säure in der Hitze hergestellt werden kann. Das Salz ist außerordentlich zerfließlich, und nur schwierig ohne geringe Zersetzung zu trocknen. Sein Schmelzpunkt liegt so hoch (486°), daß es nicht vollständig geschmolzen werden kann, ohne daß heftige Zersetzung beginnt, und aus demselben Grunde würde eine genaue Bestimmung des in dem bei niedriger Temperatur getrockneten Salz zurückbleibenden Wassers schwierig, wenn nicht unmöglich sein. Silberperchlorat wurde deswegen aufgegeben, obwohl es einen großen Vorteil bietet: es wird leicht in Chlorid verwandelt in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas, selbst bei gewöhnlichen Temperaturen, so daß dies Verfahren keine Übertragung von Material bedingen würde. Die Reaktion ist keine Reduktion, da wasserfreie Perchlorsäure gebildet wird.

Die Alkaliperchlorate kamen demnächst zur Untersuchung. Kaliumperchlorat kann nicht ohne schnelle Zersetzung geschmolzen werden. Natriumperchlorat hat einen niedrigeren Schmelzpunkt (482°), aber es zersetzt sich langsam bei dieser Temperatur und kann deswegen nicht mit Genauigkeit gewogen werden. Alles wies deswegen auf das Lithiumperchlorat, dessen Vorzüge bereits besprochen sind.

Das Verhältnis von Silber zu Sauerstoff kann aus diesem Salz jedoch nur bestimmt werden, wenn das Verhältnis Lithiumchlorid : Silber bekannt ist. Es ist nämlich, wenn man die Beziehungen analog wie bei den Chloraten schreibt:

$$\frac{4\text{O}}{\text{LiCl}} \cdot \frac{\text{LiCl}}{\text{Ag}} = \frac{4\text{O}}{\text{Ag}}.$$

Unsere Kenntnis von diesem zweiten Verhältnis LiCl : Ag beruht auf der zweifelhaften Untersuchung von STAS und diese war

im besten Falle mit den bekannten Fehlern behaftet, die in seine Untersuchungen über Kalium- und Natriumchlorid hineingekommen sind. Deswegen war es ein wesentlicher Schritt für die neue Arbeit, dieses Verhältnis festzustellen und bei dieser Gelegenheit auch das wahre Atomgewicht von Lithium. Selbst wenn Stas' Wert für Lithium jedoch genau gewesen wäre, anstatt, wie wir gefunden haben, fast einen Fehler von 1% zu zeigen, wäre noch genügend Grund für diese Neubestimmung mit demselben Material, das wir bei der Perchloratuntersuchung benutzt haben, vorhanden gewesen. Wird dieselbe Probe Lithiumchlorid bei der Bestimmung beider Verhältnisse benutzt, so ist offenbar der für das Sauerstoff-Silberverhältnis erhaltene Wert unabhängig von irgend einem anderen Atomgewicht und das Gewicht des Alkalichlorids wird ausgeschaltet. Es kommt nicht darauf an, ob dies Chlorid frei von anderen Alkalimetallen ist, oder ob es diese enthält. Die Anwendung eines unreinen Lithiumsalzes würde natürlich eine Verschwendung von Zeit sein, denn aus einem solchen Stoff könnte das Atomgewicht von Lithium nicht gleichzeitig gefunden werden.

Die Methoden zur Bestimmung dieser beiden Verhältnisse $\text{LiCl}:\text{Ag}$ und $4\text{O}:\text{LiCl}$ sind so sehr verschieden, daß sie getrennt behandelt werden sollen. Während die Bestimmung des Verhältnisses von Silber zu einem Chlorid so häufig in diesem Laboratorium ausgeführt ist, daß sie keine Schwierigkeiten bietet, konnte die Bestimmung der in einem Perchlorat vorhandenen Menge Sauerstoff erst nach einer langen sorgfältigen Untersuchung ausgeführt werden. Der erstere von diesen beiden Prozessen geht natürlich dem letzteren voran. Dementsprechend wird die Bestimmung des Äquivalentes von Lithiumchlorid, bezogen auf Silber und auf Silberchlorid hier zuerst besprochen werden. Der zweite Abschnitt dieser Mitteilung enthält die Darstellung der Perchlorate und die Bestimmung des darin enthaltenen Sauerstoffs.

Wir nehmen mit Vergnügen die Gelegenheit wahr, der Carnegie Institution of Washington für freigebige Geldunterstützungen im Laufe dieser Untersuchungen unseren Dank auszusprechen.

Geschichte der Bestimmungen des Atomgewichtes von Lithium.

Ein Blick auf die folgende Tabelle, die die bisher erhaltenen Resultate enthält, zeigt sehr erhebliche Abweichungen.

Alle diese Bestimmungen mit einer Ausnahme sind vor mehr als 40 Jahren gemacht worden, und die neueste, die auch schon

Name	Jahr		Atomgewicht ¹	
			Ag = 107.93	Ag = 107.88
1. ARFVEDSON	1817	LiCl : AgCl	10.1	—
2. VAUQUELIN	1818	Li ₂ SO ₄ : BaSO ₄	9.3	—
3. GMELIN	1819	Analyse des Li ₂ CO ₃	9.6	—
		Analyse des Li ₂ SO ₄	10.7	—
		GMELIN nimmt an	7.65	—
4. KRALOVANSKY	1827	Li ₂ SO ₄ : BaSO ₄	10.1	—
5. HERMANN	1829	Li ₂ CO ₃ : CO ₂	6.1	—
		Li ₂ SO ₄ : BaSO ₄	6.1	—
6. BERZELIUS	1829	Li ₂ SO ₄ : BaSO ₄	6.69	—
7. HAGEN	1839	Li ₂ SO ₄ : BaSO ₄	6.6	—
8. MALLET	1856	LiCl : AgCl	6.96	6.96 *
		LiCl : Ag	6.92	6.92 *
9. TROOST	1857	Li ₂ CO ₃ vorläufiger Wert	6.5	—
10. MALLET	1859	Li ₂ SO ₄ : BaCl ₂	7.01	—
11. DIEHL	1862	Li ₂ SO ₄ : BaSO ₄	7.04	—
		Li ₂ CO ₃ : CO ₂	7.03	7.03 *
12. TROOST	1862	Li ₂ CO ₃ : CO ₂	7.00	7.00 *
		LiCl : AgCl	6.96	6.96
		Li ₂ CO ₃ : Li ₂ SO ₄ , ein Versuch	7.13	—
13. STAS	1865	LiCl : Ag	7.006	7.003 *
		STAS selbst berechnet	7.022	—
		LiCl : LiNO ₃	6.92	6.96
14. DITTMAR	1889	Li ₂ CO ₃ : CO ₂	6.89	6.89

20 Jahre zurückliegt, erfolgte unter Benutzung einer zweifelhaften Methode. Es ist demnach klar, daß eine Neubestimmung des Atomgewichtes wünschenswert war, selbst wenn sie nicht wesentlich für die genaue Ermittlung der Werte von Silber und Sauerstoff mit Hilfe von Lithiumperchlorat wäre. Lithium allein unter den fünf Alkalimetallen ist in den letzten Jahren nicht hinreichend beachtet worden in dieser Beziehung.

Von den 23 Werten für das Atomgewicht des Lithiums verdienen nur die in der letzten Spalte auf Ag = 107.88 bezogenen

¹ Diese Tabelle ist aus BRAUNERS bewundernswertem Kapitel über diesen Gegenstand in ABEGGS „Handbuch d. anorg. Chemie“, II, 1, S. 106 entnommen. Die Nachweise auf die Originalarbeiten sind folgende: 1) *Schweigg. Journ.* 22 (1817), 93. — 2) *Ann. chim. phys.* 7 (1818), 284. — 3) *Gelb. Ann.* 72 (1822), 399. — 4) *Schweigg. Journ.* 54 (1827), 231. — 5) *Pogg. Ann.* 15 (1829), 480. — 6) *Pogg. Ann.* 17 (1829), 379. — 7) *Pogg. Ann.* 48 (1839), 361. — 8) *Sill. Am. Journ. Sci.* [2] 22 (1856), 349. — 9) *Ann. chim. phys.* [3] 51 (1857), 111. — 10) *Sill. Am. Journ. Sci.* [2] 28 (1859), 349. — 11) *Lieb. Ann.* 121 (1862), 93. — 12) *Compt. rend.* 54 (1862), 366. — STAS, *Oeuvres Complètes* 1, 710 und 717. — 14) *Proc. Roy. Soc. Edinburgh* 35 II, 429.

eine ernsthafte Betrachtung. Einige Worte, die die Vorzüge und Mängel dieser Bestimmungen in chronologischer Reihenfolge würdigen, werden nicht unangebracht sein.

MALLET reinigte 1856 sein Lithiumchlorid durch Auflösung in Alkohol und Äther, aber STAS¹ hat gezeigt, daß nach diesem Verfahren das Salz nicht von den Chloriden der anderen Alkalimetalle getrennt werden kann. Er schmolz und wog es in einem bedeckten Platintiegel, wobei ein alkalisches Produkt entstanden sein muß, trotz der Tatsache, daß Ammoniumchlorid zugesetzt war. Überdies verhindert die hygroskopische Natur des Chlorids eine genaue Wägung, wenn nicht größere Fürsorge zum Ausschluss der gewöhnlichen Feuchtigkeit getroffen wird. Bei zwei Versuchen wurde das Silberchlorid gewogen und bei einem wurde die Lösung gegen ein bekanntes Gewicht von Silber nach dem Verfahren von PELOUZE titriert. Dies letztere Verfahren in seiner alten Form gibt zu niedrige Resultate. Die verschiedenen Fehler scheinen sich gegenseitig aufgehoben zu haben, denn der Mittelwert 6.94 ist fast genau richtig. Dies glückliche Resultat konnte jedoch kaum vorausgesehen werden.

DIEHL reinigte sein Lithium durch wiederholte Fällung mit Ammoniumcarbonat, wobei 30 Fällungen erforderlich waren, um es von Natrium zu befreien. Das Lithiumcarbonat löste er dann in Schwefelsäure und behandelte die Lösung mit Bariumhydroxyd; das so erhaltene Lithiumhydroxyd verwandelte er in Carbonat. Dies wurde bei 130° getrocknet und in einem Bunsenapparat mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei das Kohlendioxyd aus dem Gewichtsverlust des Apparates ermittelt wurde. Vier Versuche, die zur Durchführung kamen, ergaben einen Mittelwert von 7.03, doch waren keine Vakuumkorrekturen angebracht und beim Wägen auch kein Gegengewicht benutzt worden. Die möglichen Unsicherheiten sind so groß, daß niemand heute das Resultat ohne Zweifel annehmen würde.

TROOST reinigte Lithiumcarbonat durch wiederholte Auflösung in kaltem, mit Kohlensäure gesättigtem Wasser und Fällung durch Kochen der Lösung. Bei zwei Versuchen wurde es, gemischt mit gepulvertem, ausgeglühtem Quarz bei 100° getrocknet, und das Kohlendioxyd durch den Gewichtsverlust beim Erhitzen bestimmt. Bei einem Versuch wurde es in Sulfat verwandelt. Bei zwei Ver-

¹ Oeuvres Complètes I, 691.

suchen wurde Lithiumchlorid in Chlorwasserstoffgas entwässert, das später durch trockene Luft verdrängt wurde. Das Chlor bestimmte er als Silberchlorid und als Mittelwert, für das Atomgewicht erhielt er 6.96. Dies Ergebnis besitzt Vorzüge und Fehler von MALLET'S Untersuchung.

DITTMAR reinigte Lithiumcarbonat nach der Methode von TROOST, erhielt aber kein reines Präparat. Er schmolz es in einem Strom trockener Kohlensäure, wobei der Druck von 1—2 Atm. wechselte. Hierdurch vermied er die Bildung von Oxyd. Das Carbonat wurde durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und das entwickelte Gas durch Kaliumhydroxyd absorbiert und dann gewogen. Die Untersuchung war geistreich aber sehr roh; das Mittel von 10 Werten, die um mehr als $\frac{1}{2}\%$ voneinander abwichen, war 6.89.

STAS' Untersuchung war sorgfältiger als eine der oben angeführten, obwohl das Endresultat in Wirklichkeit nicht so genau war. Er reinigte das Lithiumsalz nach den Methoden von DIEHL und TROOST. Nach der Entfernung der meisten anderen Metalle durch Auflösung des Chlorids in Alkohol und Äther wurde das Lithium siebenmal mit Ammoniumcarbonat gefällt, bevor es sich als frei von Natrium erwies. Das Lithium in den Mutterlaugen wurde als Carbonat gefällt, und dies reinigte man durch Umwandlung in lösliches Bicarbonat und Ausfällung der Lösung durch Kochen, eine sehr mühevollen Operation, die mehrere Tage erforderte. Zwei solche Behandlungen gaben ein natriumfreies Produkt. Beide Methoden waren außerordentlich verschwenderisch, da 1200 g von ziemlich reinem Carbonat nur 145 g des reinsten Salzes lieferten. Dies wurde in Chlorid verwandelt durch Erhitzen in einem Platinschiffchen auf 175° in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoff. Das Chlorid wurde dann 20 Minuten lang im Schmelzen erhalten und schließlich im Stickstoffstrom abgekühlt, worauf es im Vakuum zur Wägung kam. Das feste Salz wurde endlich in eine Lösung, die die theoretische Menge Silber gelöst in Salpetersäure enthielt, hineingeworfen und die Titration genau, wie in der Untersuchung über Natriumchlorid, ausgeführt. Die Fehler, die diesem Verfahren anhaften, sind von RICHARDS und WELLS¹ auseinandergesetzt worden. Verunreinigung des Silbers und Okklusion von Silbernitrat in Silberchlorid führten zu einer Erniedrigung des Atomgewichtes; die Verunreinigung im Lithiumchlorid und der Fehler der Methode

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 459.

bei der Bestimmung des Endpunktes führten zu einer Erhöhung. Stas selbst berechnete als mittleres Atomgewicht des Lithiums aus drei Versuchen 7.022. Wenn man die modernen Werte für Silber und Chlor benutzt, so erhält man 7.003.

Er bestimmte auch das Verhältnis $\text{LiNO}_3 : \text{LiCl}$ durch Auflösen des Chlorids in Wasser in einem großen Kolben, Verdampfen des Inhaltes mit überschüssiger Salpetersäure und Schmelzen des Nitrats. Unter Anwendung moderner Werte für Stickstoff und Chlor ergibt sich das Atomgewicht von Lithium aus dem Mittel von drei Versuchen zu 6.961, ein Wert der viel richtiger ist als der andere.

Stas fand immer, daß sein Lithiumchlorid gegen Lackmus alkalisch war, selbst wenn er es in Chlorwasserstoff erhitzt hatte, bis sich die Hälfte des Salzes verflüchtigt hatte. Es ist schwierig, diese Tatsache zu erklären, aber sie gibt einen Anhalt zur Erklärung des ungewöhnlich hohen Wertes für das Atomgewicht, das er erhielt. Sein Lithiumchlorid verflüchtigte sich im Chlorwasserstoffstrom ohne Rückstand zu hinterlassen. Dies schließt aber nicht aus, daß andere Verunreinigungen an Alkalichloriden vorhanden waren. Bei einer späteren Untersuchung über Lithium¹ erhielt er mit den früher angewandten Mitteln kein Lithiumcarbonat, das bei sehr sorgfältiger spektroskopischer Prüfung nicht die Natriumlinie zeigte. Es war erforderlich, $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ des Carbonats in der Wasserstoff-Sauerstoffflamme zu verflüchtigen, um einen von Natrium absolut freien Rückstand von Oxyd zu erhalten. Aus diesem Oxyd konnte er kein reines Lithiumchlorid bereiten, und er bemerkte, daß er es für unmöglich hielt, dies Salz absolut frei von Natrium zu gewinnen, wenn man nicht jede Spur von Staub ausschließen könnte. Offenbar erfordert die Reinigung von Lithiumsalzen noch weitere Aufmerksamkeit. Bis zur Gegenwart hat man immer die Untersuchung von Stas für die genaueste über dies Element gehalten. Da die Fehler in seinen Arbeiten über die Chloride von Kalium, Natrium und Lithium ähnlich sind und seine Werte für die ersten beiden zu hoch waren, so ist natürlich dasselbe auch für das Lithium zu erwarten. Der Fehler war durchaus merklich beim Kalium, ausgesprochener beim Natrium und wie gezeigt werden wird, am größten beim Lithium.

Bei der Betrachtung der so verschiedenartigen Ergebnisse schien es klar, daß der Grund für die Unverträglichkeit der für Lithium

¹ Oeuvres Complètes III, 324.

erhaltenen Werte nicht nur in den Analysenmethoden, sondern auch in den Verunreinigungen des Materiales zu suchen wäre. Dem entsprechend bestand der erste Schritt dieser Untersuchung in einem sorgfältigen Studium der verschiedenen gangbaren Verfahren zur Reinigung von Lithiumsalzen. Das Nächste war offenbar die Anwendung der in diesem Laboratorium beim Natrium und Kalium so sorgfältig ausgearbeiteten Methoden auf das reinste Lithiummaterial. Einige Einzelheiten dieser Methode wurden verbessert und diese Verbesserungen werden an geeigneter Stelle beschrieben werden.

Wage und Gewichte.

Die ausgezeichnete und empfindliche Troemnerwage, die für viele ähnliche Untersuchungen gedient hat, wurde auch für diese Arbeit benutzt. Aufeinanderfolgende Wägungen desselben Gegenstandes unterschieden sich selten um mehr als 0.02 mg.

Die goldplattierten Messinggewichte von REITER und SARTORIUS wurden von Zeit zu Zeit nach der gewöhnlich in Harvard benutzten Methode geeicht.¹ Alle Wägungen erfolgten durch Substitution, wobei man ein dem zu wägenden Objekt ähnliches Gegengewicht benutzte, so daß die erforderlichen Gewichte niemals groß waren, und der Einfluß von Änderungen der atmosphärischen Verhältnisse vernachlässigt werden konnten.

Folgende Vakuumkorrekturen wurden angewandt; die Dichte der Gewichte war 8.3.

	Dichte:	Vak.-Korr f. 1 g:
Silber	10.49	— 0.000030
Silberchlorid . . .	5.56	+ 0.0000732
Lithiumchlorid ² . .	2.068	+ 0.000436
Lithiumperchlorat .	2.428	+ 0.000350

Die Darstellung der Materialien.

Alle festen, flüssigen und gasförmigen Materialien, die bei dieser Untersuchung zur Verwendung kamen, waren mit der größten Sorgfalt gereinigt. Die gefährlichsten Quellen von Verunreinigungen bei Arbeiten dieser Art sind Staub und die verschiedenen Gase, die bisweilen in der Luft des Laboratoriums enthalten sind, und die wirksamsten Reinigungsverfahren können nur dann ein reines Produkt liefern,* wenn diese Tatsache aufs sorgfältigste beachtet wird.

¹ RICHARDS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 22 (1900), 144.

² BAXTER, *Am. Chem. Journ.* 31 (1904), 558.

Die Gegenwart von Staub, der immer Natrium enthält, war besonders bei der Bereitung von reinem Lithiumsalz merklich, wo Natrium das am schwierigsten zu entfernende Element ist. Es wurde gefunden, daß ein natriumfreies Lithiumsalz nach dem Umkrystallisieren immer Spuren dieser Verunreinigung aufgenommen hat. Die Luft des Raumes wurde deswegen so rein wie möglich gehalten, und alle Verdampfung und Handhabung von Lösungen und Salzen bei der letzten Arbeit wurde in einem großen Glasgehäuse ausgeführt. Gefäße mit reinem Material wurden immer bedeckt gehalten und standen unter Glocken, wenn sie nicht in Benutzung waren. In allen anderen Fällen wurde eine große saubere Glasplatte über dem Apparat aufgehängt, um ihn vor Staubpartikeln zu schützen, die von oben darauf fallen konnten. Alles Erhitzen fand auf elektrischem Wege statt, um die gefährlichen Wirkungen der Verbrennungsprodukte zu vermeiden.

Da die meisten Erhitzungsapparate im Verlauf der Arbeit in diesem Laboratorium konstruiert worden sind, so mag eine kurze Beschreibung hier am rechten Platze sein.

Das Widerstandsmaterial war „Nichrom“, eine Legierung von Nickel, Eisen und Chrom, die einer Temperatur von 1000° ziemlich gut widersteht. Sie kam gewöhnlich in Form eines Bandes von 1.5 bis 3 mm Breite zur Anwendung. Ein kleiner elektrischer Ofen oder eine Heizplatte zur Ausführung von Verdampfungen wurde hergestellt durch Aufwinden des Widerstandsbandes auf eine Quarzplatte, die dann mit einer anderen dünnen Platte desselben Materials bedeckt wurde, worauf man die ganze Vorrichtung in geeigneter Weise montierte und mit Asbest isolierte. Eine andere Form, die besonders für das Erhitzen von Flaschen und Schalen geeignet war, wurde hergestellt durch Aufwickeln von Schichten feuchter Asbestpappe und des Widerstandsbandes in konzentrischer Lage, bis die gewünschte Größe erreicht war; die Rolle wurde dann noch im feuchten Zustande gegen das zu erhitzende Gefäß gepreßt und so geformt, daß sie darauf paßte. Nach dem Trocknen erhielt die Asbestmasse mit dem eingebetteten Draht ihre Form und wurde dann auf Asbestpappe montiert. Ein Trockenofen wurde hergestellt durch Aufwickeln des Widerstandsbandes auf ein Becherglas von 3 l Inhalt und Umhüllen des letzteren mit schwerem Asbest. Durch Aufschneiden der Umhüllung an einer Stelle wurde ein Fenster hergestellt, durch das man das Innere beobachten konnte. Die Temperatur von 400° war leicht zu erreichen. Ein Porzellanrohr zum

Schmelzen von Silber wurde mit dem Widerstandsbande umwickelt und dann mit dickem Asbest isoliert. Wenn man wünschte, ein Glasrohr zu erhitzen und gleichzeitig das Innere zu beobachten, liefs man den Widerstandsdraht blank und hielt gleichzeitig die Windungen soweit voneinander entfernt, dafs die Durchsichtigkeit nicht merklich beeinflusst wurde. Der Wert der elektrischen Heizung sowohl in bezug auf Sauberkeit wie auch auf grofsen Anwendungsbereich trat bei dieser Untersuchung aufs deutlichste hervor.

Die Gefäfsse zur Reinigung von Materialien bestanden gewöhnlich aus Quarz oder Platin; wo Glas unvermeidlich war, kam die beste Jenaer Sorte zur Anwendung.

Wasser. Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde zweimal destilliert, einmal aus alkalischer Permanganatlösung und einmal ohne Zusatz unter Anwendung von reinen Zinnkühlern ohne Gummi oder Korkverbindungen.¹ In besonderen Fällen wurde das Wasser vollständig in Platin kondensiert und aufgefangen. Staub wurde sorgfältig ausgeschlossen durch Hindurchstecken des Kühlrohrendes durch ein Loch in der Kugel einer kleinen Flasche, die auf der Mündung des grofsen Jenaer Kolbens lag, in dem das Wasser gesammelt und aufbewahrt wurde. Wasser wurde immer eben vor der Benutzung destilliert.

Salpetersäure. Sorgfältig geprüfte reine Salpetersäure des Handels wurde mit einem Platinkühler frisch destilliert. Wenn eine vollkommen chlorfreie Säure erforderlich war, so beseitigte man den ersten Teil und destillierte die Säure so lange, bis sie bei der Prüfung in dem Nephelometer keine Spur dieses Elementes mehr zeigte.

Chlorwasserstoffsäure. Die reine Säure des Handels wurde mit etwas reinem Kaliumpermanganat gekocht und dann wiederholt unter Anwendung eines Quarzkühlers destilliert.

Ammoniumfluorid. BAKERS beste Fluorwasserstoffsäure, die bereits sehr rein war, wurde einmal aus einer Platinretorte destilliert und neutralisiert, indem man durch ein Platinrohr reines Ammoniak aus einer konzentrierten Lösung dieses Gases hineindestillierte.

Ammoniumcarbonat. Das reinste Salz des Handels wurde in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und in einer Platinretorte destilliert. Irgend welche Spuren von Verunreinigungen in dem Produkt

¹ RICHARDS, *Proc. Amer. Acad.* 30 (1894), 380; *Chem.-Ztg.* 1907, Nr. 73, S. 899.

müssen flüchtig gewesen sein und konnten keinen schädlichen Einfluß in diesem Falle ausüben.

Hydrazinhydrat. Diese Substanz wurde hergestellt durch Destillation eines Gemisches von Hydrazinsulfat und Kaliumhydroxyd in Lösung bis zur Trockne, wobei das Doppelte der theoretischen Menge von der letzten Substanz zur Anwendung kam. Die entstehende Lösung wurde wieder abdestilliert von dem geringen Alkalirückstand, der mitgerissen worden war. Der zuerst übergehende verdünnte Teil wurde zur Konzentration noch einmal destilliert, wobei die ersten Fraktionen, die fast nur Wasser enthielten, verworfen wurden. Die Substanz wurde aufgefangen und aufbewahrt nur in Platin. Ebenso das Ammoniak und Ammoniumfluorid.

Perchlorsäure. Diese wurde hergestellt nach einer Abänderung des Verfahrens von KREIDER.¹ Da Natriumperchlorat jetzt in großen Mengen zu haben ist, so ist die Herstellung der beständigen wasserhaltigen Säure eine verhältnismäßig leichte Operation, die durchaus nicht die Gefahr und Schwierigkeiten bietet, die bei der Herstellung der instabilen wasserfreien Verbindung auftreten.

Eine gesättigte Lösung von Natriumperchlorat wurde eingetragen in ein $2\frac{1}{2}$ mal so großes Volumen konzentrierter Chlorwasserstoffsäure ($D = 1.20$). Nach sorgfältigem Umrühren liefs man das Natriumchlorid absitzen, hebte die klare Flüssigkeit ab, trocknete das Natriumchlorid in einem Trichter durch Saugen und wusch mit etwas Säure nach. Die Lösung, die Chlorwasserstoff- und Perchlorsäure sowie wenig Natriumsalz enthielt, wurde eingedampft, bis dicke weisse Dämpfe von Perchlorsäure zu erscheinen begannen. Die Flüssigkeit war dann vollständig frei von Chlorwasserstoffsäure. Bei diesem Punkt entspricht die Konzentration der Perchlorsäure ungefähr der Formel des Dihydrates, sie enthält etwa 70%. Wenn man sie unter gewöhnlichem Druck destilliert, wo sie bei 203° übergeht, tritt beträchtliche Zersetzung ein, wobei man etwa 10% verliert. Die rohe Säure wurde deswegen gewöhnlich unter 150—200 mm Druck destilliert, wobei fast keine Zersetzung eintrat, während für die letzte Destillation ein Druck von 15—20 mm eingehalten wurde. Zuerst wurde die Säure in einem Platinkühler kondensiert, der im rechten Winkel gebogen und dessen oberes Ende etwas konisch war, so dafs er in den eingezogenen Hals eines 2 Literkolbens von Re-

¹ *Z. anorg. Chem.* **9** (1895), 343; *Am. J. Sci.* [3] **49**, 443. — KREIDER u. BRECKENBRIDGE, *Z. anorg. Chem.* **13** (1896), 161; *Am. J. Sci.* [4] **2**, 263.

sistenzglas pafste. Die Einschnürung war sorgfältig geschliffen, bis das Platin hineinpaßte. Es fand sich, daß diese Verbindung sehr wirksam das Vakuum aushielt, wenn Kolben und Kühler fest aufeinandergepreßt wurden. Das andere Ende des Kühlers ging durch einen Gummistopfen in der Öffnung einer Glocke, die die Platinschale zur Aufnahme des Destillates enthielt. Während das überschüssige Wasser abdestillierte, zeigte die Säure ziemlich heftiges Stofsen. Wenn aber die Konzentration der Säure der konstant siedenden Mischung entsprach, so destillierte diese schnell und leicht ohne ein Zeichen von Sieden. Die Ausbeute ist fast die theoretische.

Selbst wenn man unter einem Druck von 15 mm destilliert, hat die Säure einen schwachen Geruch, der an den der Chloroxyde erinnert. Es schien deswegen möglich, daß die heiße Flüssigkeit etwas den Platinkühler angriff, obwohl kein Beweis für einen solchen

Fig. 1.

Einfluß gefunden werden konnte. Deswegen entschieden wir uns, die reinste Säure in einem Quarzkühler zu kondensieren und in Quarzgefäßen aufzubewahren. An dem Quarzkühler war der Destillationskolben von einem halben Liter angebracht, in dessen Hals ein Tropftrichter eingeschmolzen war, der am Boden des Kolbens in einer Capillare endigte. In dieser Weise konnte während der Destillation kontinuierlich Säure eingezogen werden. Die Verbindung zwischen dem Kolben und dem Kühler verursachte viele Mühe. Zuerst wurde ein sorgfältig hergestellter Schliff benutzt, dessen innerer Teil aus Quarz bestand. Aber es fand sich, daß eine derartige Verbindung, weil der Ausdehnungskoeffizient des Glases viel größer ist, als der von Quarz, ausnahmslos zerspringt, selbst wenn er nur einem Temperaturwechsel von 75° ausgesetzt ist. Ist der äußere Teil Glas, so zerspringt der Schliff beim Kühlen, ist der äußere Teil Quarz, so zerspringt er beim Erhitzen. Die einzig mögliche Verbindung zwischen diesen beiden Materialien, die Ausdehnung und Zusammenziehung gestattet, besteht aus zwei ebenen aufeinander geschliffenen Flächen, wie in Fig. 1 gezeichnet ist.

Eine derartige Verbindung ist leicht herzustellen, indem man am Ende eines jeden Rohres einen Kragen herstellt, diesen voll-

kommen eben schleift und schliesslich mit Öl und Rot poliert. Die beiden Flächen werden durch ein Gummiband oder eine Feder dicht zusammengehalten. Eine derartige Verbindung hielt ohne irgend ein Dichtungsmittel sehr wirksam das Vakuum aus und wurde von Temperaturänderungen gar nicht beeinflusst. Die Verbindung wurde so angeordnet, daß alle kondensierte Flüssigkeit, die das Glas berührt hatte, in das Destillationsgefäß zurücklief.

Nach wenigstens drei vorläufigen Destillationen wurde die Säure schliesslich durch einen Quarkühler direkt in einen Quarkolben destilliert, so daß jede Möglichkeit, hierbei Verunreinigungen einzuführen, ausgeschlossen war.

Die Frage nach der Reinheit der so erhaltenen Säure wurde sorgfältig untersucht. Alle möglichen Verunreinigungen müssen bereits im Natriumperchlorat und der Chlorwasserstoffsäure gewesen sein, und die einzigen Säuren, die nach Konzentration der rohen Säure zurückbleiben können, sind Schwefelsäure und Phosphorsäure; die anderen werden entweder zerstört oder verflüchtigt.

Um festzustellen, mit welchem Erfolge Schwefelsäure von Perchlorsäure getrennt werden kann, wurde ein Gemisch der letzteren mit 2% Schwefelsäure fraktioniert destilliert. Nach drei Destillationen, bei denen nur 10% beseitigt wurden, erwiesen sich 90% des letzten Destillates als vollkommen frei von Schwefelsäure, und weitere 9% enthielten so wenig, daß der Verdampfungsrückstand von allem bis auf 1 ccm nur eine kaum sichtbare Opaleszenz bei Zusatz von Bariumchlorid zeigte. Phosphorsäure ist noch leichter zu entfernen. Der Rückstand nach der Destillation der reinen Säure aus 8000 g Natriumperchlorat, der hauptsächlich aus Natriumsalzen bestand, enthielt etwas Sulfat und eine Spur Phosphat. Aber die letzten 20 ccm der abdestillierten Säure zeigten keine Spur von Phosphorsäure.

Da die Säure niemals weniger als viermal destilliert war, wobei man immer einen kleinen Rückstand beseitigte, so war ihre Reinheit offenbar gar nicht in Zweifel zu ziehen. Wenn ein weiterer Beweis erforderlich wäre, so wurde er durch die Tatsache erbracht, daß der Rückstand von 5 ccm der nach dem Abdestillieren von 8500 g einer vorher zweimal destillierten Säure zurückblieb, und der praktisch alle Schwefelsäure, die in der ganzen Menge vorhanden war, enthalten mußte, davon nur eine ganz geringe Spur, nicht über 0.0001 g enthielt.

Silber. Die Herstellung von reinem Silber ist ausführlich von

RICHARD und WELLS¹ beschrieben worden und die Einzelheiten brauchen hier nicht wiederholt zu werden. Vier Proben wurden hergestellt.

Probe A. Reines Silbernitrat wurde fünfmal aus verdünnter Salpetersäure in Gefäßen aus Jenaer Glas umkrystallisiert. Die Krystalle trocknete man in der Zentrifuge in Platintrichtern. Das Silber wurde dann gefällt durch Ammoniumformiat aus frisch destilliertem Ammoniak und Ameisensäure, und nach sorgfältigem Waschen schmolz man es auf reinem Kalk in einem Strom von trockenem Wasserstoff, der durch Einwirkung von „Hydron“² auf Wasser hergestellt war. Das Schiffchen war mit Abteilungen versehen, so daß sich Stücke von geeigneter Gröfse bildeten. Diese wurden mit verdünnter Salpetersäure geätzt, gewaschen und im Vakuum bei 400° getrocknet.

Probe B wurde in ähnlicher Weise bereitet, doch war sie zweimal in Glas und viermal in Platin umkrystallisiert worden und die Reduktion mit Formiat erfolgte in einer Platinschale.

Probe C erhielt man durch Fällen der Mutterlaugen von A zweimal nacheinander mit Formiat und darauf folgendes Schmelzen auf reinem Kalk mit der Gebläselampe.

Probe D war hergestellt aus reinem Silbernitrat, das einmal umkrystallisiert, mit Formiat gefällt und auf Kalk in Wasserstoff geschmolzen war. Diese Probe sowie C wurde nur für das Silbernitrat verwendet, das bei der Fällung des zu wägenden Silberchlorids dienen sollte.

Versuche wurden ausgeführt, um festzustellen, ob die Platinschale, die zur Auflösung des Silbernitrats diente, durch die heifse Salpetersäure angegriffen wurde. Die Schale wurde vor und nach der Operation gewogen, es zeigte sich aber kein Verlust im Gewicht, wenn der Inhalt der Schale mit einem abgerundeten Glasstab gerührt wurde, bei Anwendung eines Platinspatels jedoch und bei sehr heftigem Rühren fand man einen Verlust von 0.24 mg, der ohne Zweifel durch Abreiben an den ziemlich scharfen Ecken entstanden war. Die Fällung des Silbers durch Formiat verursachte keine Gewichtsänderung der Schale.

Lithiumchlorid. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen in Lithiumsalzen, die auch gleichzeitig am schwierigsten entfernt werden,

¹ *Journ. Am. Chem. Soc.* 27 (1905), 472.

² Handelsname für eine Natrium-Bleilegierung.

sind die ihm am nächsten verwandten Elemente, die Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden. Bei dem Material, das als Ausgangsquelle für das Lithiumchlorid bei dieser Untersuchung diente, waren die einzigen Verunreinigungen, die in merklichen Mengen vorhanden waren, Eisen, Calcium, Kalium, Natrium und wahrscheinlich Magnesium. Allerdings wurde von dem letzteren niemals etwas gefunden, aber dies ist wahrscheinlich mehr darauf zurückzuführen, daß es sehr schwierig ist, kleine Mengen davon in Gegenwart von viel Lithium zu entdecken, als auf seine vollständige Abwesenheit. In KAHLBAUMS Lithiumchlorid, das einen Teil des ursprünglichen Materials bildete, konnte kein Calcium, Kalium oder Magnesium gefunden werden. Da das Eisen sehr leicht zu entfernen war, bestanden die Verunreinigungen, deren Abtrennung eine sorgfältige Untersuchung erforderte, aus Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium. Die relativen Einflüsse dieser Elemente auf das Atomgewicht des Lithiums ändern sich in der angegebenen Reihenfolge, so daß der des Kaliums am größten ist.

Zunächst wurde die Aufmerksamkeit auf die Methoden zur Entfernung von Kalium und Natrium gerichtet, die zusammengehen. Die von früheren Forschern benutzten Verfahren sind entweder dem Zwecke nicht angemessen oder außerordentlich verschwenderisch. Zur ersten Klasse gehören diejenigen, bei denen man Chlorid oder Nitrat in einem Gemisch von Alkohol und Äther auflöst. Dies ist wirksam bei der Entfernung des größeren Teiles von Natrium aus einem rohen Chlorid, besonders wenn die Lösung mit Chlorwasserstoffgas behandelt wurde, bis ein Teil des Lithiumchlorids gefällt ist; aber abgesehen hiervon hat das Verfahren keinen Wert. Fällung durch Ammoniumcarbonat ist wirksam, aber die Ausbeute ist sehr gering, da nur die Hälfte des Lithiums bei einer Operation gefällt werden kann wegen der lösenden Wirkung der Ammoniumsalze. Die Umwandlung des normalen Carbonats in Bicarbonat erfordert ein zu großes Volumen der Lösung und ist viel zu zeitraubend, wenn große Mengen zu reinigen sind.

Das gewöhnlichste Reinigungsverfahren, das Umkrystallisieren löslicher Salze, scheint man nicht beachtet zu haben, und es wurden deswegen verschiedene Salze im Hinblick auf ihre Eignung für diesen Zweck geprüft. Beim Lithiumchlorid nahm die Menge des Natriums bei wiederholtem Umkrystallisieren stetig ab, bis nur eine Spur zurückblieb, aber diese Spur war nur sehr schwer zu entfernen. Überdies ist die Löslichkeit des Salzes so groß, daß das Verfahren

sehr verschwenderisch arbeitet. Das Oxalat war für den angegebenen Zweck fast nutzlos. Umkrystallisieren des Formiats war ziemlich wirksam, noch wirksamer jedoch seine elektrolytische Oxydation zu Carbonat. Perchlorat und Nitrat gaben gute Ausbeute und die Entfernung des Natriums gelang schnell, besonders beim Nitrat. Es muß jedoch dafür Sorge getragen werden, dies letzte Salz unterhalb 29.6° , dem Umwandlungspunkt zwischen den Hydraten $\text{LiNO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ umzukrystallisieren. Oberhalb 61° krystallisiert wasserfreies Salz, und unter diesen Bedingungen ist die Trennung von Natrium gering. Das Perchlorat krystallisiert als $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Diese beiden Salze wurden deswegen, da sie die günstigsten Resultate ergaben, ausgewählt; aber selbst bei ihnen war es fast unmöglich, die letzten Spuren von Natrium zu entfernen. Es wurde offenbar, daß irgend eine Fällungsmethode notwendig war. Bei der Durchmusterung der unlöslichen Salze des Lithiums zeigte sich, daß die Löslichkeit des Fluorids nur 2.7 g im Liter beträgt, d. h. $\frac{1}{5}$ von der des Carbonats, und daß diese Löslichkeit nicht merklich beeinflusst wird von der Gegenwart von Ammoniumsalzen; Natriumfluorid ist 16mal löslicher und Kaliumfluorid 340mal löslicher. Offenbar muß demnach die Fällung des Lithiumfluorids durch Ammoniumfluorid ein außerordentlich wirksames Mittel zur Entfernung von Natrium sein, ohne merklichen Verlust an Lithium zu bedingen, und dies erwies sich denn auch als zutreffend. Man ließ Lösungen von Ammoniumfluorid und einem Lithiumsalz langsam in siedendes Wasser in einer Platinschale fließen, wobei man fortwährend rührte und dabei Sorge trug, daß von keinem der Salze ein größerer Überschuß vorhanden war. Daß sich unter diesen Bedingungen bildende Lithiumfluorid war grob krystallinisch und die Fällung war praktisch vollständig. Der Niederschlag wurde in Platintrichter übertragen und unter Anwendung der Zentrifuge mehrfach mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Derartige Waschungen haben sich als sehr wirksam erwiesen.¹ Wenn das ursprüngliche Material verhältnismäßig geringe Mengen Natrium enthielt, so erwies sich der Niederschlag bei sorgfältiger spektroskopischer Prüfung als vollkommen frei davon, und eine Wiederholung dieser Fällung reichte hin, um selbst bei sehr rohem Material diesen Zweck zu erreichen. Das reine Fluorid wurde dann durch Erhitzen in einer Platinretorte

¹ RICHARDS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 104.

mit der entsprechenden Säure entweder in Nitrat oder in Perchlorat verwandelt. — Das Destillat war bei Anwendung von Perchlorsäure reine Fluorwasserstoffsäure, die wieder benutzt wurde. Mit Salpetersäure mußte man das drei-vierfache der theoretischen Menge anwenden, wegen des geringen Unterschiedes der Siedepunkte der Säuren. Auf diese Weise war es möglich, Lithiumnitrat oder -perchlorat schnell und ohne merklichen Verlust durchaus frei von Natrium zu erhalten. Einige Schwierigkeiten machte es bei den spektroskopischen Prüfungen, eine von Natrium freie Flamme zu erhalten; wenn die Luft des Raumes nicht staubig war, liefs sich dies erreichen durch Anwendung einer kleinen Gebläseflamme, die man mit reiner gewaschener Luft speiste.

Das beschriebene Verfahren entfernt aber Calcium und Magnesium nicht, da die Fluoride dieser beiden Metalle weniger löslich sind als die des Lithiums. Vorherige Behandlung der Lösung mit Lithiumfluorid ist nicht sehr wirksam, aber die Zugabe von Ammoniumoxalat entfernt fast alles Calcium. Zusatz von Lithiumcarbonat ist noch besser, da nur Spuren von Calcium und Magnesium zurückbleiben. Diese können vollständig entfernt werden durch Umkrystallisieren des Nitrats oder Perchlorats. Aus einer Probe von Lithiumnitrat, zu der man je 10% Lithiumsulfat und Calcium- und Magnesiumnitrat hinzugefügt hatte, erhielt man nach 4 Krystallisationen ein Salz, das keine der zugesetzten Verunreinigungen mehr erkennen liefs. Das Umkrystallisieren als Perchlorat war fast ebenso wirksam.

Die schliesslich benutzte Reinigungsmethode war im wesentlichen folgende: Das Fluorid, frei von Natrium, aber möglicherweise Spuren von Calcium, Magnesium und Sulfat enthaltend, wurde in der beschriebenen Weise in Nitrat oder Perchlorat verwandelt. Diese fluorfreien Salze wurden mehrfach umkrystalliert, wobei die Trocknung in der Zentrifuge erfolgte. Die Wirksamkeit dieses Verfahrens läfst sich daraus erkennen, dafs durch 3 Krystallisationen aus 400 g Lithiumperchlorat 70 g freie Säure so wirksam entfernt werden konnten, dafs weniger als 1 mg freie Säure zurückblieb. Da selbst in den Mutterlaugen von der ersten Krystallisation nach dem gewöhnlichen Prüfungsverfahren weder Calcium noch Magnesium noch Sulfat nachgewiesen werden konnten, so kann kein Zweifel bestehen, dafs das umkrystallisierte Nitrat oder Perchlorat außerordentlich rein war. Alle Kieselsäure muß bei der Auflösung des Fluorids in Säuren entfernt worden sein. In dieser Folge von

Operationen blieb nur noch der letzte Schritt zu machen, nämlich die Umwandlung der Salze in Chlorid.

Beim Nitrat war die Umwandlung in Chlorid nicht schwierig. Die Lösung wurde in eine heiße konzentrierte Lösung von Ammoniumcarbonat, die aus einer Platinretorte destilliert war, hineingegossen und das entstehende Lithiumcarbonat mehrfach mit heißem Wasser unter Trocknung in der Zentrifuge gewaschen. Es ist wesentlich, daß heiße konzentrierte Lösungen benutzt werden, sonst wird die Ausbeute an Carbonat, die auch im besten Falle nur 50% beträgt, noch viel schlechter. Der Niederschlag ist grob krystallinisch und läßt sich leicht auswaschen. Dies Verfahren dient demnach noch zur weiteren Reinigung. Das Carbonat wurde bei 300° getrocknet, in etwas weniger als der theoretischen Menge von reiner zweimal destillierter, und in Quarz kondensierter und gesammelter Salzsäure gelöst, und darauf von überschüssigem Carbonat abfiltriert. Die Lösung enthielt etwas Nitrat, und um dies in Chlorid zu verwandeln, ohne befürchten zu müssen, daß das Platin angegriffen würde, setzte man zur Lösung etwas reines, im Platin destilliertes Hydrazinhydrat und dann einen Überschufs von Salzsäure. Nachdem die Lösung einige Minuten gekocht hatte, war alles Nitrat reduziert und es verblieb eine Lösung von reinem Lithiumchlorid mit etwas Chlorwasserstoffsäure und Hydrazinchlorid, die beide bei den folgenden Operationen verflüchtigt wurden. Das Chlorid wurde ein oder zweimal umkrystallisiert und getrocknet; es war dann fertig für die Analyse. Während der Reinigung wurde es nur mit Materialien behandelt, die in Quarz oder Platin hergestellt waren.

Die Umwandlung von Lithiumperchlorat in Chlorid war nicht so einfach. Zuerst wurde die Lösung mit Ammoniumchlorid vermischt und die Krystalle von Ammoniumperchlorat durch Filtration entfernt. Die Lösung des Lithiumchlorids wurde eingedampft und geglüht; aber leider entwickelte die geringe zurückgebliebene Menge Perchlorat beträchtliche Chlormengen, die das Platin heftig angriffen. Bei Anwendung von Quarz wurde auch dies angegriffen und das Salz wurde alkalisch. Sorgfältiges Glühen in Platin war die schließlich benutzte Methode, da die Gegenwart des Metalls entschieden das geringere Übel war; es war aber notwendig, die Temperatur sehr sorgfältig zu regulieren, da sonst die Reaktion zu heftig wurde. Die Haupteinwirkung auf das Platin findet nur gegen Ende der Reaktion statt, wenn eine höhere Temperatur erforderlich ist. Es erwies sich als vorteilhaft, die Operation bei dem Punkte zu be-

endigen, wenn die Masse pastenartig wurde, dann das Produkt in Wasser zu lösen und zur Trockne zu verdampfen, so daß das Perchlorat mit überschüssigem Chlorid gleichförmig verdünnt wurde. Bisweilen wurde auch Chlorid von einer früheren Operation zugesetzt. Wenn das letzte Erhitzen in Luft ausgeführt wurde, so war das Platin immer etwas angegriffen, fand es jedoch in einer Wasserstoffatmosphäre statt, so konnte das schwach alkalische Chlorid ohne merkliche Einwirkung auf das Gefäß geschmolzen werden. Das so hergestellte Chlorid wurde von Platin befreit, zwei- bis dreimal krystallisiert und war dann für die Analyse fertig. Diese Darstellungsmethode muß ein Produkt ergeben haben, das absolut frei war von Spuren anderer Halogene. Bei all diesen präparativen Arbeiten bot die Fernhaltung von Staub die größte Schwierigkeit. Es erwies sich als wünschenswert, alle Operationen nach Möglichkeit abzukürzen, soweit dies möglich war, so daß das Material möglichst wenig sich im Freien befand. Die wichtigste Verunreinigung, die der Staub verursacht, ist Natrium. Es schien deswegen das beste zu sein, die Entfernung der letzten Spuren von Natrium lieber an das Ende der Reinigung als an den Anfang zu legen.

Nach diesem Verfahren wurden verschiedene Proben von Lithiumchlorid hergestellt, wobei durchweg Gefäße von Platin zur Anwendung kamen. Das Material für die Bereitung von Probe A bestand aus Chlorid aus käuflichem Carbonat, das von der Hauptmenge des Natriums durch Behandlung mit Alkohol und Äther befreit war. Es wurde sechsmal umkrystallisiert, als Fluorid gefällt und mit einer anderen aus Mutterlaugen gefällten Fluoridprobe vermischt, zweimal als Perchlorat umkrystallisiert und schließlich nochmals als Fluorid gefällt. Sodann wurde das Material ganz in Perchlorat verwandelt, zweimal umkrystallisiert, mit Ammoniumchlorid zur Entfernung der Hauptmenge von Perchlorat behandelt und in Platin geglüht. Das gelöste Platin entfernte man durch eine Lösung von Hydrazin, und sodann krystallisierte man das Chlorid noch einmal aus salzsaurer Lösung. Infolge eines Unfalles, bei dem das meiste verloren ging, reichte diese Probe nur für eine Analyse aus. Sie enthielt eine kaum sichtbare Spur Natrium.

Probe B wurde hergestellt aus käuflichem Lithiumchlorid und gleichfalls durch Lösen in Alkohol und Äther gereinigt. Die Hauptmenge wurde zweimal als Fluorid gefällt. Zu diesem Niederschlag setzte man etwas Fluorid, das aus der letzten Mutterlauge von A hergestellt war, verwandelte das Ganze in Perchlorat und

krystallisierte dies dreimal um. Es wurde dann mit Ammoniumchlorid behandelt und schliesslich in Platin geschmolzen. Das gelöste Platin entfernte man wie gewöhnlich durch Fällung mit Hydrazin, worauf die Lösung trocken gedampft wurde. Auch diese Probe enthielt eine Spur Natrium.

Probe D. Zur Mutterlauge von den drei letzten Krystallisationen der Probe B fügte man einige ziemlich reine Rückstände von Lithiumchlorid und fällte das Ganze als Fluorid. Bei diesem Punkt war das Präparat frei von Natrium. Nach Umwandlung im Perchlorat wurde es sechsmal krystallisiert, im Platin zu Chlorid verglüht, in Wasserstoff geschmolzen und zweimal als Chlorid krystallisiert. Dies war D_3 . Die Mutterlauge von diesen beiden Krystallisationen bildete D_4 . Die Mutterlaugen von den letzten drei Krystallisationen des Perchlorats wurden einmal umkrystallisiert; das Perchlorat wurde zu Chlorid verglüht und einmal krystallisiert. Dieses war D_2 . Die Mutterlauge bildete D_1 . Alle diese Präparate enthielten eine Spur Natrium, trotzdem das Material vorher von diesem Element frei gemacht worden war und keine Glasgefäße zur Anwendung kamen.

Das Natrium kam ohne Zweifel aus Spuren von Staub.

Probe C. Rückstände von Lithiumnitrat und -bromid von einer anderen Untersuchung über Lithium wurden mit Ammoniumoxalat zur Entfernung von Calcium behandelt und zweimal als Fluorid gefällt. Der Rest von Probe B wurde ebenfalls als Fluorid gefällt und hinzugenommen. All dies Material war frei von Natrium. Es wurde in Nitrat verwandelt durch Verdampfung in einer Platinretorte mit reinsten Salpetersäure und frisch destilliertem Wasser. Nach Austreibung aller Säure löste man es in Wasser und filtrierte von einem kleinen fluoridhaltigen Rückstand und Platin ab. Die Flüssigkeit enthielt kein Platin und war vollkommen frei von Natrium. Das Nitrat wurde dreimal krystallisiert, in frisch destilliertes Ammoniumcarbonat gegossen und der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Er wurde fast vollständig in der reinsten Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung filtriert und mit etwas Säure und wenig Hydrazinhydrat versetzt. Kochen zerstörte bald das vorhandene Nitrat, worauf man das reine Chlorid noch einmal krystallisierte. Zum Schluss war diese Probe vollkommen frei von Natrium, weswegen sie würdig war, als Basis von einigen unserer besten Versuche zu dienen.

Probe E wurde im wesentlichen in derselben Weise hergestellt

wie C. 2 kg von KAHLBAUMS bestem Lithiumchlorid, das fast wasserfrei war, diente als Rohmaterial. Bei sorgfältiger Prüfung zeigte es kein Kalium, Calcium oder Magnesium und nur geringe Spuren von Eisen, enthielt aber, wie gewöhnlich, beträchtliche Mengen Natrium. Das Salz wurde in etwa 8 l reinem Wasser gelöst und mit reinem Lithiumcarbonat gerührt, worauf man es über Nacht in großen Jenaer Kolben stehen liefs. Der Niederschlag enthielt Eisen aber kein Calcium. Nach der Filtration verdampfte man die vollkommen klare farblose Lösung in einer Platinschale und krystallisierte sie unter Trocknung des Salzes in der Zentrifuge, während man die Mutterlauge weiter verdampfte und die zweiten ebenso getrockneten Krystalle den anderen hinzufügte. Das ganze wurde umkrystallisiert und nochmals in derselben Weise behandelt. Um die geringen Natriummengen, die noch zurückgeblieben waren, zu entfernen, fällte man das Lithium als Fluorid. Das grobkörnige, leicht auswaschbare Präzipitat sammelte man auf einem Büchnertrichter und wusch es zwei- oder dreimal aus, wobei es jedesmal mit dem Wasser aufgerührt wurde. Das gewaschene Material wurde in der Platinzentrifuge geschleudert und dann sechsmal gewaschen, wobei jedesmal 4 Milliliter Wasser verwendet wurden. Nach jedem Waschen erfolgte vollständige Trocknung durch Zentrifugieren. Das letzte Waschwasser enthielt nur eine schwache Spur von Chlorid und das Salz erwies sich bei der Prüfung im Spektroskop als fast völlig frei von Natrium. Auf diese Weise erhielt man 620 g trockenes, sehr reines Lithiumfluorid, das als Basis für weitere Behandlung diente. Diese entfernte sehr wirksam die noch vorhandenen Spuren von Verunreinigungen, wie folgende Beschreibung zeigt.

Das grobkörnige Pulver wurde zersetzt durch Erhitzen mit einem großen Überschufs Salpetersäure in mehreren Anteilen. Im ganzen war ungefähr das sechsfache der theoretischen Menge von 70%iger Säure erforderlich, die mit ungefähr der gleichen Menge von Wasser verdünnt wurde, da sich gezeigt hatte, dafs die verdünnte Säure wirksamer war als die konzentrierte. Nach dem Austreiben der Salpetersäure war das Nitrat schwach alkalisch und keine Spur Platin konnte im Filtrat mit der Kaliumjodidreaktion gefunden werden, obwohl der verbleibende Niederschlag von Lithiumfluorid Platin enthielt. Um sicher zu sein, dafs kein Platin vorhanden war, wurde das Filtrat mit etwas Hydrazinhydrat behandelt, wobei sich jedoch keine Änderung zeigte. Das ganze Nitrat wurde schliesslich mit überschüssiger Salpetersäure verdampft, bis es neutral

war, worauf man es dreimal umkrystallisierte unter Trocknung in Platin in der Zentrifuge. Die Spur Natrium, die sich noch im Fluorid gefunden hatte, war jetzt vollständig entfernt. Die Mutterlaugen der beiden letzten Krystallisationen wurden verdampft und zweimal wieder umkrystallisiert. Sie gaben ein Material, das frei von Natrium war, wie die anderen Krystalle, denen sie beigelegt wurden.

Das Lithium wurde nun als Carbonat gefällt, wodurch die Entfernung aller Spuren von Fluorid, die ihren Weg durch die verschiedenen Krystallisationen des Nitrats gefunden haben konnten, gesichert wurde.

Das Ammoniumcarbonat für diesen Zweck hatten wir hergestellt durch Destillation dieser Substanz mit Wasser aus einem Platinapparat in eine Platinschale. Die Lösung wurde erhitzt, bis sich deutliche Zersetzung zeigte, worauf man das Lithiumnitrat hineingofs, und das ganze eine Zeitlang bei hoher Temperatur digerierte. Das Lithiumcarbonat wurde in Platintrichter gesammelt, dreimal mit heißem Wasser gewaschen, in der Zentrifuge abgeschleudert und in einem elektrischen Ofen über 400° getrocknet. Nur ungefähr 250 g Carbonat wurde so erhalten, was weniger als 30 % des ursprünglichen Fluorids bedeutet.

Das Lithiumcarbonat löste man dann in Chlorwasserstoffsäure, die zweimal in Quarz destilliert worden war, wobei man den ersten und letzten Teil immer verwarf. Die Lösung war alkalisch, weil nicht hinreichend Säure zur völligen Neutralisation des Carbonats zugefügt war. Die filtrierte Lösung behandelte man mit einer geringen Menge Hydrazinhydrat und einem beträchtlichen Überschuß von Chlorwasserstoffsäure. Nach dem Verdampfen war die Lösung, die ursprünglich mit Diphenylamin eine starke Salpetersäurereaktion gegeben hatte, ganz frei von dieser Verunreinigung. Das reinste Wasser wurde nun hinzugesetzt und zwar soviel, daß eine heißgesättigte Lösung entstand, worauf man die Substanz durch Kühlen des Platingefäßes in Eis krystallisieren liefs. Die Krystalle trocknete man mit der Zentrifuge in Platin und eine weitere Menge erhielt man aus der Mutterlauge. Das vereinigte Material wurde wieder gelöst und in derselben Weise umkrystallisiert. In der am wenigsten reinen Mutterlauge fand man eine außerordentlich schwache Spur von Natrium, aber die Krystalle waren nach dem Trocknen in der Zentrifuge frei von diesem Element, soweit die sorgfältigste spektroskopische Prüfung dies zeigen konnte.

Aus diesen Krystallen wurde das meiste Wasser auf der elektrischen Heizplatte ausgetrieben und die umgerührte Masse erhitzte man in einem elektrischen Ofen auf so hohe Temperatur, bis fast das ganze vorhandene Ammoniumchlorid verflüchtigt war. Die Masse wog nach dem Trocknen ungefähr 170 g, was etwa 17% des ursprünglich als Fluorid vorhandenen Lithiums entspricht. Ein Teil von dieser Substanz wurde in einem sauberen warmen Achatmörser zerkleinert und für die Analysen 21, 22, 30 und 31 benutzt.

Trotz der Tatsache, daß bei diesen Reinigungen verschiedene Verfahren zur Verwendung gekommen waren, und trotzdem einige der Präparate geringe Spuren von Kochsalz enthielten, waren die 5 Präparate im wesentlichen identisch, wenn auch nicht vom Standpunkt des kritischsten Forschers. Die größte Abweichung beeinflusste nur die dritte Dezimale im Atomgewicht. Die zweite Zahl war niemals zweifelhaft. Die zwei reinsten Proben, die ganz frei von Natrium waren, nämlich C und E gaben genau dasselbe Resultat innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches. Diese Tatsache wird sich zeigen wenn die Zahlen im einzelnen vorgelegt werden (S. 262 u. 263).

Trocknung und Wägung von Lithiumchlorid.

Die endgültige Vorbereitung des Salzes zur Analyse bestand im Austreiben der letzten Spuren Wasser durch Schmelzen in einem Platinschiffchen in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas und Stickstoff; diese Operation wurde ausgeführt in dem Apparat der für diesen Zweck gewöhnlich in Harvard benutzt wird.¹ Um die Absorption von Säure durch das Chlorid zu vermeiden, wurde Chlorwasserstoff durch einen Strom von reinem Stickstoff ausgetrieben, bevor das Salz fest wurde, und nach dem Abkühlen ersetzte man den Stickstoff durch trockene Luft. Das Schiffchen wurde dann, ohne mit einer Spur Feuchtigkeit in Berührung zu kommen, in das Wägegläschen übergeführt und gewogen.

Bei den vorläufigen Versuchen wurde die alte Form des „Füllapparates“ verwendet. Bei der Endreihe jedoch kam die neue in Fig. 2 dargestellte Form zur Anwendung.

Bei dieser ist jede Möglichkeit, daß Feuchtigkeit zu dem Salz gelangen kann, ausgeschlossen. Das Calciumchloridrohr *a* wird nicht entfernt und der Glasstab, der dazu dient, das Schiffchen ins Wägeglas zu stoßen, steckt in einem kurzen Stück Gummischlauch bei *b*.

¹ RICHARDS UND PARKER, *Proc. Amer. Acad.* **32** (1896), 59.

Wenn der Apparat aus Glas hergestellt war, fand sich, daß andere Alkalimetalle in das Lithium hineinkamen, infolge der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf das rotglühende Rohr. Deswegen wurde bei den Endversuchen dieser Teil des Apparates, *a* bis *c*, ganz aus durchsichtigem Quarz hergestellt und sorgfältig in den anderen Teil eingeschliffen. Das Rohr wurde elektrisch erhitzt, indem man durch ein darauf gewickeltes Nichromband einen geeigneten Strom hindurchschickte, wobei man nicht nur eine gleichmäßig verteilte

Fig. 2.

Temperatur erhielt, sondern auch den Verlauf der Schmelzung deutlich beobachten konnte. Der Apparat war so hergestellt, daß durch Drehung eines Hahnes Chlorwasserstoff, Stickstoff, Luft oder ein geeignetes Gemisch dieser Gase durchgeleitet werden konnte. Diese Hähne waren so sorgfältig mit Rot poliert, daß eine Spur Schmiermittel, bestehend aus Paraffin und reinem Gummi, sie vollständig gasdicht machte.

Der Stickstoff wurde hergestellt durch Überleiten von Luft im Gemisch mit Ammoniak über rotglühendes Kupfer. Kohlendioxyd entfernte man durch Kaliumhydroxydlösung und das überschüssige Ammoniakgas durch Leiten des Gases durch eine Reihe von Türmen, die Schwefelsäure auf Glasperlen enthielten; in den beiden ersten Türmen war verdünnte, in den drei letzten konzentrierte Säure. Die letzten Spuren Wasser wurden entfernt durch umsublimiertes Phosphorpentoxyd. Der auf diese Weise hergestellte Stickstoff enthält eine Spur Wasserstoff, was in diesem Fall ein deutlicher Vorteil war, da er der Einwirkung einer etwa vorhandenen Spur Sauerstoff auf das Platin entgegenwirken mußte.

Das Chlorwasserstoffgas wurde hergestellt durch Eintropfen konzentrierter Schwefelsäure in eine Lösung reiner konzentrierter Chlorwasserstoffsäure. Sie wurde getrocknet durch drei Türme, in denen Perlen mit frisch ausgekochter konzentrierter Schwefelsäure waren, denn es hatte sich gezeigt, daß Phosphorpentoxyd für diesen Zweck nicht geeignet ist. Nachdem man eine große Menge des auf diese Weise hergestellten Gases in Wasser geleitet hatte, konnte man in der so erhaltenen Lösung keine Schwefelsäure nachweisen.¹

¹ Siehe auch BAXTER und HINES, l. c. S. 780.

Die von einer Wasserpumpe gelieferte Luft wurde gereinigt durch Türme mit Kaliumhydroxyd, Silbernitrat und konzentrierter Schwefelsäure; sie wurde schliesslich getrocknet durch Phosphorpentoxyd. Der ganze Apparat bestand aus Glas; die verschiedenen Teile waren zusammengeschmolzen, wenn diese möglich war, oder sonst durch sorgfältig geschliffene Verbindungen vereinigt.

Das Verfahren war im einzelnen das folgende: Trockenes Lithiumchlorid in dem Platinschiffchen wurde in das Quarzrohr gebracht, durch das man 1—2 Stunden ein Gemisch von Stickstoff und Chlorwasserstoffsäure leitete, um allen Sauerstoff auszutreiben. Die Gase standen unter geringem Druck, da das Ende des Auslassrohres gerade unter die Oberfläche von Quecksilber tauchte, das zur Absorption der Säure mit Wasser bedeckt war. Die Temperatur wurde sehr langsam erhöht, um aus dem Salz so viel Wasser wie möglich vor dem Schmelzen auszutreiben. Man hielt das Chlorid bei Rotglut 15—30 Minuten im Schmelzen, da eine längere Dauer offenbar keine weitere Änderung bedingte. In dieser Zeit bestand das umgebende Gas im wesentlichen aus trockenem Chlorwasserstoff. Am Boden des Schiffchens bildeten sich immer Blasen, die nur durch vorsichtiges Schütteln des Rohres entfernt wurden. Die Chlorwasserstoffsäure wurde dann durch reinen Stickstoff ersetzt, um alle etwa von dem geschmolzenen Salz absorbierte Säure zu entfernen, und wenn das austretende Gas neutral war, liess man das Chlorid abkühlen. Es war ganz durchsichtig und farblos. Nachdem man gefunden hatte, daß geschmolzenes Natriumchlorid im wesentlichen frei ist von gelöstem Stickstoff,¹ scheint es gerechtfertigt, anzunehmen, daß auch das analoge Lithiumsalz davon keine wägbare Menge enthält. Nach dem Austreiben des Stickstoffs durch trockene Luft brachte man das Schiffchen in ein Wägegglas und stellte dies in den Exsiccator. Es verursachte keine grossen Schwierigkeiten, Wägungen zu erhalten, die bis auf 0.02 mg übereinstimmten, indem man ähnliche Fläschchen als Gegengewicht benutzte. Natürlich war das Fläschchen mit dem leeren Schiffchen vor der Wägung immer mit trockener Luft gefüllt. Das Platinschiffchen wurde immer vor und nach der Schmelzung gewogen, und der Gewichtsverlust betrug, wenn die Operation sorgfältig durchgeführt war, nur wenige Hundertstel eines Milligramms, war bisweilen auch Null. Diese Korrektur, die man dem Silbergewicht zuzählte, hatte keinen merklichen Einfluß auf das Resultat.

¹ RICHARDS und WELLS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 513.

Das Schiffchen wurde in einen Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas von 3 l Inhalt mit sorgfältig eingeschliffenem und poliertem Stopfen gebracht und mit 0.05—0.08 l Wasser übergossen. Nach dem Auflösen des Chlorids war die Lösung vollkommen klar; man prüfte sie gewöhnlich auf Alkalität durch Zusatz einer sehr verdünnten Lösung von Phenolphthalein, das durch eine Spur Natriumhydroxyd ganz schwach gefärbt war. Es genügt nicht, eine farblose Lösung des Indicators hinzuzufügen, denn die stets vorhandene Spur von Kohlensäure vermindert die Empfindlichkeit der Prüfung. Die Färbung wurde nie tiefer und sie verschwand beim Schütteln wegen der Kohlensäure. Methylorange zeigte eine vollkommen neutrale Färbung. Es kann deswegen über die Neutralität des Salzes in den angegebenen engen Grenzen kein Zweifel bestehen. Ungefähr 1 l frisch destilliertes Wasser wurde dann in den Kolben gebracht; das Schiffchen hob man heraus durch einen starken Platindraht, der an einem Ende umgebogen war, und wusch es siebenmal in einem Glas, worauf man die Waschwässer vollkommen in den Kolben übertrug. Dies Verfahren scheint besser zu sein, als die Auflösung des Salzes in einem Glase und Umgießen der Lösung in den Kolben; denn es konnten nur wenige Milligramm Lithiumchlorid in dem Schiffchen geblieben sein, als man es heraushob, und diese kleine Menge konnte ohne Gefahr eines Verlustes übergeführt werden. Das Lithiumchlorid war dann für die Analyse fertig. Es wurden die beiden bekannten Methoden zur Auffindung des Chlorgehaltes angewendet, nämlich die Wägung des gefällten Silberchlorids einerseits und die Bestimmung der notwendigen Silbermenge andererseits. Diese werden weiterhin besprochen werden.

Fällung und Wägung des Silberchlorids.

Die Fällung des Silberchlorids und alle folgenden Operationen wurden in einem dunklen Raum bei rotem Licht ausgeführt. Zu der Lösung von Lithiumchlorid wurde genau die berechnete Silbermenge, aufgelöst in einem mäßigen Überschuss von Salpetersäure, zugesetzt, wobei die Konzentrationen der Lösungen ungefähr $\frac{1}{10}$ -normal waren. Das Gemisch wurde 10 Minuten heftig geschüttelt und blieb über Nacht stehen. Am nächsten Tag wurde es wieder geschüttelt und mit der Menge von überschüssigem Silbernitrat versetzt, die zur vollständigen Fällung erforderlich war, nämlich etwa 0.05—0.06 g Silber im Liter. Dies Verfahren vermindert stark die Gefahr einer Okklusion von Silbernitrat, wie RICHARDS und

STÄHLER¹ gezeigt haben. Die Lösung wurde während der nächsten Tage von Zeit zu Zeit geschüttelt, und nachdem sie gestanden hatte, bis die Flüssigkeit oben vollkommen klar erschien, war sie für die Filtration bereit.

Bei einigen der vorläufigen Versuchen kam der Platin-Gooch-tiegel mit Asbestschicht zur Verwendung mit all den Vorsichtsmafsregeln, die hierfür in diesem Laboratorium angewendet werden. In allen anderen Fällen wurde ein Gooch-Monroetiegel² benutzt. Die vollständige Entfernung des Silberchlorids aus dem Platinschwamm bei der Vorbereitung für eine neue Analyse erforderte wenigstens eine zwölfstündige Behandlung mit konzentriertem Ammoniak, der ein sehr sorgfältiges Waschen folgte. Der Tiegel wurde immer über Nacht bei 250° getrocknet, und eine durchlochte Platinplatte wurde auf den Schwamm gelegt, um Verletzung bei der Zusammenziehung des Silberchlorids während des Trocknens zu verhindern. Dieser Tiegel hatte die besondere Form, die kürzlich von dem einen von uns beschrieben worden ist.³

Die klare Lösung wurde durch den Tiegel gegossen, und der Niederschlag ungefähr viermal durch Dekantation mit einer kalten sauren Silbernitratlösung von ungefähr 0.02 - Normalität gewaschen, wobei der Niederschlag jederzeit durch rotierendes Schütteln aufgewirbelt wurde. Filtrat und Waschwässer wurden vereinigt; sie waren immer praktisch frei von überschüssigem Chlor, so dafs für sie eine konstante Korrektur von 0.04 mg Silberchlorid angewendet werden konnte.⁴ Der Niederschlag wurde dann zehnmal mit sehr verdünnter Salpetersäure gewaschen, die in Eis gekühlt war, um die Löslichkeit des Silberchlorids zu vermindern, und schließlic wurde er durch einen Strahl von reinem kalten Wasser aus einer hydrostatischen Waschflasche in den Tiegel übergeführt. Die ganze Operation wurde unter einer sauberen Glasplatte ausgeführt, damit kein Staub von oben in den Tiegel fiel. Dieser wurde zum Schlufs mit einem sauberen Tuch abgewischt und in einem elektrischen Ofen erhitzt, wobei die Temperatur allmählich auf 250° stieg; auf dieser Höhe hielt man sie wenigstens 10 Stunden. Nach der Wägung

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 632. — RICHARDS und STÄHLER, Pub. Carnegie Inst. Washington **69**, 15.

² SNELLING, Pub. Carnegie Inst. Washington **31** (1909), 456.

³ RICHARDS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31**, 1146.

⁴ RICHARDS und WELLS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27** (1905), 487. 517; siehe auch BAXTER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28** (1906), 1322.

wurde die Hauptmasse des Silberchlorids von der Platinscheibe getrennt und in einem bedeckten Quarztiegel, der in einem größeren Porzellantiegel stand, geschmolzen. Da das Gefäß durchsichtig war, so war es möglich, das geschmolzene Chlorid von den Blasen, die immer am Tiegel hafteten, zu befreien, ohne Gefahr eines Verlustes durch Spritzen, indem man den Tiegel sorgfältig drehte. Mit ein oder zwei Ausnahmen war das geschmolzene Silberchlorid vollkommen farblos und durchsichtig, woraus sich die Abwesenheit von organischem Staub und okkludiertem Silbernitrat ergab. Der Verlust beim Schmelzen war sehr klein und überstieg niemals einige Hundertstel Milligramm für ein Gramm. Die Korrektur für das ganze Gewicht des Silberchlorids wurde wie gewöhnlich aus dem geschmolzenen Teil berechnet, der immer über 90% der Gesamtmenge betrug.

Die Flaschen wurden sorgfältig zur Entfernung von Chlorid, das dem Auge entgangen war, mit Ammoniak ausgewaschen. Dieses wurde mit den Waschwässern folgendermaßen geprüft: Zu den gesamten Waschwässern — die silbernitrathaltigen ausgeschlossen — wurde 0.07 g Silbernitrat hinzugefügt und nach Auftreten der Opaleszenz wurde diese aufgelöst durch Eingießen in die ammoniakalischen Waschwässer. Das Volumen wurde dann auf 1 l gebracht; sodann bereitete man eine Vergleichslösung, die in einem Liter eine bekannte Menge Chlorid und dieselbe Menge Ammoniak und Silber enthielt, die im Waschwasser vorhanden waren. 25 ccm beider Lösungen wurden in je ein Nephelometerrohr¹ gebracht, mit 2 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt und mit einem sorgfältig gesäuberten Glasrührer umgerührt. Die Röhren waren mit Glaskappen, die oben eben waren, bedeckt und blieben 3—5 Stunden stehen, bis Konstanz erreicht war. Wenn die Röhren nicht sehr nahezu gleich waren, so stellte man eine neue Vergleichslösung her. Es wurden immer verschiedene Vergleiche ausgeführt, und es fand sich, daß sie innerhalb der möglichen Fehlergrenzen übereinstimmten, jedoch nur dann, wenn außerordentliche Sorgfalt zur Herstellung der Lösungen und zum Ausschluss von Staub aufgewendet wurde. Durch die Anwendung von eiskaltem Waschwasser wurde die gesamte Nephelometerkorrektur von mehr als 1 mg auf ungefähr 0.35 mg und oft weniger reduziert, entsprechend der Löslichkeitsabnahme von Silberchlorid. Diese Angelegenheit soll später im einzelnen besprochen werden.

¹ RICHARDS und WELLS, *Am. Chem. Journ.* **31** (1904), 235.

Die folgende Tabelle enthält die bei den vorläufigen Versuchen gefundenen Resultate.

Tabelle 1.
Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silberchlorid.

Vorläufige Reihe.

Nr. der Analyse	Präparat von LiCl	Gew. des geschmolz. LiCl im Vakuum	Gew. des geschmolz. AgCl in Vakuum	$\frac{\text{LiCl}}{\text{AgCl}}$	Atomgewicht von Li Ag = 107.88
1	O	4.01994	13.59125	0.295774	6.938
2	O	6.32840	21.39635	0.295770	6.939
3	A	8.99620	30.41341	0.295797	6.942
4	B	4.66824	15.78111	0.295812	6.944
5	B	5.43032	18.35734	0.295812	6.944
6	B	5.10725	17.26504	0.295815	6.944
8	D ₁	5.74000	19.40375	0.295819	6.945
9	D ₂	5.42038	18.32417	0.295805	6.943
11	D ₃	5.21573	17.63280	0.295797	6.942
12	D ₄	6.56925	22.20716	0.295817	6.945
13	D ₅	4.84268	16.37121	0.295805	6.943

6.943

Die ersten zwei Analysen haben wenig Wert, da die Technik des Verfahrens noch nicht bemeistert wurde, und das Material nur durch 6 Krystallisationen als Chlorid gereinigt war und Verunreinigungen enthielt. Nr. 10 wurde verworfen, weil gefunden wurde, daß nicht alles Silberchlorid von der früheren Analyse aus dem Monroetiegel herausgelöst war.

Bei keiner dieser Analysen war das Material über jeden Einwand erhaben; denn alle Präparate enthielten Spuren von Natrium. Ein Teil dieser Verunreinigung war in dem ursprünglichen Salz vorhanden und diese Proben (A und D), die weniger Natrium im Spektroskop zeigten, gaben einen niedrigeren Wert für das Atomgewicht. Ein Teil des Natriums jedoch mag vielleicht aus dem Glasrohr stammen, das zur Aufnahme des Schiffchens diente, in dem das Lithiumchlorid geschmolzen war. Dies schloß man aus der Tatsache, daß derartig geschmolzenes Material in dem Spektroskop mehr Natrium zeigte, als es vorher enthielt. Nichtsdestoweniger liegen diese vorläufigen Werte der Wahrheit viel näher als die von irgend einem anderen Chemiker erhaltenen Zahlen.

Um die störenden Umstände zu vermeiden, wurde in der unten aufgeführten Endreihe jede denkbare Vorsichtsmaßregel eingehalten.

Die beiden benutzten Proben von Lithiumchlorid waren frei von jeder sichtbaren Spur Natrium, die man bei sorgfältiger spektroskopischer Prüfung erkennen konnte. Dies bedeutet natürlich einen sehr hohen Reinheitsgrad. Überdies stand das Platinschiffchen während der Schmelzung des Salzes in einem Rohr von reinem Quarz. Nur auf diese Weise kann eine reine, trockene Probe von Lithiumchlorid erhalten werden, die keine Spur Natrium im Spektroskop zeigt.

Das Resultat dieser Vorsichtsmafsregeln war, dafs die erhaltenen Atomgewichtswerte merklich niedriger lagen, als die der vorläufigen Reihe; sie zeigten auch deutlich eine bessere Übereinstimmung untereinander. Die folgende Tabelle erklärt sich selbst.

Tabelle 2.
Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silberchlorid.
Endreihe.

Nr. der Analyse	Präparat von LiCl	Gew. des ge- schmolz. LiCl im Vakuum	Gew. des ge- schmolz. AgCl im Vakuum	$\frac{\text{LiCl}}{\text{AgCl}}$	Atomgew. von Li Ag = 107.88
14	C	6.28662	21.25442	0.295779	6.9391
15	C	5.82076	19.67873	0.295790	6.9407
16	C	6.70863	22.68030	0.295791	6.9409
17	C	6.24717	21.12073	0.295784	6.9399
18	C	5.50051	18.59600	0.295790	6.9407
21	E	8.34521	28.21438	0.295779	6.9391
22	E	6.65987	22.51564	0.295789	6.9406
		45.56877	154.06020 Mittel:	0.295786	6.9401

Die Analysen 19 und 20 wurden ausgelassen wegen der Unfälle, die sie wertlos machten. Die Versuche 14—17 (eingeschlossen) hatten vorher gedient zur Bestimmung des für die genaue Fällung erforderlichen Silbergewichtes. Dieser Teil der Versuche ist enthalten in der Tabelle auf S. 267 unter den Nummern 26—29.

Der Vergleich dieser Resultate ist von hohem Interesse und läßt keinen Zweifel über das Atomgewicht von Lithium. Das mittlere Resultat für das Atomgewicht von Lithium, berechnet aus diesen Enddaten ist 6.9401 mit einem „wahrscheinlichen Fehler“ von 0.0002.

Es ist angenehm, feststellen zu können, dafs der Mittelwert 6.9403 der Versuche 14—18 (eingeschlossen), die mit Probe C des

Lithiumchlorids ausgeführt wurden, fast identisch ist mit dem Mittelwert 6.9399 der Versuche 21—22 mit Probe E. Der Unterschied zwischen den Mittelwerten beträgt nur 0.0004, und das Mittel der ersten fünf liegt zwischen den Werten, die durch die letzten zwei Versuche gegeben werden. Die äussersten Grenzen sind nur 6.939 und 6.941, während die Grenzen der vorläufigen Reihe 6.938 und 6.945 waren.

Die Übereinstimmung dieser beiden Proben aus verschiedenen Rohmaterialien, die auch in etwas verschiedener Weise gereinigt waren, scheint keinen Zweifel über die Gültigkeit der Resultate zu lassen, oder höchstens insofern, als konstante Fehler in der Analysenmethode oder konstante Verunreinigungen vorhanden sind. Die erstere dieser Ursachen einer Unsicherheit wird sehr unwahrscheinlich durch die nächste Reihe von Versuchen, auf die wir jetzt unsere Aufmerksamkeit richten.

Das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber.

Eine einzige Reihe von Versuchen ist bei Arbeiten dieser Art niemals überzeugend; demzufolge wurden die vorhergehenden Bestimmungen gestützt durch andere, bei denen man die genauen Mengen Silber feststellte, die notwendig waren, um das Chlor in gewogenen Mengen Lithiumchlorid auszufällen. Man erwartete keinen wichtigen Unterschied im Endwert, da Natrium und Kalium unter ähnlichen Bedingungen einen solchen gleichfalls nicht gezeigt hatten, aber die weitere Untersuchung machte „assurance doubly sure“. Bei dieser Versuchsreihe wurden bestimmte Mengen reinstes Silber, die nach Berechnung aus der vorhergehenden Tabelle dem Lithiumchlorid äquivalent waren, in Salpetersäure gelöst und zwar in einem Jenaer Kolben, der mit einer Kugelsäule versehen war, um Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Fast die genaue Silbermenge konnte direkt abgewogen werden, indem man aus einem grossen Vorrat kleiner Kügelchen die geeigneten Stücke auswählte; die letzten wenigen Hundertstel Milligramm wurden, falls es erforderlich war, in Form einer Lösung von bekanntem Gehalt hinzugefügt, die man aus demselben Silber bereitet hatte. Die Silbernitratlösung wurde auf ungefähr 1 l verdünnt und zur Lithiumchloridlösung hinzugegeben, genau wie bei der beschriebenen Reihe. Mit grosser Sorgfalt wurde darauf gesehen, daß jede Spur Silber aus dem Glase herausgebracht wurde. Nach 1—2tägigem Stehen, wobei man gelegentlich heftig schüttelte, bestimmte man das Vorhandensein eines Über-

schusses von Silber oder Chlor mit dem Nephelometer, nach dem von RICHARDS und WELLS benutzten Verfahren.¹

Eine sehr wichtige Neuerung wurde eingeführt. Die Genauigkeit, mit der der Endpunkt bei diesem Verfahren bestimmt werden kann, ist fast umgekehrt proportional der Konzentration des in Lösung bleibenden Silberhaloids, weil die prozentische Genauigkeit des Nephelometers nicht mit zunehmender Wolkigkeit wächst. Es ist bereits seit langer Zeit erkannt worden, daß die Titration von Bromiden genauer ist als die von Chloriden, weil die Löslichkeit von Silberbromid weniger als $\frac{1}{10}$ von der des Silberchlorids beträgt. Diese Überlegungen zeigen, daß jedes Mittel, wodurch die Löslichkeit von Silberchlorid abnimmt, die Genauigkeit des Endpunktes vermehren muß. Die Löslichkeit von Silberchlorid in Wasser ändert sich stark mit der Temperatur,² indem sie bei 34° mehr als viermal so groß ist als bei 1.5°. Es schien daher der Mühe wert zu sein, den Einfluß einer Abkühlung der Lösung mit Eis zu untersuchen. Analyse 3 wurde ausgeführt, um diesen Punkt zu prüfen. Da zu dieser Zeit das Wetter ziemlich warm war, so stieg die Temperatur bisweilen über 30°. Die Löslichkeit wurde an 14 aufeinander folgenden Tagen geprüft, wobei man die Flaschen jeden Tag schüttelte. Sie änderte sich von 2.2—3.4 mg im Liter, die Gegenwart von Salpetersäure war ohne Zweifel daran schuld, daß ein höherer Mittelwert als der von KOHLRAUSCH gefunden wurde. Die bei der Fällung des Chlorids aus solchen Lösungen hervorgerufenen Opaleszenzen sind so stark, daß es schwierig ist, ihren Gehalt im Nephelometer genau zu bestimmen. Die Flasche wurde dann in Eis gestellt und die Löslichkeit wieder an mehreren Tagen bestimmt. Sie wurde sehr konstant und änderte sich nur von 0.5 bis 0.6 mg/l. Die meisten der erhaltenen Werte betrugen ungefähr 0.5 mg, eine Zahl, die der Löslichkeit von Silberbromid bei gewöhnlicher Temperatur — 0.10 mg — vergleichbar zu werden beginnt. Die Opaleszenzen waren so schwach, daß der geringste Überschuß von Silber oder Silberchlorid ohne Irrtumerkennbar war. RICHARDS und WELLS schätzten, daß sie einen Unterschied von 0.02 mg Silber im Liter auffinden konnten. Diese Grenze haben wir ohne Zweifel durch Kühlung reduziert. Nimmt man an, daß das Gewicht des Lithiumchlorids auf 0.02 mg genau ist, so konnte hierdurch kein

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27** (1905), 502.

² KOHLRAUSCH, *Zeitschr. phys. Chem.* **64** (1908), 148.

größerer Fehler als 0.05 mg im Gewicht des Silbers entstehen, da das Gesamtvolumen nur 2.5 l betrug. Die Bestimmung der notwendigen Silbermenge nach diesem neuen Verfahren ist offenbar der genaueste Teil der Analyse, und die Ursache der Abweichungen in den Resultaten muß an anderer Stelle gesucht werden. Dies Verfahren bietet überdies noch einen anderen Vorteil. Da die Konzentration des Silberchlorids in der Lösung bei der konstanten niedrigen Temperatur konstant ist, so wird es möglich, die Menge des fehlenden Silbers oder Chlors — ausgedrückt durch das Verhältnis der Längen der zwei Nephelometersäulen die gleiche Opaleszenz ergeben — mit größerer Genauigkeit als vorher zu berechnen. Hierdurch wird die Arbeit beschleunigt.

Es wurden nur zwei vorläufige Versuche ausgeführt, denn die Technik der Bestimmungen ist so einfach, daß man sie leicht beherrscht. Die Resultate dieser zwei vorläufigen Versuche mit nicht ganz natriumfreiem Material sind die folgenden:

Tabelle 3.
Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber.

Vorläufige Reihe.

Nr. des Versuches	Fortsetzg. der Analyse	Präparat von LiCl	Gew. v. geschmolz. LiCl im Vakuum	Gewicht von Ag im Vakuum	$\frac{\text{LiCl}}{\text{Ag}}$	Atomgew. von Li Ag = 107.88
23	3	A	8.99620	22.89013	0.393017	6.942
24	7	B	5.25395	13.36777	0.393030	6.943
Mittel:					0.393023	6.942

Die Resultate stimmen fast vollständig mit den vorläufigen Versuchen nach der anderen Methode mit gleichem Material überein, wie man aus der ersten Tabelle auf S. 262 sieht. Es ist bereits gesagt worden, daß diese vorläufigen Versuche natürlich bei dem Vergleich der Endresultate vernachlässigt werden. Alle bei dieser vorläufigen Untersuchung benutzten Materialien enthielten Spuren von Natrium, die natürlich das scheinbare Atomgewicht von Lithium steigern mußten, und dementsprechend würden diese frühesten Werte, wenn man sie in die Rechnung aufnähme, eine Fehlerquelle einführen. Die Versuche waren trotzdem für uns im Laufe der Arbeit von großem Wert, so daß sie eine kurze Erwähnung verdienen.

Nachdem wir die verschiedenen Arbeitsweisen beherrschten, wurde die letzte Reihe, bei der alle Fehlerquellen mit größter Sorgfalt ausgeschlossen wurden, in Angriff genommen. Die Versuche folgten aufeinander; die Methode ist einfach und Zufälle sind leicht zu vermeiden. Vier Versuche (Nr. 26—29 inkl.) wurden weiter dazu benutzt, das gefällte Silberchlorid zu wägen. Dieser Teil des Versuches erhielt in jedem Falle eine andere Nummer und die Resultate sind als die Versuche 14—17 in der Tabelle S. 263 aufgeführt.

Tabelle 4.

Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber.

Endversuche.

Nr. des Versuches	Fortsetzg. der Analyse	Präparat von LiCl	Gew. v. geschmolz. LiCl im Vakuum	Gewicht von Ag im Vakuum	$\frac{\text{LiCl}}{\text{Ag}}$	Atomgew. von Li Ag = 107.88
25			5.82422	14.82035	0.392988	6.9386
26	14	C	6.28662	15.99687	0.392991	6.9389
27	15	C	5.82076	14.81122	0.392997	6.9396
28	16	C	6.70863	17.07038	0.392998	6.9397
29	17	C	6.24717	15.89620	0.392998	6.9397
30	—	C	7.75349	19.72977	0.392984	6.9382
31	—	E	7.99108	20.33415	0.392988	6.9386
			46.63197	118.65894	0.392992	6.9390

Diese Versuche führten zu der Zahl 6.9390 für das Atomgewicht von Lithium, die einen sogenannten wahrscheinlichen Fehler von weniger als 0.0002 besitzt. Man sieht, daß die maximale Abweichung vom Mittel aller Versuche weniger war als 0.001 im Atomgewicht des Lithiums, was nur einem Teil auf 65000 Teile Lithiumchlorid entspricht. Dies ist ein so hoher Genauigkeitsgrad, wie er gewöhnlich bei Atomgewichtsbestimmungen erreicht wurde. Er bedeutet ungefähr 0.1 mg im Gewicht der angewandten Substanz, obwohl der Fehler wahrscheinlich nicht auf die Arbeit, sondern eher auf die unvermeidlichen Komplikationen im chemischen Teil der verschiedenen Operationen zu schieben sein wird, insbesondere auf die Okklusion löslicher Salze durch Silberchlorid.

Besprechung der Endresultate.

In der angegebenen Weise sind zwei Endresultate für das Atomgewicht des Lithiums erhalten worden, nämlich 6.940 aus dem Verhältnis zu Silberchlorid und 6.939 aus dem Verhältnis zu reinem

Silber. Die enge Übereinstimmung dieser Zahlen ist ein wichtiger Beweis für ihre Richtigkeit und es scheint kein Zweifel, daß der Wert 6.94 mit großer Sicherheit das wahre Atomgewicht dieses leichtesten der Metalle angibt unter der Annahme, daß Silber gleich 107.88 ist. Eine Änderung von 0.01 im Atomgewicht des Silbers verursacht eine entsprechende Änderung von nur 0.0006 in dem des Lithiums.

Die Ursachen für die von anderen Chemikern gefundenen höheren Atomgewichte sind nicht weit zu suchen. STAS gab an, daß sein Lithiumchlorid alkalisch war, wodurch natürlich das scheinbare Atomgewicht erhöht werden mußte, und es ist wahrscheinlich, daß durch andere Verunreinigungen ein weiterer Fehler in die Bestimmung hineingebracht wurde. Berücksichtigt man die Schwierigkeiten, die sich bei der vorliegenden Arbeit zeigten, so muß man sagen, daß seine Reinigungsmethode durchaus nicht zureichend war. In den Fällen, wo andere Chemiker fast den genauen Wert für Lithium gefunden haben, muß dies glückliche Resultat eher auf eine Kompensation von Fehlern zurückgeführt werden, als auf eine besonders hervorragende Arbeit.

Die Tatsache, daß die zwei Reihen von Resultaten im wesentlichen dasselbe Atomgewicht für Lithium lieferten, zeigt, daß sie sehr nahezu auch auf dasselbe Atomgewicht für Chlor (bezogen auf Silber) deuten, wie das in der Arbeit von RICHARDS und WELLS¹ gefundene. Der Mittelwert der vorliegenden Arbeit zeigt, daß ein

Teil reines Silber $\frac{0.392992}{0.295786} = 1.32864$ Teile Chlorid geben würde,

während RICHARDS und WELLS 1.32867 erhielten. Dies zeigt, daß das Silber bis auf einen Teil in 40000 rein gewesen sein muß; dieser Bruchteil ist etwa dem Experimentalfehler der Analyse gleich. Zwei der Versuche, nämlich 16 und 28, gaben genau den von RICHARDS und WELLS gefundenen Wert.

Eine andere Methode zur Vergleichung dieser Resultate besteht darin, daß man sie beide auf das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber reduziert. Wenn ein Teil Silberchlorid 0.295786 Teilen Lithiumchlorid und ein Teil Silber 1.32867 Teilen Silberchlorid entspricht, so muß ein Teil Silber 0.393002 Teilen Lithiumchlorid entsprechen. Dies weicht offenbar um einen Teil in 40000 von dem direkt gefundenen Resultat 0.392992 ab. Das Mittel dieser beiden

¹ RICHARDS und WELLS, Publ. Carnegie Inst. of Washington 28 (1905), 65.

Werte nämlich 0.392997 kann vielleicht als wahrer Wert des Verhältnisses betrachtet werden bis auf einen Teil in 80 000. Dieser Wert wird für die Berechnung bei dem folgenden Teile der Arbeit gewählt werden.

Zusammenfassung.

Zum Schlufs dieses ersten Teiles der Untersuchung mag die folgende kurze Aufzählung der Hauptergebnisse gegeben werden. Lithiumsalze wurden zuerst mit grofser Sorgfalt untersucht, um die geeignetste Substanz für die Untersuchung und die besten Methoden zur Reinigung aufzufinden. Die Fällung von Lithium als Fluorid und die Umwandlung dieses Niederschlages im Nitrat oder Perchlorat nebst vielen Krystallisationen der löslichen Salze ergab sich als sicherste Methode zur Entfernung von Verunreinigungen, besonders von Natrium. Das Perchlorat wurde durch Hitze zersetzt; das Nitrat wurde durch Ammoniumcarbonat gefällt, um es in Chlorid überzuführen. Je reiner die Materialien waren, um so niedriger war das beobachtete Atomgewicht von Lithium und die beiden reinsten Proben gaben innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler genau die gleichen Resultate. Im ganzen lieferten 46.56877 g Lithiumchlorid 154.0602 g Silberchlorid, woraus 6.940 als Atomgewicht des Lithiums folgt. Sodann fand sich, dafs 46.63197 g Lithiumchlorid genau 118.65894 g Silber fällten, woraus der Atomgewichtswert 6.939 folgt. Diese im wesentlichen identischen Resultate können als das wahre Atomgewicht des Lithiums betrachtet werden, wenn man Silber mit der internationalen Kommission gleich 107.88 setzt. Wenn jedem dieser Resultate das gleiche Gewicht gegeben wird, und wenn man annimmt, dafs 100 000 Teile Silber 132.867 Teilen Silberchlorid entsprechen, so wird die entsprechende Menge Lithiumchlorid 39.2997 Teile.

II. Teil. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Lithiumchlorid.

Vorläufige Versuche.

Die Gründe, die zur Auswahl von Lithiumchlorat für die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Sauerstoff und Silber geführt hatten, und die Vorteile, die diese Substanz bietet, sind bereits kurz in der Einleitung besprochen worden. Im I. Teil dieser Mitteilung¹ wurde die Bestimmung des Atomgewichtes von Lithium dargelegt, die ein wesentliches Glied in der Kette der Daten bildet.

¹ Siehe die vorhergehenden Seiten.

Nachdem man gefunden hatte, daß Lithiumperchlorat ohne Zersetzung schmelzbar ist, und daß man es auf diese Weise vollkommen entwässern und für die genaue Wägung vorbereiten kann, mußte ein Verfahren ausgearbeitet werden, um experimentell das Verhältnis von Perchlorat zu Chlorid zu finden, und hieraus das Verhältnis von Sauerstoff zu dem Chlorid und zum metallischen Silber.

Natürlich waren die ersten Versuche auf die quantitative Umwandlung von Perchlorat in Chlorid gerichtet. Das einfache Verglühen bot sich zuerst dar, wurde aber schnell verlassen, weil hierbei ein Chloridverlust eintritt, wenn nicht ungewöhnliche Vorsichtsmaßregeln getroffen werden. Der entwickelte Sauerstoff nimmt so außerordentlich kleine Teilchen des Salzes mit, daß sie eine Flamme in 15—20 Fufs Entfernung färben, wenn man die Operation in einer offenen Schale vornimmt. Die Zurückhaltung dieses Staubes würde einen so ausgedehnten Apparat erfordern, daß an eine genaue Wägung nicht mehr zu denken wäre.

Es wurde sodann ein Mittel zur Reduktion des Perchlorats gesucht, das diese Sauerstoffentwicklung verhindern konnte; aber das war vergeblich, denn wie KREIDER¹ gezeigt hat, ist Perchlorsäure im gebundenen Zustande eine der beständigsten Sauerstoffsäuren, die kaum von den stärksten Reduktionsmitteln angegriffen wird. Wasserstoff ist vollkommen ohne Einwirkung auf das geschmolzene Salz bei 300° und Chlorwasserstoff verdrängt nur sehr wenig von der Perchlorsäure. In wässrigen Lösungen liegen auch nicht viel günstigere Verhältnisse vor. Zwar werden Chlorate in Lösung leicht reduziert, Perchlorate aber sind unter denselben Bedingungen fast vollkommen unangreifbar durch die stärksten Reduktionsmittel, mit Ausnahme von Ferrohydroxyd und Titanosalzen, die in großem Überschufs und bei langem Kochen zu Chloriden reduzieren.² Dies Verfahren ist aber für eine genaue Arbeit ganz ungeeignet. Alle Versuche, Perchlorate in Chloride zu verwandeln, sind deswegen aufgegeben worden, und das umgekehrte Verfahren wurde in Betracht gezogen.

Der Dampf aus einer konstant siedenden Mischung von Perchlorsäure und Wasser, bisweilen auch unter Zusatz von weiterem Wasserdampf, wurde bei verschiedenen Temperaturen über Lithium-

¹ *Amer. Journ. Sc.* 50 (1895), 287; *Z. anorg. Chem.* 10, 277.

² SJOJLEMA, *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 127. — ROTHMUND, *Z. anorg. Chem.* 62 (1909), 108.

chlorid geleitet; obwohl aber einige Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben wurde, erfolgte die Umwandlung in Perchlorat nur teilweise. Schäumen und Kriechen fand statt mit dem unvermeidlichen Verlust an Material. Die wasserfreie Säure wurde nicht versucht, denn ihre Anwendung ist sehr ungeeignet oder sogar gefährlich; bei einer Prüfung der thermochemischen Beziehungen schien auch kein Grund für die Annahme vorhanden zu sein, daß sie wirksamer wäre, als das Hydrat, das einen höheren Siedepunkt hat. Deswegen nahmen wir Zuflucht zu einem Verfahren, das dem von RICHARDS und FORBES¹ bei der Synthese von Silbernitrat benutzten ähnlich war. Lithiumchlorid wurde in Wasser in einem Quarzkolben gelöst, ein geringer Überschuss von Perchlorsäure über die zur vollständigen Umwandlung des Salzes in Perchlorat erforderliche Menge zugesetzt, und die Lösung verdampft, indem ein Luftstrom durch den Kolben ging, und die Temperatur so reguliert wurde, daß kein Sieden eintrat. Die Chlorwasserstoffsäure war bald ausgetrieben, und durch allmähliche Steigerung der Temperatur konnte auch die überschüssige Perchlorsäure verflüchtigt werden, wobei reines geschmolzenes Lithiumperchlorat zurückblieb. Die Substanzen in dem Kolben wurden so allmählich aus einer Lösung des Chlorids in reines geschmolzenes Perchlorat verwandelt ohne Bildung einer einzigen Gas- oder Dampfblase. Deswegen kann dies Verfahren mit der größten Genauigkeit durchgeführt werden.

Weitere Versuche, die zur Aufklärung von Einzelheiten der Operation dienten, brachten den Beweis, daß reines neutrales Perchlorat, das durch Umkrystallisieren hergestellt ist, ohne Zersetzung bis auf 300° erhitzt werden kann. Andererseits enthielt das nach dem obigen Verfahren gebildete Salz immer eine Spur von Chlorid und Chlorat, was sich dadurch zeigte, daß beim Befeuchten mit Perchlorsäure Chloroxyde abgegeben wurden. Diese kleine Menge vermehrte sich jedoch nicht beim weiteren Erhitzen, woraus folgte, daß es sich bei der Verdampfung des Überschusses der Säure gebildet haben mußte. Diese Umstände legten den Gedanken nahe, daß die Verunreinigungen auf die Zersetzung der letzten Säurespuren zurückzuführen seien, die nur bei hohen Temperaturen abgegeben werden, und zwar in fast wasserfreier Form. Da die wasserfreie Säure sich leicht zersetzt, während das Dihydrat sehr stabil ist, schien es gerechtfertigt, anzunehmen, daß, wenn die letzten

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29 (1907), 808.

Spuren Säure bei möglichst niedriger Temperatur in einem mit Feuchtigkeit gesättigten Luftstrom (zur Verhinderung der Dissoziation des Dihydrats) entfernt würden, die Zersetzung verhindert werden könnte, und ein fast, wenn nicht vollständig chlorfreies Salz entstehen müßte. Dies erwies sich als zutreffend. Die Reinheit des erhaltenen Perchlorats hängt ab von der Sorgfalt, womit die überschüssige Säure ausgetrieben wird, bevor eine hohe Temperatur erreicht ist.

Die Umwandlung von Lithiumchlorid in Perchlorat.

Die Bestimmung des Verhältnisses von Lithiumchlorid zu Sauerstoff zerfiel demnach in die folgenden Operationen: Lithiumchlorid wird geschmolzen und in einem Schiffchen gewogen, wie in Teil I beschrieben ist; es wird sodann in einem geringen Überschuß von Perchlorsäure gelöst; Chlorwasserstoff und Perchlorsäure werden durch Dampf verdrängt; das geschmolzene Perchlorat wird bei 300° getrocknet und schließlic gewogen. Die Gewichtszunahme des Salzes rührt allein von Sauerstoff her und gibt sofort das Verhältnis $O_4:LiCl$. Aus dem bekannten Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber kann das Atomgewicht des letzteren Elementes berechnet werden.

Nachdem die allgemeine Methode dargelegt ist, müssen jetzt die Einzelheiten der Operationen, sowie die benutzten Apparate beschrieben werden. Die Darstellung von sehr reiner Perchlorsäure und von Lithiumchlorid ist bereits in Teil I besprochen.

Die Quarzkolben von 100 ccm Inhalt, die zur Ausführung der quantitativen Verdampfung dienten, waren besonders für diese Untersuchung von Heraeus hergestellt worden. Sie sind in den Figg. 3 und 4 im Querschnitt gezeichnet und sollen „Verdampfungskolben“ genannt werden.

Der Quarzstopfen war mit einem Schliff versehen, in welchem das gebogene Einleitungsrohr von Quarz paßte. Dies Rohr konnte entfernt und durch einen kleinen Quarzstopfen ersetzt werden, wenn es erforderlich war. Die Enden des Einleitungs- und Auslaßrohres waren in Glasröhren eingeschliffen (Fig. 3), die während der Verdampfung an ihrer Stelle saßen, nach Beendigung der Operation aber durch Glaskappen ersetzt wurden, die den Kolben wirksam verschlossen (Fig. 4). Eine Schlinge von Platindraht um den Hals des Kolbens diente zur Aufhängung an der Wage während der Wägung. Einer der Kolben diente als Gegengewicht. Sie wurden

in getrennten großen Exsiccatoren nach HEMPEL über festem Kaliumhydroxyd aufbewahrt, wo sie auf Körben von Platindraht lagen. Vor der Wägung wurde der leere Kolben immer auf 300° erhitzt, wobei kurze Zeit trockene Luft eingeleitet wurde, um absorbierte Feuchtigkeit zu entfernen, worauf man ihn im Exsiccator abkühlen liefs. Tatsächlich zeigte der Versuch, dafs man dasselbe Gewicht erhielt, wenn man den Kolben bei gewöhnlicher Temperatur mit getrockneter Luft füllte, aber zur Vorsicht wurde er immer erhitzt.

Fig. 3.

Fig. 4.

Platin schien, wie zu erwarten war, die Zersetzung von Chlorat in der Hitze zu beschleunigen, also mußte die Gegenwart dieses Metalles vermieden werden. Es war deswegen wünschenswert, das Lithiumchlorid, das die genau gewogene Substanz bei der Reaktion darstellte, in einem Quarzschiffchen zu schmelzen, das dann in dem Verdampfungskolben während der folgenden Umwandlung des Perchlorats gelassen werden konnte. Die mühsame Überführung seines Inhaltes würde so vermieden werden. Sorgfältige quantitative Versuche zeigten, dafs Lithiumchlorid in Quarz unter Chlorwasserstoffgas geschmolzen werden konnte, ohne das Schiffchen im geringsten anzugreifen; aber wenn nicht die Wände sehr stark waren, so zersprang es infolge der Kontraktion des geschmolzenen Salzes beim Abkühlen. Ein dickwandiges Schiffchen bedeutete ein

geringeres Fassungsvermögen für das geschmolzene Chlorid, und da man wünschte, eine möglichst große Menge zu benutzen, so nahm man von der Anwendung von Quarz Abstand. Ein Schiffchen von Platin-Iridium wurde besonders so hergestellt, daß es in den Kolben paßte und diente später zum Schmelzen des Lithiumchlorids. An einem Ende war ein kleiner Vorsprung mit einem Loch, durch den ein Platindraht ging, der zum Hineinbringen des Schiffchens in den Kolben diente.

Die Schmelzung und Wägung von Lithiumchlorid ist bereits im I. Teil dieser Mitteilung beschrieben worden, so daß nur darauf zu verweisen ist. Das Schiffchen mit dem geschmolzenen und sorgfältig gewogenen Chlorid wurde vorsichtig in den Hals des Verdampfungskolbens gebracht, indem man eben vorher einige Kubikzentimeter reinstes Wasser direkt aus dem Destillierapparat hatte einlaufen lassen. Der Kolben mit dem in seinem Hals aufgehängten Schiffchen wurde auf einen elektrischen Heizer gesetzt, mit einer großen Glasglocke bedeckt und über Nacht warm gehalten. Der Wasserdampf kondensierte sich auf dem Chlorid, löste es, und die Lösung floß in die Kugel des Kolbens hinein. Wenn die Zeit knapp war, so wurde das Schiffchen direkt in das Wasser hineingelassen, wo der Inhalt sich in einigen Minuten löste, aber dies Verfahren erforderte mehr Wasser als das andere. In jedem Fall wurde das vollständige Auswaschen folgendermaßen ausgeführt: An einer Waschflasche war ein Glasrohr angebracht, das in einer Capillare endigte, die an ihrem Ende scharf im rechten Winkel gebogen und so kurz nach der Biegung abgeschnitten war, daß der ganze Winkel nur wenig dicker war als der übrige Teil der Capillare und zwischen dem Schiffchen und den Wänden der Flasche hindurchgeführt werden konnte. Durch diesen feinen horizontalen Wasserstrahl konnte das Schiffchen auf allen Seiten und im Innern ausgewaschen werden. Da die Waschflasche von Jenaer Glas war und das Wasser darin nur wenige Minuten blieb, konnte auf diesem Wege kein Alkali eingeführt werden.

Das Schiffchen wurde dann herausgehoben und sorgfältig in einem Becher gewaschen, worauf man die Waschwässer im Nephelometer auf Chlorid prüfte. Die gefundene Menge betrug nie mehr als einige Hundertstel Milligramm. Diese Korrektur wurde, wenn merklich, am Gewicht des Lithiumchlorids angebracht.

Ein kleiner Überschuss der reinsten Perchlorsäure, die vollständig in Quarz kondensiert und gesammelt war, wurde nun hinzu-

gefügt. Der Inhalt der Verdampfungskolben wurde sodann sorgfältig gemischt und die Flasche auf einen Träger von Platindraht in den elektrischen Ofen gesetzt. Dieser Ofen war besonders für diesen Zweck hergestellt, indem man einen Becher von 3 l Inhalt mit Widerstandsdraht bewickelte, und ein Fenster anbrachte, durch das der Kolben beobachtet werden konnte. Stopfen und Einleitungsrohr setzte man in den Kolben ein, und verband das letztere durch einen Schliff mit dem Apparat für feuchte Luft. Das Auslaßrohr, das durch ein Loch in der Seite des Ofens hindurchging, stand mit einer Wasserpumpe in Verbindung zur Entfernung saurer Dämpfe. Der Ofen war mit einem Glasdeckel versehen, der geeignete Löcher zum Durchtritt des Thermometers und des Einlaßrohres trug.

Die von einer Wasserpumpe gelieferte Luft wurde gereinigt, indem sie nacheinander durch Türme mit Kaliumhydroxylösung und etwas Manganat und durch andere Türme mit einer 50%igen Lösung von Phosphorsäure, die mit etwas Permanganat versetzt war, hindurchging. So war die Luft von löslichen Verunreinigungen befreit.

Wenn man trockene Luft zu haben wünschte, ließ man den Strom weiter durch Röhren mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd und umsublimiertem Phosphorpentoxyd gehen. Wünschte man feuchte Luft zu benutzen, so ging sie durch eine elektrische geheizte Gaswaschflasche mit Wasser. Durch Drehen der richtigen Hähne konnte trockene oder feuchte Luft in den Verdampfungskolben gelassen werden. Um die Kondensation von Wasser in dem Rohr zu verhindern, war dieses mit Widerstandsdraht von der Flasche bis zur Verbindungsstelle mit dem Quarzkolben bewickelt, den man durch einen geeigneten Strom erhitze. Die Temperatur des Ofens mit der verdampfenden Perchloratlösung wurde an einem Thermometer abgelesen, dessen Kugel den Kolben in möglichster Nähe des geschmolzenen Salzes berührte.

Die Temperatur des Ofens wurde auf 130° gehalten, während trockene Luft durch den Kolben ging, bis ungefähr $\frac{2}{3}$ des Wassers verdampft waren; dann ließ man die Temperatur auf 150° steigen, bis der größte Teil der Salzsäure ausgetrieben war. In diesem Stadium ließ man feuchte Luft in den Kolben eintreten, worauf bald Perchlorsäure fortging. Nach mehreren Stunden bei 160° wurde nichts mehr abgegeben; bei 180° wurde noch eine Kleinigkeit ausgetrieben und von hier an steigerte man die Temperatur langsam auf 250°. Das Salz war dann neutral, aber noch nicht ganz wasserfrei. Um die letzten Spuren Wasser zu entfernen, wurde

es wenigstens 5 Stunden auf $280\text{--}300^{\circ}$ in trockener Luft erhitzt; weiteres Erhitzen bedingte keine Änderung des Gewichtes mehr. Die ganze Operation nahm gewöhnlich 3 Tage in Anspruch. Das Perchlorat liefs man im trockenen Luftstrom abkühlen, bis Krystalle zu erscheinen begannen. Sodann erwärmte man es auf den Schmelzpunkt (236°) und liefs sehr langsam abkühlen, so dafs zu heftiges Festwerden vermieden wurde. Es war ganz krystallinisch und durchsichtig. Die Glaskappen wurden dann auf die Röhren aufgesetzt und der Kolben schnell in den Exsiccator gebracht, der eine hinreichend lange Zeit neben der Wage in einem Raum von beinahe konstanter Temperatur stehen blieb. Die Möglichkeit, dafs festes Material, das gewogen werden sollte, mit dem entweichenden Gas und Dampf bei der Verdampfung fortgerissen wurde, ist gebührend berücksichtigt worden. Die bereits mit Silbernitrat ausgeführten Versuche machen es unwahrscheinlich, dafs dies der Fall war. Die Verdampfungsmethode scheint in der Tat quantitativ zu sein. Nichtsdestoweniger, obwohl kein mechanischer Verlust erkennbar ist, liegt die Möglichkeit vor, dafs Spuren von Lithiumperchlorat in Dampfform mit der entweichenden Perchlorsäure oder dem Wasser bei hoher Temperatur fortgeführt werden. Wenn dies auch nicht sehr wahrscheinlich war, so mufste die Möglichkeit doch geprüft werden, und dies fand in der Weise statt, dafs man der geschmolzenen und bereits gewogenen Substanz Perchlorsäure und Wasser zusetzte und dann das Eindampfen, Schmelzen und Wägen wiederholte. Die Deutung der Versuche ist etwas schwierig dadurch, dafs das wirkliche Gewicht von Perchlorat niemals mit vollkommener Genauigkeit festgestellt werden kann, bevor man weifs, welche Mengen Chlorid und Chlorat sich während der Schmelzung gebildet haben. Selten waren diese Verunreinigungen ganz abwesend. Nichtsdestoweniger ist die folgende Probe ziemlich zufriedenstellend.

Eine neutrale Lösung von fast 14 g reinem Lithiumperchlorat wurde nach verschiedenen vorläufigen Versuchen zur Auffindung der besten Temperaturverhältnisse für die Verdampfung mit wenigen Tropfen Perchlorsäure behandelt und die Säure bei 165° mehrere Stunden lang verdampft, bis die Masse fest wurde. Sodann steigerte man die Temperatur auf 200° und hielt sie hier so lange, bis die teilweise geschmolzene Masse wieder fest geworden war, worauf man auf 245° steigerte, und hier etwas weniger als 2 Stunden hielt; sodann erhöhte man die Temperatur noch einmal auf 280° , hielt sie in dieser Höhe 5 Stunden lang und liefs sie schliesslich 3 Stunden

weiter bei 300°. Nach Anbringung der Vakuumkorrektion fand sich, daß das Lithiumperchlorat 13.92425 wog. Es wurde dann noch 5 Stunden auf 300° erhitzt, wobei es 0.00025 g verlor. Dieser Verlust war auf eine Abgabe von Sauerstoff zurückzuführen, wie sich aus der Tatsache zeigte, daß bei Zusatz von verdünnter Perchlorsäure eine schwach gelbe Lösung entstand. Diese wurde wieder schnell bei 210° eingedampft. Man steigerte die Temperatur sodann langsam auf 240° und hielt sie hier, bis die überschüssige Säure ausgetrieben war, worauf man noch 3 Stunden auf 300° erhitze. Das Gewicht war nun 13.92419 oder nur 0.00006 geringer als das erste Gewicht. Da die Erhitzungsdauer nur kurz gewesen war, so wurde sie bei 300° um weitere 4 Stunden verlängert, worauf das Gewicht sich zu 13.92416 ergab, was im wesentlichen mit dem vorhergehenden übereinstimmt. Beim Auflösen in sehr verdünnter Perchlorsäure war keine Spur einer Gelbfärbung zu beobachten, woraus hervorging, daß die Substanz diesmal sich nicht stark zersetzt hatte. Um aber die Angelegenheit nochmals der Prüfung zu unterziehen, wurde das geschmolzene Salz wieder in verdünnter Perchlorsäure gelöst.

Wasser und Perchlorsäure vertrieb man wie vorher und das verbleibende Salz trocknete man $3\frac{1}{2}$ Stunden bei 300°. Diesmal hatte das Gewicht sich wieder nur um $\frac{1}{30}$ mg verändert, nämlich auf 13.92413 g. Beim Auflösen in verdünnter Säure konnte keine Spur einer Gelbfärbung wahrgenommen werden. So stieg der gesamte Verlust bei zwei Verdampfungen nur auf 0.00012 g oder im Mittel auf ungefähr $\frac{1}{20}$ mg für jede Verdampfung. Dieser kleine Verlust kann vernachlässigt werden, da er nur ein Teil auf 200 000 Teile vom Gewicht des fraglichen Materiales ausmacht und selbst dies kann vielleicht durch nichts anderes verursacht sein, als durch einen etwas größeren Sauerstoffverlust vor der letzten Wägung als vor der ersten. Ein Zufall verhinderte die Bestimmung der Chloridmenge in der letzten Probe. Bei den sorgfältig zu Ende geführten Bestimmungen aus der Endtabelle wechselte der Sauerstoffverlust von 0.00009 g bis 0.00078 g oder im Mittel betrug er etwa 0.0004 g. Dies ist beträchtlich mehr als die Abweichung zwischen den oben gegebenen Gewichten und deswegen ist klar, daß die oben festgestellte Übereinstimmung so gut wie nur möglich ist; sie zeigt, daß keine merkliche Materialmenge bei der Verdampfung mit dem Strom von Dampf und Luft fortgeführt wird.

Die Wägung von Lithiumperchlorat.

Während vollkommen neutrales Lithiumperchlorat an Luft von gewöhnlicher Feuchtigkeit nicht im geringsten zerfließlich ist, erlangt es diese Eigenschaft durch die Gegenwart einer sehr geringen Säuremenge. Nach mehrtägigem Stehen an der Luft ist das reine Salz noch offenbar trocken. Nichtsdestoweniger wurde größte Sorgfalt darauf verwandt, den Inhalt der Verdampfungsflaschen nicht der Luft auszusetzen. Die eingeschliffenen Stopfen des Kolbens wurden immer verschlossen gehalten, und obwohl sie nicht so dicht waren, wie die auf den Wägefläschchen für Lithiumchlorid, so waren sie doch offenbar für diesen Zweck ausreichend.

Um das scheinbare Gewicht des Lithiumperchlorats auf das Vakuum reduzieren zu können, bestimmte man die Dichte aus dem Gewicht des durch eine bekannte Salzmenge verdrängten Toluols. Das Toluol war über Natrium getrocknet und dann destilliert worden. Seine Dichte bei 25° bezogen auf Wasser von 4° ergab sich zu 0.8617. Reines Lithiumperchlorat wurde in einem Quarztiegel in einem Strom trockener Luft geschmolzen, in grobe Stücke zerbrochen und in ein OSTWALDSches Pyknometer gebracht, das für die Aufnahme von festen Stoffen eingerichtet war. Große Sorgfalt wurde darauf verwandt, alle Luftblasen zu entfernen, indem man in einem Vakuum schüttelte. Die folgende Tabelle enthält die Resultate.

Tabelle 5.
Dichte von Lithiumperchlorat.

Gew. von LiClO_4 im Vakuum, g	Gewicht des verdrängten Toluols	Dichte von LiClO_4 , 25°/4°
5.2866	1.8757	2.4285
5.2866	1.8760	2.4283

Der mittlere Wert ist 2.428 und nimmt man die Dichte der Gewichte zu 8.3 an, so war eine Korrektion von 0.0003501 g für jedes scheinbare Gramm Lithiumperchlorat zu addieren.

Die Wägung des Verdampfungskolbens mit seinem Gegengewicht hat ziemlich viel Schwierigkeiten verursacht. Während der ersten Minuten auf der Wage verlor der Kolben etwas an Gewicht und zwar häufig bis 0.20 mg; aber schließlich wurde das Gewicht konstant. Da beide Flaschen dies Verhalten zeigten, so war es nicht gefährlich, da nur relative Konstanz gegeneinander erforder-

lich war. Nachdem man gewartet hatte, bis Konstanz erreicht war, blieb das Gewicht des Kolbens, das man erhielt, wenn man ihn das zweite Mal auf die Wage brachte, gewöhnlich innerhalb weniger Hundertstel eines Milligrammes mit dem ersten übereinstimmend. Die anfängliche Unregelmäßigkeit mag vielleicht auf absorbierte Feuchtigkeit zurückzuführen sein, war aber wahrscheinlicher durch geringe Temperaturveränderungen bedingt; denn bei einem so großen Gefäß konnte bereits ein halber Grad diesen Unterschied hervorrufen. Deswegen sollte die Temperatur des Wagegehäuses und der Kolben nicht merklich während der Wägungen sich ändern. Je näher diese Bedingung realisiert war, um so genauer war das Resultat. Eine große Glasscheibe wurde zwischen den Beobachter und die Wage gestellt, um zu verhindern, daß die Körperwärme diese erreichte.

Verunreinigungen im geschmolzenen Perchlorat.

Es konnten nur vier Verunreinigungen in dem Salz vorhanden sein, vorausgesetzt, daß das Lithiumchlorid, die Perchlorsäure und das Wasser rein waren, und daß die Gefäße nicht angegriffen wurden; diese Verunreinigungen waren Chlorid, Chlorat, Hydroxyd und Wasser. Die Prüfungen auf diese Stoffe werden der Reihe nach besprochen werden.

Nach der Wägung des Kolbens wurde der Inhalt in 0.1 l Wasser gelöst und das in 25 Millilitern enthaltene Chlorid im Nephelometer bestimmt. Die Menge war immer gering, gewöhnlich kleiner als 0.002% und die entsprechende Korrektion betrug im Mittel ungefähr 0.4 mg auf 14.3 g Perchlorat. Die folgende Tabelle enthält eine Aufstellung der bei allen Endversuchen gefundenen Chloridmengen und eine Korrektion, die an dem Endgewicht des Lithiumchlorats, welches diese Verunreinigungen enthielt, angebracht wurde, um den Sauerstoffverlust zu berücksichtigen. Offenbar müssen für je 0.425 mg gefundenes Lithiumchlorid 0.64 mg Sauerstoff verloren sein, da diese Mengen im Verhältnis der Verbindungsgewichte stehen. Bei der letzten Bestimmung, wo über 22 g Perchlorat in Anwendung kamen, war die Korrektion so gering, daß sie praktisch vernachlässigt werden konnte und nur in ein oder zwei Fällen, wo die Erhitzung wahrscheinlich etwas zu schnell stattgefunden hatte, stieg die gesamte Korrektion auf eine nicht zu vernachlässigende Größe.

Spuren von Chlorat waren immer wahrscheinlich neben dem Chlorid vorhanden, und da die Menge sehr gering war, so bestimmte

man sie am besten nach Reduktion mit einer reinen Schwefeldioxydlösung im Nephelometer. Dies gab das Gesamtchlorid, während die Chloratmenge erhalten wurde, durch Abziehen der vorher als Chlorid gefundenen Menge. Die Korrektur für Chlorat war gewöhnlich ganz zu vernachlässigen; wir bestimmten sie in 4 Fällen bei den Analysen 1, 2, 7, 11. Nur in dem letzten Falle, wo die gefundene Lithiumchloridmenge ungewöhnlich groß war, betrug die notwendige Korrektur $\frac{1}{20}$ mg; gewöhnlich war sie geringer als $\frac{1}{30}$. In der Regel wuchs mit zunehmender Chloridmenge auch die Menge des Chlorats, obwohl die Proportionalität nicht genau war. Weil $\frac{1}{20}$ mg nur ein Teil im 300000 vom Gewicht des Perchlorats bei Versuch 11 betrug, und die vorhandene Menge über diesen Bruchteil in keinem der anderen Fälle hinausging, könnte die Korrektur ohne merklichen Fehler vernachlässigt werden.

Tabelle 6.

Nr. des Versuches	Gew. des gefundenen LiCl in mg	Korrektur am Gewicht von LiClO ₄ in mg
7	0.13	+0.20
8	0.50	+0.75
9	0.16	+0.24
10	0.21	+0.32
11	0.52	+0.78
12	0.06	+0.09

Die Bildung von Alkali wurde niemals beobachtet, da die Lösung von Perchlorat immer vollkommen neutral gegen Indikatoren war. Selbst wenn das Salz vollkommen in Chlorid zersetzt ist, bildet sich nur wenig Oxyd oder Hydroxyd und bei den hier erhaltenen Proben, wo nur überhaupt spurenweise Zersetzung auftrat, muß die Alkalimenge außerordentlich klein gewesen sein.

Obwohl es wahrscheinlich erschien, daß das unter diesen Bedingungen getrocknete Salz vollkommen wasserfrei war, könnte dieser Schluß nur durch vollständige Zersetzung bewiesen werden, wie in der entsprechenden Arbeit von RICHARDS und FORBES über Silbernitrat. Mangel an Zeit hat bisher die Ausführung dieser letzten Prüfung verhindert, aber ein Vergleich unserer Untersuchung mit den Resultaten dieser Autoren zeigt, daß die Wassermenge sehr klein gewesen sein muß, wenn überhaupt etwas vorhanden war. Sie fanden sicher nicht über 0.001% in dem bei 210° eine Stunde lang ge-

trockneten Silbernitrat, während das Lithiumperchlorat 4—5 Stunden bei 300° in vollkommen trockener Luft erhitzt worden war. Die Korrektur für 0.001% Wasser im Perchlorat würde das Atomgewicht des Silbers nur um 0.002 erhöhen.

Wertvolle Belehrung über die wahrscheinliche Abwesenheit von Wasser in dem Salze, die die angeführten Analogieschlüsse stützen konnte, wurde tatsächlich in vier Fällen erhalten. Im Verlauf der Analyse 8 wurde das Lithiumperchlorat zuerst 4 Stunden bei 280° erhitzt. Eine weitere dreistündige Erhitzung auf dieselbe Temperatur bedingte einen weiteren Verlust von nur 0.19 mg oder 0.002% . Dieser Verlust, der viel geringer ist als die Sauerstoffabgabe der Substanz mag vollständig auf beginnende Zersetzung zurückzuführen sein. In jedem Falle kann man auch unter der Annahme, daß der Verlust auf Wasser zurückzuführen ist, wohl mit Recht schließen, daß bei weiterem Erhitzen kaum mehr als noch 0.1 mg ausgetrieben werden könnte. Dieser Schluß wird später bestätigt werden. Beim neunten Versuch wurde die Substanz 6 Stunden auf 252° in trockener Luft erhitzt, eine Temperatur, bei der das Wasser ohne Zweifel viel weniger schnell entfernt wird. Zweieinhalbstündiges weiteres Erhitzen bei einer um 30° höheren Temperatur verursachte noch eine Gewichtsabnahme von $0,2$ mg und bei weiterem dreistündigen Erhitzen auf dieselbe Temperatur fand nur noch ein Verlust von etwas mehr als $0,1$ mg statt. So wurden nur 0.003% vom Gewicht des bei 252° getrockneten Salzes bei längerem Erhitzen auf 285° verloren. Selbst dieser Verlust kann hauptsächlich auf Sauerstoff zurückzuführen sein, von dem 0.24 mg fehlten, da 0.16 mg Lithiumchlorid vorhanden waren.

Bei Versuch 11 und 12 wurden höhere Temperaturen gebraucht. Nach $4\frac{1}{2}$ stündigem Trocknen bei 290 — 300° wog das Lithiumchlorid bei diesem Versuch 17.84843 g und nach weiterem dreistündigen Trocknen in reiner trockener Luft bei 300° wog es 17.84842 , was einem Verlust von nur $0,01$ mg entspricht. Es schien unwahrscheinlich, daß weiteres Erhitzen bei dieser Temperatur noch einen Gewichtsverlust verursachen würde. Der letzte Versuch Nr. 12 war der bündigste. Das zuerst 5 Stunden lang bei 280° getrocknete Salz wog 22.58271 g. Nach dreistündigem Erhitzen auf 280° , dreistündigem Erhitzen auf 300° und weiterem Erhitzen auf 310° für wenige Minuten wog die Probe 22.58275 g, was einer kleinen Zunahme entspricht, die aber nicht über einen möglichen Wägefehler hinausgeht. Weiteres ein-stündiges Erhitzen auf 300° verursachte eine entgegengesetzte Än-

derung von nur $\frac{1}{30}$ mg in diesem Salz. Das als richtig angenommene Gewicht war 22.58273, und man kann kaum glauben, daß diese Substanz noch eine merkliche Menge Wasser enthielt. Diese Wägungen zeigten nicht nur die wahrscheinliche Abwesenheit von Wasser, sondern auch die auffällige Stabilität des Salzes.

Die vier Verunreinigungen, die möglicherweise aus den benutzten reinen Materialien stammen können, sind nunmehr im einzelnen besprochen. Es bleibt noch übrig, die Verunreinigungen zu betrachten, die aus den benutzten Gefäßen und aus den mit den geschmolzenen Materialien in Berührung stehenden Gasen aufgenommen sein können.

Das Lithiumchlorid, das den Ausgangspunkt der Bestimmung bildete, wurde in einem Platinschiffchen geschmolzen. Bei den meisten Versuchen wog man dieses vor und nach dem Schmelzen und fand gewöhnlich nur einen kleinen Verlust. Dieser betrug z. B. bei Versuch 7 0.02 mg, bei Versuch 8 0.05 mg und bei Versuch 9 und 10 zusammen nur 0.01 mg. Es war also bei 4 Versuchen, bei denen über 18 g Lithiumchlorid geschmolzen waren, der gesamte Gewichtsverlust nur 0.08 mg oder 0.0004% vom Gewicht des Lithiumchlorids. Andererseits verlor beim letzten Versuch Nr. 12, der im übrigen der beste von allen war, das Schiffchen viel mehr an Gewicht, weil in diesem Falle ein neues Schiffchen benutzt worden war, um die ungewöhnlich große Materialmenge zu verarbeiten. Die Abnahme betrug hier 0.3 mg. Man hatte allen Grund, zu glauben, weil in den anderen Fällen das Platin nicht angegriffen war, daß dieser ungewöhnlich hohe Verlust, der 0.003% vom Lithiumchlorid betrug, wenigstens z. T. darauf zurückzuführen war, daß sich Eisen aus dem Schiffchen während des Schmelzens bei hoher Temperatur in Chlorwasserstoff verflüchtigt hatte. Das Schiffchen war allerdings vorher durch Behandlung mit Ammoniumchlorid bei hoher Temperatur gereinigt worden, aber offenbar war diese Reinigung unvollständig gewesen. Das mittlere Gewicht des Schiffchens wurde als das richtige angenommen. Selbst der größte Fehler, der aus dieser Wahl entstehen konnte, belief sich nur auf 1 Teil in 60000 Teilen vom Gewicht des Lithiumchlorids, eine Größe, die oft die Grenze der Genauigkeit bei Experimentaluntersuchungen dieser Art darzustellen scheint. Im ganzen ergibt sich, daß die Schiffchen nicht so stark angegriffen wurden, daß ein konstanter wesentlicher Fehler dadurch in diese Versuchsreihe hineinkommen konnte.

Betrachtet man nun die Quarzkolben, also die einzigen anderen Gefäße, die bei diesen Versuchen zur Verwendung kamen, so war leicht zu zeigen, daß sie bei den Versuchen nicht merklich angegriffen wurden. In 3 Fällen, wo kein Nachschleifen der Schläffe oder Änderungen im Taragewicht notwendig waren, fand man nacheinander die folgenden Taragewichte der Verdampfungskolben: Versuch 8: 0.00106, Versuch 9: 0.00103, Versuch 10: 0.00104. Dies beweist praktisch, daß die Kolben durch das saure Lithiumchlorat bei 300° nicht merklich angegriffen waren. Es ist natürlich möglich, daß die Kolben aus der geschmolzenen Masse eine Lithiummenge aufnahmen, die der gelösten Kieselsäure äquivalent ist. Aber dies ist unwahrscheinlich, da die Kolben heute, nach allen Bestimmungen, ebenso klar und durchsichtig erscheinen, wie vor der Benutzung.

Weder Natriumchlorid, noch Silberchlorid, noch Silbernitrat nehmen nach früheren Untersuchungen¹ merkliche Mengen von Sauerstoff oder Stickstoff oder Argon auf, und da Luft und Stickstoff, die bei diesen Versuchen über Lithiumchlorid und Lithiumperchlorat geleitet wurden, von anderen Gasen frei waren, so darf man schließen, daß auch diese Salze kein gelöstes Gas enthalten. Die Abwesenheit von Chlorwasserstoff in dem Lithiumchlorid, das in diesem Gas geschmolzen und sodann in geschmolzenem Zustande noch im reinen Stickstoff erhitzt war, wurde durch vollständige Neutralität des gelösten Produktes bewiesen.

Aus diesen Überlegungen geht hervor, daß Lithiumchlorid und Lithiumperchlorat bei diesen Versuchen in einem solchen Grade der Reinheit erhalten wurden, wie bei dem gegenwärtigen Stand von Arbeiten dieser Art möglich ist, und daß deswegen die auf die quantitativen Resultate basierten Schlüsse keinen anderen nachstehen.

Es folgt hier eine Tabelle der 4 vorläufigen Versuche, die mit zufriedenstellendem Erfolg zu Ende geführt wurden. Der dritte und sechste Versuch der vorläufigen Reihe waren durch bekannte Experimentalfehler, die auf mangelnde Erfahrung über die Operationen beruhten, entstellt. Für diese Resultate kann man keine große Genauigkeit beanspruchen; aber sie zeigen doch, daß das Verfahren mit Genauigkeit durchgeführt werden kann, und sie lieferten wertvolle Übung, die zur Ausführung der sechs folgenden

¹ RICHARDS u. WELLS, Publ. Carnegie Inst. Washington 28 (1905), 55. 60.
— RICHARDS und FORBES, Ebend. 69 (1907), 55.

Endversuche notwendig war. Das bei diesen vorläufigen Versuchen benutzte Lithiumchlorid war nicht völlig rein. Es war von derselben Qualität wie das bei den vorläufigen Versuchen der anderen Reihen benutzte. Bei der Berechnung der beiden letzten Spalten der untenstehenden Tabelle wurden für das Verhältnis $\text{LiCl}:\text{Ag}$ die Werte gewählt, die den dazu gehörigen Proben des jeweilig benutzten etwas unreinen Lithiumchlorids entsprachen, nämlich 0.39298 für die Versuche 1 und 2 und 0.39304 für die Versuche 4 und 5. Hierdurch wurde ein großer Teil der Fehler, die auf die Verunreinigungen des Lithiumchlorids zurückzuführen sind, ausgeschaltet.

Tabelle 7.

Verhältnis von Sauerstoff zu Silber $\text{O}_4:\text{Ag}$.

Vorläufige Reihe.

Nr. des Versuches	Probe des Salzes	Gew. des ge- schmolz. LiCl im Vakuum	Gew. des ge- schmolzenen LiClO_4 im Vakuum	$\frac{4\text{O}}{\text{LiCl}}$	$\frac{4\text{O}}{\text{Ag}}$	Atom- gewicht von Ag
1	O	4.24171	10.64596	1.50983	0.59333	107.87
2	O	5.09073	12.77683	1.50982	0.59333	107.87
3	D	4.03587	10.12750	1.50957	0.59324	107.88
4	D	5.19638	13.04021	1.70948	0.59329	107.87
				1.50962	0.59330	107.872

Diese vorläufigen Versuche führen also zu einem Atomgewicht des Silbers, das nicht weit entfernt ist von 107.872. Es ist von Interesse, festzustellen, daß bei Anwendung von Stas' Wert für die Beziehung von Lithiumchlorid zu Silber bei der Berechnung dieser Resultate das Atomgewicht des Silbers 107.70 erhalten würde. Diese Zahl ist im Hinblick auf die auf anderem Wege erhaltenen Resultate ganz unmöglich und hebt den schweren Fehler, der ohne Zweifel in Stas' Arbeit über Lithiumchlorid enthalten ist, nachdrücklich hervor.

Nachdem uns diese vorläufigen Versuche eine ausreichende Vorbereitung für die Ausführung einer genauen Versuchsreihe verschafft hatten, wurden 6 Synthesen ausgeführt, die zu den folgenden Resultaten führten. Das bei diesen Bestimmungen benutzte Lithiumchlorid war das Präparat C, das schon bei der früheren Untersuchung zum Vergleich mit Silber Verwendung gefunden hatte. Der Vorteil, das gleiche Material bei 2 Versuchsreihen zu ver-

wenden, ist bereits betont worden. Es wurden alle Vorsichtsmafsregeln eingehalten, und wenn wir auch fühlen, dafs wir mit der bei diesen Versuchen erworbenen Erfahrung eine noch übereinstimmendere Reihe ausführen könnten, besonders wenn etwas gröfsere Materialmengen zur Verwendung kämen, so ist doch klar, dafs dieser Grad von Genauigkeit nicht leicht übertroffen werden kann.

Die folgende Tabelle erklärt sich selbst. Das angegebene Gewicht von Lithiumperchlorat erhielt man in jedem Falle, indem man zu dem auf das Vakuum korrigierten tatsächlichen Gewichte die Korrekturen für Chlorid, die in der letzten Spalte der Tabelle S. 280 gegeben sind, sowie die verschwindend kleinen Korrekturen für Chlorat, die nachher mitgeteilt werden, addierte. Bei Berechnung der Werte in der letzten und vorletzten Spalte ist das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber zu 0.392997:1, das am Schluss von Teil I festgestellt ist, verwendet. Kein Versuch wurde verworfen.

Tabelle 8.
Verhältnis von Sauerstoff zu Silber $O_4:Ag$.
Endreihe.

Nr. des Versuches	Gew. des geschmolz. $LiCl$ im Vakuum	Korr. Gew. des geschmolzenen $LiClO_4$ im Vakuum	$\frac{4O}{LiCl}$	$\frac{4O}{Ag}$	Atomgewicht von Ag
7	5.09744	12.79265	1.50962	0.593276	107.876
8	4.20534	10.55416	1.50970	0.593307	107.870
9	4.54205	11.39912	1.50769	0.593302	107.871
10	4.45070	11.17008	1.50974	0.593323	107.867
11	7.11167	17.84842	1.50974	0.593323	107.867
12	8.99846	22.58273	1.50962	0.593276	107.876
Summa: 34.40566		86.34716 Mittel	1.50968	0.593301	107.871

Nach dieser Reihe von Zahlen ist das Atomgewicht von Silber 107.871, wenn Sauerstoff gleich 16.000 gesetzt und das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber gleich 0.392997:1 angenommen wird. Eine Änderung von 4 Einheiten in der sechsten Dezimalstelle dieses letzten Verhältnisses würde eine Änderung von nur 0.001 im Atomgewicht des Silbers bedingen. Es scheint kein Zweifel darüber möglich zu sein, dafs das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silber keinen gröfseren Fehler aufweist als diesen und dafs demnach das aus diesen Resultaten abgeleitete Atomgewicht des Silbers frei ist

von dem Fehler, der durch die im I. Teil der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Versuche bedingt würde. Der wahrscheinliche Fehler im Endresultat 107.871, berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate ist 0.003. Die einzige Möglichkeit einer ernsthaften Unsicherheit scheint in dem Zurückbleiben von Wasser im geschmolzenen Lithiumperchlorat zu liegen. Hierdurch würde offenbar das Atomgewicht des Silbers niedriger erscheinen als es ist. Demnach sind wir geneigt, zu glauben, daß der Wert 107.871 die untere Grenze darstellt. Die letzte mit der größten Materialmenge ausgeführte Analyse, bei der auch die geringste Zersetzung auftrat, war wahrscheinlich die beste Bestimmung von allen, und es ist bemerkenswert, daß in diesem Fall der Wert etwas höher liegt als das Mittel. Für Silber = 107.871 wird Lithium 6.939 und für Silber = 107.88 erhält man im wesentlichen denselben Wert. Chlor wird durch diesen Unterschied beim Silber etwas mehr beeinflusst, indem es von 35.457 auf 35.454 sinkt.

Weitere Bestimmungen, wie die zuletzt angeführten, und andere Versuche, bei denen die Gegenwart von Wasser in der gewogenen Substanz festgestellt wird, wie es RICHARDS und FORBES beim Silbernitrat getan haben, sind notwendig, um die dritte Dezimale im Atomgewicht von Silber und Chlor mit Sicherheit feststellen zu können, aber die vorliegende Untersuchung scheint ohne Frage zu zeigen, daß die von STAS für Silber und Lithium vorgeschlagenen Atomgewichte viel zu hoch waren, und daß die von vielen Chemikern neuerdings ausgesprochene Ansicht, das Atomgewicht des Silbers läge nicht weit von 107.88, durchaus gerechtfertigt ist.

Es ist wichtig, festzustellen, daß diese Untersuchung, zusammen mit der von RICHARDS und WELLS ausgeführten, für Chlor, Lithium und Silber — bezogen auf Sauerstoff — Resultate liefert, die von allen anderen Untersuchungen unabhängig sind. Daß diese Werte so eng mit anderen auf ganz verschiedenen Wegen erhaltenen Zahlen übereinstimmen, gibt angenehme Gewißheit über den Genauigkeitsgrad, der jetzt erreichbar ist.

Zusammenfassung.

Diese Untersuchung bestand in einem sorgfältigen Studium von drei Verhältnissen, nämlich Lithiumchlorid zu Silberchlorid, Lithiumchlorid zu Silber und Lithiumchlorid zu Lithiumperchlorat. Aus den beiden letzten Verhältnissen wurde $O_4 : Ag$ berechnet, und man erhielt auf diesem ganz neuen Wege Werte für die Atomgewichte

von Silber, Lithium und Chlor. Im Verlaufe dieser Arbeit wurden neue Verfahren zur Reinigung von Lithiumsalzen vorgeschlagen, die besser sind als irgend welche früher bekannten. Lithiumchlorid wurde so geschmolzen, daß es gegen die empfindlichsten Indicatoren vollkommen neutral war. Es wurde durchaus wasserfrei gewogen. Auch die Darstellung der Perchlorsäure ist einer strengen Prüfung unterworfen worden, und dieser Stoff konnte in ungewöhnlicher Reinheit dargestellt werden. Die Schärfe des Endpunktes bei der zur Bestimmung des Verhältnisses von Silber und Chlor verwendeten Methode liefs sich sehr verbessern durch Abkühlen der Lösung auf 0° , wobei die Löslichkeit des Silberchlorids vermindert wird. Im übrigen wurden bei der Bestimmung von Chlor die in früheren Untersuchungen aus dem Harvardlaboratorium ausgearbeiteten Methoden angewendet. Ein neues genaues Verfahren zur Umwandlung von Lithiumchlorid in Lithiumperchlorat konnte vorgeschlagen und sorgfältig auf seine Fehlerquellen geprüft werden. 45.56877 g Lithiumchlorid gaben bei 7 Versuchen 154.0602 g Silberchlorid bei vollständiger Fällung. Bei einer anderen Reihe von 7 Versuchen, die von diesen zum Teil unabhängig waren, fand man, daß 46.63197 g Lithiumchlorid zur vollständigen Fällung 118.65894 g Silber erforderten. In einer weiteren, vollkommen unabhängigen Reihe von 6 Versuchen, bei der ein ähnliches Lithiumpräparat zur Verwendung kam, lieferten 34.40566 g von diesem Stoff 86.34716 g Lithiumperchlorat. Als Endresultat aller dieser Versuche ergibt sich, bezogen auf Sauerstoff gleich 16.000, das Atomgewicht von Lithium zu 6.939 und das Atomgewicht von Silber zu 107.871.

Cambridge, Mass., U. S. A., Chemical Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 1910.